

13. Сернокислое железо закисное восстанавливает хлористый палладий, но лишь при длительном кипячении.

14. Сернистый водород тотчас же осаждает палладий в виде сернистого палладия. Из всех платиновых металлов палладий легче всего и наиболее полно осаждается сероводородом, что особенно важно для анализа.

15. Сернистый аммоний дает черный осадок сернистого палладия.

16. В расплавленном кислом сернокислом калии палладий растворяется так же, как и родий, при чем в горячем состоянии образуется красная, а при охлаждении — желтая масса.

Платина.

Реакции платины являются наиболее точно установленными, однако, несмотря на это, я имею еще кое-что добавить, что не лишено значения для характеристики этого металла.

Действие щелочей. а) *Едкое кали*. В концентрированных растворах хлорной платины едкое кали образует желтый осадок хлороплатината калия, который в избытке реактива, в особенности при нагревании, хотя и трудно, но растворим. При длительном кипячении осаждается некоторое количество желто-коричневого, содержащего калий гидрата окиси платины. Если к платиновому раствору, содержащему едкое кали, прибавить несколько капель спирта, то жидкость не изменяется ни при обыкновенной температуре, ни при кипячении, и лишь при продолжительном стоянии, после кипячения, выпадает очень небольшое количество восстановленной платины. Это отношение очень характерно, так как все прочие платиновые металлы при этих условиях осаждаются, если их нагревать.

б) *Аммиак*. Действие аммиака на хлорную платину еще не достаточно выяснено, несмотря на то, что этим вопросом занимался ряд химиков, Фишер, Кане, Лоран и Жерар. Если к концентрированному раствору хлорной платины прибавить небольшое количество аммиака, то выпадает хлороплатинат аммония, растворимый в избытке реактива. Если же сразу прибавить много аммиака, то никакого осадка не образуется, и желтая жидкость при продолжительном нагревании, если взято очень много аммиака, становится бесцветной. В этой жидкости на-

ходится платиновое основание, вероятно, $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ¹⁾, которое, однако, оттуда в чистом состоянии выделено не было. Дело в том, что эта жидкость дает белые кристаллические осадки с большинством кислот, как-то: с HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ и даже с углекислотою, если ее долгое время пропускать через жидкость. Эти осадки анализировались мною с результатом, который очень близко совпадал с составом солей, полученных Раевским, и который показал, что они, таким образом, являются соединениями хлороаммиаката платины $\text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3$ ²⁾ с солями платину содержащего основания $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ³⁾, — соединениями, в которых последняя соль преобладает, то-есть превышает на несколько эквивалентов один эквивалент первой соли. Может быть в будущем мне удастся таким способом получить чистое основание и его соли. Существование такого основания уже доказано Жераром другим способом⁴⁾. Если к платиновому раствору, обесцвеченному аммиаком, прибавить соляной кислоты, то выпадает белый кристаллический осадок, который представляет собою хлороаммиакат платины, вероятно, такой формулы: $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$, или же он является хлористым соединением основания $\text{Pt}2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ ⁵⁾. Из этих отношений видно, что хлорная платина по отношению к аммиаку обладает большим сходством с хлористым палладием, хлористым родием и треххлористым иридием.

2. Бура и фосфорнокислый натрий не осаждают платиновый раствор даже при кипячении.

3. Азотнокислое серебро дает светложелтый осадок, причем из раствора выпадает вся платина.

4. Азотнокислая закисная ртуть дает кирпично-красный осадок.

5. Уксуснокислый свинец не дает ни цветной реакции, ни осадка.

6. Иодистый калий сразу же окрашивает платиновый раствор в темный пурпурово-красный цвет; позднее выпадает черная иодистая платина, особенно быстро при нагревании.

1) $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2](\text{OH})_2$. (Примеч. переводчика).

2) $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. (Примеч. переводчика).

3) $[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2](\text{OH})_2$. (Примеч. переводчика).

4) Такое основание встречается также и в солях Гро.

5) Если применять современный способ писания химических формул, то последние два соединения должны обладать одинаковой формулой: $[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$. (Примеч. переводчика).

7. Железисто- и железосинеродистый калий реагируют как едкое кали, причем они осаждают хлороплатинат калия. Если эти растворы нагреть, то первый реагент образует темную хромово-зеленую жидкость, последний — грязно-коричнево-зеленую.

8. Роданистый калий окрашивает платиновый раствор лишь немного темнее, причем образуется роданистая платина, которая легко растворима.

9. Цианистая ртуть не действует на хлорную платину.

10. Муравьинокислый натрий очень легко восстанавливает платиновый раствор при кипячении.

11. Сернокислое железо закисное при продолжительном кипячении нацело восстанавливает хлорную платину.

12. Дубильная кислота не действует ни при обычной температуре, ни при кипячении.

13. Сероводородная вода сначала не производит изменения, затем жидкость становится коричнево-красной от цвета образующейся хлористой платины (однако, никакого осадка хлорида при этом не образуется), затем — темнокоричневой и, наконец, выпадает коричнево-черная сернистая платина, в то время как неразложенная хлорная платина (не хлористая) остается в растворе. При нагревании сразу выпадает черно-коричневая сернистая платина.

14. Сернистый аммоний сразу образует коричнево-красный осадок сернистой платины, который хотя и растворим в избытке реагента, но с большим трудом.

После этого специального разбора реакций хлористых соединений платиновых металлов я позволю себе еще кое-что добавить об общих отношениях этих металлов.

Что касается растворимости платиновых металлов в кислотах, то палладий стоит впереди всех, а именно, он растворяется, хотя и трудно, в концентрированной азотной кислоте, но зато чрезвычайно легко в царской водке. За ним следует в этом отношении платина, которая нацело, хотя и с трудом, растворяется в царской водке. Прочие металлы в компактном состоянии нерастворимы; в мелком, раздробленном, свежеосажденном состоянии растворимы очень трудно. Однако, и эти нерастворимые металлы могут быть переведены в раствор, если

они находятся в виде незначительной примеси к растворимому металлу, тогда как растворимые металлы становятся почти абсолютно нерастворимыми, если они точно так же содержатся в нерастворимом металле, как незначительная примесь. Так, например, иридий, содержащий платину, никоим образом не удается освободить от платины при помощи кислот, что необходимо принять во внимание при количественном анализе. И даже очень легко растворимые металлы, как железо и медь, нельзя при таких условиях извлечь нацело. Что касается отношения едкого кали к растворам платиновых металлов, то для всех их оно если и не одинаково, то во всяком случае похоже, и различие это зависит только от неодинаковой растворимости окисей в этом основании; поэтому некоторые из платиновых металлов более полно, другие менее полно выпадают в виде окисей из их растворов. Полученная окись всегда содержит до 5% едкого кали. Осаждение лучше происходит при нагревании, нежели при обыкновенной температуре, отчасти потому, что хлориды при обыкновенной температуре только медленно разлагаются щелочами и отчасти потому, что окиси платиновых металлов так же, как и окись хрома, выпадают из щелочного раствора при нагревании. *In statu nascente* они значительно растворимее, чем в отдаленном уже состоянии, в котором большинство из них почти нерастворимо. Только окись родия и палладия образуют исключение, так как они легко растворяются в едком кали. Совершенно своеобразным является действие едкого кали на четыреххлористый иридий, который им восстанавливается до треххлористого, факт, который во всей химии не имеет аналогии.

Аммиак действует так же, как едкое кали, осаждая металл в виде окиси; однако, только часть этой окиси выпадает из раствора, тогда как другая часть остается в растворе в виде аммиачного соединения, представляющего собою сильное основание; часто при избытке аммиака совершенно ничего не выпадает. Если к такому раствору прибавить соляной кислоты, то образуется хлорид основания,—хлороаммиакат данного металла, и если последний трудно растворим, то он выпадает, если же он хорошо растворим,—остается в растворе. Если обработанный аммиаком раствор металла выпарить, то образовавшееся основание разлагает при повышенной температуре хлористый аммоний с выделением аммиака, и в остатке остается хлористое соединение основания, или хлороаммиакат этого металла. Осно-

вание и хлористый аммоний могут при обыкновенной температуре находиться рядом друг с другом без разложения, при повышенной же температуре из хлористого аммония вытесняется аммиак. Наиболее характерным примером такого рода разложения является хлористый палладий, который исключительно легко вступает в такого рода соединение, затем следуют платина, родий, иридий и осмий. Рутений обладает наименьшей склонностью вступать в такие соединения, так как его окись менее всего растворима в аммиаке.

Следует отметить также действие сернистого водорода на хлориды платиновых металлов. Только хлористый палладий разлагается сероводородом сразу, остальные металлы при обыкновенной температуре — лишь спустя более продолжительное время и не нацело. Очень быстро осаждение происходит при температуре кипения; однако, таким образом трудно, если не невозможно, осадить весь металл; поэтому сероводород совершенно непригоден для аналитических целей, хотя Берцелиус в некоторых случаях им и пользовался. По способности осаждаться хлориды платиновых металлов идут в следующем порядке: палладий, рутений, родий, осмий, иридий (осмий из осмииевой кислоты нацело осаждается сероводородом). Замечательно действие H_2S на четыреххлористый иридий и треххлористый рутений: первый из них переводится сероводородом в треххлористый, последний — в двуххлористый, — очень важное свойство для открытия рутения и для получения чистого иридия. Эта реакция может быть применена также и для аналитических целей. Далее, важно отношение двойных хлористых солей к азотнокислому серебру, при котором обычно весь платиновый металл находится в образовавшемся осадке. Эти осадки представляют собою двойные соли, в которых щелочной металlothальночного раствора замещен серебром. В отдельных случаях происходит восстановление высших хлоридов в низшие, причем происходит различное изменение цвета, которое является очень характерным для некоторых металлов.

Подобно азотнокислому серебру действуют азотнокислая закись ртути и уксуснокислый свинец.

Иодистый калий действует на хлориды платиновых металлов одинаковым образом, но это действие сопровождается различными явлениями; всегда образуется соответствующие хлориду иодистое соединение, но у палладия разложение происходит

тотчас, у платины несколько медленнее, а у прочих металлов очень медленно. При нагревании растворы ведут себя совершенно одинаково: сразу выпадает черный иодистый платиновый металл. Только осмий является исключением: иодистое соединение его остается в растворе с пурпурово-красной окраской.

Железистосинеродистый калий превращает хлориды платиновых металлов, по всей вероятности, в цианистые соединения, которые все бесцветны и легко растворимы, поэтому происходит обесцвечивание без образования осадка. При нагревании, однако, эти соединения часто принимают зеленую или синюю окраску, чему я не в состоянии дать какое-либо объяснение.

Роданистый калий действует как предыдущая соль, только здесь вместо цианистых соединений образуются соединения родана, которые легко растворимы и более темно окрашены, нежели хлориды; поэтому наблюдается более темная окраска, без образования осадка. Изменение окраски рутения при этой реакции является особенно характерным для этого металла¹⁾. То, что при этом образуются роданистые соединения, доказывает отношение хлороплатината аммония к роданистому калию. Эта трудно растворимая соль чрезвычайно легко растворяется в теплом растворе роданистого калия, и при охлаждении выпадает красивейшая платиновая соль, роданидоплатинат калия $K_2Pt_2CyS_2 \leftarrow Pt_2CyS_2$ ²⁾, в виде оранжево-красных шестиугольных таблиц.

Дубильная кислота действует только на два платиновых металла, а именно, на рутений и на осмий, причем она окраивает их хлориды в синий цвет, вероятно, вследствие восстановления.

При сплавлении с едким кали и селитрой все платиновые металлы окисляются и несомненно переходят при этом так же, как и все прочие металлы, в их высшие степени окисления. Уже на основании этого данные Берцелиуса о том, что иридий переходит при этом в полуторную окись, неправильны; несмотря на это, указанный факт все же вошел во все новые учебники, хотя я уже десять лет тому назад доказал, что при этом обра-

¹⁾ Это изменение окраски может быть, вероятно, объяснено следующим образом: сперва, по всей вероятности, образуется (трех) роданид рутения, затем избыток роданистого калия действует на это соединение восстанавливющим образом и превращает его в двухроданистое, которое, вероятно, обладает фиолетовой окраской.

²⁾ $K_2Pt(CNS)_6$. (Примеч. переводчика).

ПЛАТИНА	ПАЛЛАДИЙ	ИРИДИЙ	РОДИЙ	ОСМИЙ	РУТЕНИЙ
1. Светоделенного цвета осадок, образующийся от KCl и NH_4Cl .	1. Цианистая ртуть, желтовато-белый осадок.	1. Едкое кали — синее окрашивание и синий осадок.	1. Раствор едкого кали со спиртом — восстановление.	1. Дубильная кислота — синее окрашивание.	1. Сернистый водород — синее окрашивание.
2. Реакция с иодистым калием — красное окрашивание и осадок.	2. Иодистый калий — черный осадок.	2. Азотнокислое серебро — спинний, скоро обесцвечивающийся осадок.	2. Аммиак — лимонно-желтый осадок.	2. Железисто-синеролистый калий — синее и зеленое окрашивание.	2. Роданистый калий — пурпурное и фиолетовое окрашивание.
3. Реакция с аммиаком в избытке — с образовавшимся раствором кислоты дают белые осадки.	3. Отношение к аммиаку — красный и желтый осадок, бесцветная жидкость.	3. Азотнокислая закись ртути — желтый осадок.	3. Азотнокислое серебро — красный осадок.	3. Иодистый калий — пурпурное окрашивание, осадка нет.	3. Уксуснокислый свинец — пурпуро-жево-окрашенный осадок.

4. Азотнокислое серебро — оливково-зеленый осадок.
4. Сплавление с едким кали и селитрой — оранжево-окрашенный рутенат калия.

5. Почернение раствора хлорида при кипячении

зуется иридиевая кислота IrO_3 , — степень окисления, которую Берцелиус также принял, но как основной окисел, что уже совершенно невероятно. Таким образом, мы находим, что платина при этом превращается в PtO_2 , родий — в RhO_2 , рутений — в RuO_3 и осмий — в OsO_3 и OsO_4 .

Муравьинокислый натрий восстанавливает растворы всех платиновых металлов, за исключением рутения.

Сернокислое закисное железо осаждает в виде металлов только платину, палладий и осмий.

Кислый сернокислый калий в расплавленном состоянии растворяет только родий и палладий.

Наконец, я хочу привести здесь еще раз те реакции, которые являются наиболее характерными для отдельных платиновых металлов (см. таблицу на стр. 235).

IV.

Видоизменения, которые претерпевают первоначальные реакции отдельных платиновых металлов от примесей прочих металлов этой группы.

Знакомство с этими видоизменениями чрезвычайно важно при работах с платиновой рудой и с ее остатками, так как оно предохраняет нас от ложных заключений относительно результатов наших исследований и не заставляет нас при каждом новом явлении сложными путями доискиваться до его причины. Эти видоизменения, как сказано, представляют собою те случаи, когда, либо первоначальные свойства двух смешанных металлов настолько сильно видоизменяются, что ни один из них не может быть открыт, либо — когда один металл может быть открыт, а другой нет, либо, наконец, — когда реакция является среднею между реакциями обоих металлов, причем тогда оба металла могут быть обнаружены. Только тогда, когда эти реакции проделаны, можно найти объяснения различных непонятных явлений, которые могут встретиться нам в процессе работы. Рутений главным образом оказывает модифицирующее влияние на реакции прочих платиновых металлов и в то же время сам он подвергается изменению этими металлами. И здесь также надо взять за правило то, что было сказано при предыдущих опытах, а именно, что испытания следует производить не только при обыкновенной температуре, но и при кипячении.

Для этих опытов смешивались равные количества растворов обоих платиновых металлов и затем исследовались реагентами; но там, где это было необходимо, были также приготовлены смеси и в других пропорциях.

I. Рутений и иридий,

в виде растворов солей $\text{Ru}_2\text{Cl}_9 + 2 \text{KCl}$ и $\text{IrCl}_3 + \text{KCl}^1$) в равных количествах.

1. Действие раствора едкого кали. С небольшим количеством едкого кали раствор дает черный осадок, который позволяет заключить о присутствии рутения. При большом количестве едкого кали все растворяется с образованием зеленой жидкости и лишь при нагревании выпадает рутений и одновременно гидрат полуторной окиси иридия; жидкость же остается бесцветной и не окрашивается в синий цвет. Присутствие рутения повышает осаждаемость окиси иридия и мешает образованию синей, характерной для иридия реакции, которая всегда происходит, если иридий чистый или если он содержит лишь незначительную примесь других металлов.

2. Аммиак в небольших количествах. Жидкость сперва обесцвечивается так, как если бы она содержала только иридий; затем происходит покраснение и, при известном отношении иридия к рутению (как 3Ir к 1Ru), образуется темная пурпурово-красная окраска. При нагревании красная окраска переходит в темносинюю и, после кипячения этой жидкости с соляной кислотою, образуется постоянный синий раствор, в то время как Ir и Ru, взятые в отдельности, при обработке подобным же образом соляной кислотою и аммиаком, становятся коричнево-красными. Эта реакция совершенно своеобразна и не позволяет открыть ни тот, ни другой металл по их первоначальным свойствам. Присутствие рутения здесь благоприятствует синей реакции аммиака на хлористый иридий, но здесь она наступает так быстро и с такою силою, как этого никогда не наблюдается при чистом иридии; кроме того синяя окраска не исчезает от соляной кислоты, как это имеет место при чистом иридии.

3. Азотнокислое серебро. При действии этого реагента не происходит ни иридиевой реакции, ни рутениевой, а образуется коричневый осадок. На основании того, что отстоявшаяся над

¹⁾ K_2RuCl_5 и K_2IrCl_6 . (Примеч. переводчика).

осадком жидкость позднее становится красною (resenroth), можно заключить о присутствии рутения.

4. Азотнокислая закись ртути не дает реакции ни на иридий (светло-желтый осадок), ни на рутений (красный rosenroth), но образуется грязнобелый осадок. При большом количестве иридия и небольшом количестве рутения получается желтый осадок, как при реакции на чистый иридий.

5. Уксуснокислый свинец дает пурпурово-красную реакцию рутения.

6. Сернистый аммоний дает через некоторое время пурпурово-красное окрашивание, которое при нагревании становится коричневым; одновременно выпадает сернистый металл.

7. Лучше всего рутений в этой смеси может быть открыт при помощи роданистого калия: происходит пурпурово-красное окрашивание, которое при нагревании переходит в фиолетовое. При большом количестве Ir и малом количестве Ru (как 10 к 1) эта реакция не происходит.

II. Рутений и платина.

Растворы $\text{Ru}_2\text{Cl}_3 + 2\text{KCl}$ и PtCl_2 ¹⁾.

1. Едкое кали, прибавленное в небольшом количестве, образует осадок хлороплатината калия, при чем жидкость от одновременно образующейся окиси рутения чернеет; если затем прибавить больше едкого кали и нагреть, то все растворяется с коричневой окраской; при продолжительном кипячении, одновременно с полуторной окисью рутения, осаждается также и окись платины и жидкость становится бесцветной. Рутений способствует осаждаемости окиси платины.

2. Аммиак вначале действует так же, как и едкое кали, если же прибавить больше аммиака, то все растворяется с образованием желтоватой жидкости, которая при нагревании принимает слабозеленую окраску; при этом ничего не осаждается. Чистый платиновый раствор становится при этом бесцветным. Таким образом, присутствие платины затрудняет осаждение рутения аммиаком.

3. Азотнокислое серебро дает грязный, светло-серый осадок. В отстоявшейся жидкости рутений обнаруживают по красной (resenroth) окраске.

1) K_2RuCl_5 и PtCl_4 . (Примеч. переводчика).

4. Азотнокислая закись ртути образует темный, кирпично-красный осадок (реакция на платину).

5. Уксуснокислый свинец дает пурпурово-красную рутениевую реакцию.

6. Железистосинеродистый калий окрашивает раствор сперва темнее, затем, при нагревании, образуется темное хромово-зеленое и позднее — зелено-синее окрашивание.

7. Железосинеродистый калий образует грязное оливково-зеленое окрашивание.

8. Роданистый калий сперва дает пурпурово-красную реакцию рутения, но при нагревании фиолетовой окраски не наступает.

III. Рутений и родий.



1. Едкое кали, прибавленное в небольшом количестве, не дает определенного осадка; образуется только слабое помутнение и жидкость постепенно окрашивается в более чистый красный цвет. При нагревании выпадает светлый зеленовато-желтый, содержащий рутений гидрат окиси родия и жидкость остается желтою. При большом количестве едкого кали все растворяется с зеленым цветом; при нагревании раствор мутнеет и выпадает небольшое количество черновато-серой окиси, в то время как жидкость остается окрашенной в оливково-зеленый цвет. Таким образом, родий способствует растворимости окиси рутения в едком кали.

2. Аммиак сперва не производит никакого изменения, затем красно-желтая жидкость превращается в зеленовато-желтую и, наконец, осаждается незначительный зелено-желтый осадок. При нагревании опять все растворяется с образованием зеленої жидкости, из которой позднее выпадает немного темно-окрашенного окисла. Большое количество аммиака образует светло-желтый, прозрачный раствор, который при нагревании принимает зеленоватую окраску, и лишь спустя некоторое время выпадает нехарактерно окрашенный (missfarbiges) окисел в виде небольшого количества хлопьев. Таким образом, и здесь также окись родия способствует растворимости окиси рутения в аммиаке.

¹⁾ K_2RuCl_5 и $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$. (Примеч. переводчика).

3. Азотнокислое серебро образует мясо-красного цвета осадок, который, будучи облит аммиаком, растворяется с коричневой окраской и, таким образом, не дает реакции ни на рутений, ни на родий.

4. Азотнокислая закись ртути дает светлый кирпично-красный осадок, который от аммиака чернеет благодаря выделению закиси ртути.

5. Уксуснокислый свинец образует светлый, грязнофиолетовый осадок, который нерастворим в аммиаке и не изменяется им.

6. Железистосинеродистый калий сначала образует грязножелтое окрашивание, затем при нагревании жидкость становится красной, черно-пурпуровой и, наконец, хромово-зеленой.

7. Роданистый калий сначала дает пурпуровую рутениевую реакцию, затем при нагревании — темнокоричневую непрозрачную жидкость.

IV. Рутений и палладий.



1. Едкое кали. Сначала образуется черная муть, и лишь при кипячении выпадают оба окисла, окрашенные в черно-коричневый цвет. Большое количество едкого кали растворяет все с образованием оливково-зеленої жидкости; при нагревании окислы выпадают и жидкость остается бесцветной.

2. Аммиак. Небольшое количество прибавленного аммиака дает темножелтый, цвета охры осадок, который похож на грязный хлороплатинат аммония; если теперь прибавить большое количество аммиака, то почти ничего не растворяется. Присутствие рутения, таким образом, препятствует растворимости палладиевого соединения в аммиаке. Если к раствору обоих металлов прибавить сразу много аммиака, то происходит полное растворение с желтой окраской, и лишь после продолжительного стояния осаждается немного желтовато-коричневого осадка; в этом случае палладий способствует растворимости окиси рутения.

3. Азотнокислое серебро дает светложелтый, почти белый осадок; отстоявшаяся над осадком прозрачная жидкость

1) K_2RuCl_5 и PdCl_2 . (Примеч. переводчика).

имеет желтую окраску (следовательно, это — не рутениевая реакция); аммиак почти все растворяет.

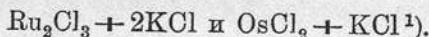
4. Уксусокислый свинец дает пурпуровую рутениевую реакцию.

5. Железистосинеродистый калий образует сначала светло-зеленое окрашивание, затем при нагревании — темное сине-зеленое; наконец, все застывает в густой студень (палладиевая реакция).

6. Роданистый калий дает очень красивую пурпуровую окраску (рутениевая реакция); при нагревании фиолетовой окраски не появляется, но вместо нее образуется сильное помутнение с черно-коричневой окраской.

7. Цианистая ртуть образует сначала осадок чистого цианистого палладия; при нагревании осадок становится темнее и, наконец, принимает темновзеленую окраску, в то время как жидкость становится бесцветной.

V. Рутений и осмий.



1. Едкое кали образует незначительное помутнение с окрашиванием раствора в зеленоватый цвет; при нагревании выпадают оба окисла в виде черного осадка.

2. Аммиак, прибавленный в незначительном количестве, осаждает немного окиси рутения; большое количество аммиака образует оливково-зеленый раствор, который при нагревании становится коричневым, и из него выпадает небольшое количество желтовато-коричневого осадка в виде слабой мутти.

3. Азотнокислое серебро дает оливково-зеленую реакцию на осмий; в отстоявшейся жидкости, по ее красной (rosentroth) окраске, можно обнаружить присутствие рутения.

4. Азотнокислая закись ртути дает грязный фиолетово-красный осадок.

5. Уксусокислый свинец дает пурпурового цвета реакцию на рутений, которая, однако, благодаря присутствию осмия, не так чиста и имеет грязный темнокрасный цвет.

6. Железистосинеродистый калий сначала обесцвечивает раствор, затем при нагревании окрашивает его в хромово-зеленый цвет.

¹⁾ K_2RuCl_5 и K_2OsCl_6 . (Примеч. переводчика).

7. Сернистый аммоний образует незначительный осадок сернистого рутения; большое количество реагента ничего не осаждает, только окраска жидкости становится светлее. При нагревании выпадает сернистый рутений, однако большая часть последнего остается в растворе.

VII. Палладий и платина.

PdCl и PtCl₂¹⁾.

1. Едкое кали производит сначала обесцвечивание, затем образуется осадок хлороплатината калия. При нагревании выпадает черная окись палладия.

2. Аммиак, прибавленный в небольших количествах, осаждает не чистый, светло-желтый, почти беловатый хлороплатинат аммония. Большое количество аммиака образует белую муть и белый осадок, который при кипячении только медленно и не целиком растворяется. Эта реакция очень своеобразна и не идет ни с чистой платиной, ни с палладием, взятыми в отдельности.

3. Азотнокислое серебро образует грязно-желтого цвета осадок.

4. Азотнокислая закись ртути образует темный охрово-желтый осадок.

5. Уксуснокислый свинец не дает реакции.

6. Железистосинеродистый калий производит сначала обесцвечивание, затем осаждение хлороплатината калия; при нагревании происходит сперва растворение осадка, затем — хромово-зеленое окрашивание и, наконец, — коагуляция.

7. Цианистая ртуть дает известный желтовато-белый осадок цианистого палладия, который даже при нагревании не изменяется. Вообще присутствие прочих платиновых металлов не только не препятствует осаждению цианистого палладия, но даже и при нагревании нисколько не изменяет осадка; исключение составляет рутений, который вызывает реакцию, указанную выше.

VIII. Палладий и иридий.

PdCl и IrCl₂ + KCl²⁾.

1. Едкое кали. Сначала происходит обесцвечивание, затем при нагревании выпадают черного цвета окись палладия и

1) PdCl₂ и PtCl₄. (Примеч. переводчика).

2) PdCl₂ и K₂IrCl₆. (Примеч. переводчика).

окись иридия. Отстоявшаяся жидкость остается бесцветной и даже через некоторое время не принимает характерной для иридия синей окраски. Таким образом, присутствие палладия препятствует образованию при действии едкого кали синей реакции иридия и способствует осаждаемости окиси иридия.

2. Аммиак, прибавленный в небольших количествах, образует грязнобелый осадок. Большое количество аммиака образует белую муть, которая даже при нагревании не исчезает.

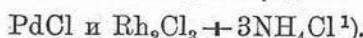
3. Азотнокислое серебро образует серо-коричневый осадок, при чем, однако, темносиняя реакция на иридий обнаружена быть не может.

4. Азотнокислая закись ртути дает каптаново-коричневый осадок, — среднее между желтым (иридий) и темносерым (палладий).

5. Уксуснокислый свинец дает темносерый, почти черный осадок (иридиевая реакция).

6. Железистосинеродистый калий сперва обесцвечивает раствор, затем образует изумрудно-зеленую окраску и, наконец, своеобразный для палладия сгусток.

VIII. Палладий и родий.



1. Едкое кали. Желто-красная жидкость сначала окрашивается в красный, затем в желтый цвет; при нагревании осаждается темный, мясо-красный осадок (очень своеобразный).

2. Аммиак сразу образует розовый осадок и жидкость над ним становится бесцветной, что показывает, что весь родий и палладий сразу выпали (очень характерно для этой смеси).

3. Азотнокислое серебро образует мясо-красного цвета осадок.

4. Азотнокислая закись ртути образует черно-серый осадок (реакция на палладий).

5. Уксуснокислый свинец дает желтоватый осадок, который при избытке реагента становится красным (родиевая реакция).

6. Железистосинеродистый калий сначала производит обесцвечивание, затем хромово-зеленое окрашивание и, наконец, образуется сгусток.

¹⁾ PdCl_2 и $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$. (Примеч. переводчика).

IX. Палладий и осмий.

$\text{PdCl}_2 + \text{KCl}$ ¹⁾.

1. Едкое кали производит сначала обесцвечивание и слабую муть, затем, при нагревании, осаждение черной окиси осмия и окиси палладия.

2. Аммиак образует кристаллический, грязно-желтый осадок; при нагревании жидкость окрашивается в коричневый цвет без образования осадка. Большое количество аммиака сначала все растворяет, затем образуется белая муть и выпадает желтовато-зеленый осадок.

3. Азотнокислое серебро образует темный оливково-зеленый осадок (осмивая реакция), который через некоторое время становится грязно-желтым.

4. Азотнокислая закись ртути образует черно-серый осадок (палладиевая реакция).

5. Уксуснокислый свинец не реагирует.

6. Железистосинеродистый калий производит сначала обесцвечивание, затем появляется хромово-зеленая окраска и, наконец, наступает коагуляция.

X. Иридий и платина.

$\text{IrCl}_2 + \text{KCl}$ и PtCl_2 ²⁾.

1. Едкое кали сначала, вместе с обесцвечиванием, образует красный осадок содержащего иридий хлороплатината калия, который при нагревании растворяется, причем выпадает синий, содержащий платину гидрат окиси иридия. Жидкость остается бесцветной. Следовательно, присутствие платины препятствует появлению синей окраски жидкости.

2. Аммиак. Сначала также выпадает не чистый хлороплатинат аммония; при нагревании осадок теряет свою кристаллическую форму, становится хлопьевидным и грязно-желтым. Большое количество аммиака все растворяет, и при нагревании образуется белый осадок (очень своеобразная реакция). Соляная кислота сначала растворяет осадок с желтоватой окраской, затем снова появляется белая муть.

3. Азотнокислое серебро образует лиловый осадок (своеобразная реакция).

1) PdCl_2 и K_2OsCl_6 . (Примеч. переводчика).

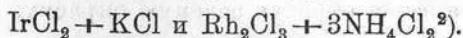
2) K_2IrCl_6 и PtCl_4 . (Примеч. переводчика).

4. Азотнокислая закись ртути образует померанцево-желтый осадок (платиновая реакция).

5. Уксуснокислый свинец образует черно-коричневый осадок.

6. Железистосинеродистый калий производит сначала обесцвечивание и осаждение $\text{PtCl}_2 \leftarrow \text{KCl}^1$; затем, при нагревании, — хромово-зеленое окрашивание.

XI. Иридий и родий.



1. Едкое кали сначала не производит изменения, затем появляется желтая окраска и, наконец, образуется светло-желтый осадок гидрата окиси родия. При нагревании осадок окрашивается в грязный серо-зеленый цвет, жидкость остается бесцветной.

2. Аммиак действует как едкое кали; при нагревании все снова растворяется и позднее осаждается серо-зеленый осадок.

Большое количество аммиака растворяет все с образованием желтой жидкости, которая при кипячении становится бесцветной, и из нее ничего не выделяется (очень своеобразное свойство).

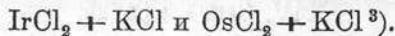
3. Азотнокислое серебро дает светлосерый, с коричневатым оттенком осадок.

4. Азотнокислая закись ртути образует красновато-желтый осадок.

5. Уксуснокислый свинец образует темносерый с фиолетовым оттенком осадок.

6. Железистосинеродистый калий сначала обесцвечивает жидкость, которая позднее становится темнокоричневой и при нагревании — хромово-зеленой.

XII. Иридий и осмий.



1. Едкое кали сначала обесцвечивает жидкость, не образуя осадка, затем, при нагревании, выпадает черная окись осмия и одновременно окись иридия; жидкость становится бесцветной и, даже спустя некоторое время, не окрашивается в синий цвет.

¹⁾ K_2PtCl_6 . (Примеч. переводчика).

²⁾ K_2IrCl_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$. (Примеч. переводчика).

³⁾ K_2IrCl_6 и K_2OsCl_6 . (Примеч. переводчика).

2. Аммиак ведет себя как едкое кали. Большое количество аммиака производит полное растворение; при нагревании жидкость окрашивается в коричневый цвет и выпадает коричнево-желтый осадок, раствор же остается коричневым.

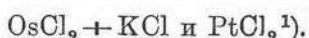
3. Азотнокислое серебро дает черно-серый осадок.

4. Азотнокислая закись ртути образует желто-коричневый осадок.

5. Уксуснокислый свинец образует черно-серый осадок.

6. Железистосинеродистый калий действует как обычно, обесцвечивая, а затем образуя зеленую окраску.

XIII. Осмий и платина.



1. Едкое кали осаждает в первую очередь $\text{PtCl}_2 + \text{KCl}^2)$. При нагревании соль растворяется с красноватой окраской, без выделения окиси осмия. Следовательно, присутствие платины препятствует осаждению окиси осмия едким кали.

2. Аммиак действует как едкое кали. Большое количество аммиака все растворяет с желтой окраской; при кипячении раствор не мутится, но при охлаждении образуется белая муть.

3. Азотнокислое серебро дает охрово-желтый осадок. Таким образом, реакции на осмий не происходит.

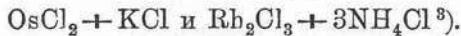
4. Азотнокислая закись ртути образует светлокоричневый, с желтоватым оттенком осадок, причем весь металл осаждается.

5. Уксуснокислый свинец не дает реакции.

6. Железистосинеродистый калий сначала обесцвечивает, затем, при нагревании, дает сине-зеленое окрашивание.

7. Дубильная кислота при длительном кипячении образует зеленоватое окрашивание.

XIV. Осмий и родий.



1. Едкое кали сразу образует желтый осадок гидрата окиси родия, который при нагревании становится черным благодаря выделяющейся окиси осмия.

¹⁾ K_2OsCl_6 и PtCl_4 . (Примеч. переводчика).

²⁾ K_2PtCl_6 . (Примеч. переводчика).

³⁾ K_2OsCl_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$. (Примеч. переводчика).

2. Аммиак действует как едкое кали. Большое количество аммиака все растворяет; при нагревании выпадает коричневая смесь обеих окисей, которая, вероятно, содержит некоторое количество хлористого аммиаката.

3. Азотнокислое серебро дает осмиевую реакцию, а именно, оливково-зеленый осадок.

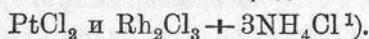
4. Азотнокислая закись ртути образует коричнево-красный осадок.

5. Уксуснокислый свинец дает родиевую реакцию, т.-е. красный осадок.

6. Дубильная кислота при продолжительном кипячении образует синее окрашивание (осмиевая реакция).

7. Железистосинеродистый калий прежде всего обесцвечивает, затем, при нагревании, окрашивает раствор в темный зелено-коричневый цвет.

XV. Платина и родий.



1. Едкое кали дает осадок хлороплатината калия, который растворяется в избытке едкого кали и восстанавливается спиртом при обыкновенной температуре (родиевая и платиновая реакции одновременно).

2. Аммиак действует как едкое кали с тою разницей, что со спиртом не происходит восстановления, а образуется красновато-белый осадок. Большое количество аммиака все растворяет; при нагревании выпадает желтый осадок.

3. Азотнокислое серебро дает грязно-желтого цвета осадок (платиновая реакция).

4. Азотнокислая закись ртути образует красно-желтый осадок (платиновая реакция).

5. Уксуснокислый свинец выделяет красно-желтый осадок. Здесь мы имеем своеобразную реакцию, так как родий образует красный осадок, платина же совершенно не осаждается; следовательно, желтая окраска должна происходить от выпадения платины, чему способствует присутствие родия.

6. Железистосинеродистый калий, как всегда, обесцвечивает раствор; затем, при нагревании, образуется темно-зеленое окрашивание.

¹⁾ PtCl_4 и $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$. (Примеч. переводчика).

Теперь из этих отдельных случаев можно сделать следующие общие выводы.

От присутствия других металлов платиновой группы первоначальные реакции отдельных хлористых соединений этих металлов видоизменяются, главным образом, при действии на них щелочей, среди которых аммиак стоит на первом месте. В некоторых случаях выпадению трудно осаждаемых окислов способствует присутствие легко осаждаемых; в других случаях происходит обратное — трудно осаждаемый окисел способствует растворимости легко осаждаемого. При аммиаке явления еще более усложняются тем, что здесь образуются основания, обладающие своеобразными цветами, смеси которых принимают необычные оттенки, как, например, это имеет место в смесях иридия с рутением.

Чрезвычайно любопытно то видоизменение, которое сообщает палладий реакциям других металлов. А именно, с избытком аммиака в большинстве случаев, как, например, в смеси с платиной, придием и осмием, он дает белые осадки, тогда как ни с одним из указанных металлов, взятым в отдельности, этого явления наблюдать нельзя.

Реакция едкого кали на иридий, т.-е. прекрасная синяя окраска раствора, по большей части благодаря присутствию других металлов, нацело исчезает, если последние присутствуют в значительных количествах. Незначительные количества не мешают этой реакции и, что особенно любопытно, эта характерная реакция опять может наблюдаться, если лишь незначительное количество придия находится в смеси с другим металлом.

Реакция с азотнокислым серебром — одна из лучших реакций на платиновые металлы и особенно характерная на четыреххлористый иридий благодаря образованию синего осадка — совершенно исчезает, если другие платиновые металлы примешаны к иридию в больших количествах; при небольшом количестве этих примесей, хотя реакция и наблюдается, однако не так ясно, как с чистым придием. Наоборот, этот реагент почти всегда применим для открытия осмия, даже если присутствуют другие платиновые металлы. Реакция на рутений, — черный осадок, — даже при незначительных количествах примесей исчезает; хотя присутствие рутения всегда замечают благодаря красной (rosenroth) окраске отстоявшегося раствора;

только присутствие платины представляет в данном случае исключение.

Реакции не менее важной азотнокислой закиси ртути видоизменяются лишь очень немного, так как, обычно, осадки имеют цвет смеси, которая должна образоваться из реакций отдельных металлов. Исключения представляют: смесь иридия с палладием, дающая осадок серо-коричневого цвета, который не может состоять из синего и темносерого цветов, смесь рутения с палладием, дающая светло-желтый осадок, и смесь рутения с иридием — очень светло-желтый осадок.

Уксуснокислый свинец почти всегда, для большинства смесей, остается неизменным реагентом на рутений, с которым он дает пурпурово-красный осадок. Попутно я позволю себе отметить некоторое сходство реакций на рутений с реакциями на железо, именно: темное окрашивание от уксуснокислых солей, сходные реакции с роданистым калием и в особенности большое сходство реакций нижеописанного рутениевосинеродистого калия с реакциями железистосинеродистого калия.

Железистосинеродистый калий действует на все смеси металлов почти совершенно одинаково, так как сначала происходит обесцвечивание, затем появляются более темные оттенки и, наконец, при нагревании образуется во всех случаях хромово-зеленое окрашивание, тогда как чистые металлы окрашиваются не совсем одинаково. Синяя реакция на осмий при помощи этого реагента видоизменяется от присутствия других металлов.

Сернистый водород и сернистый аммоний действуют на смеси так же, как и на растворы чистых металлов; только смесь рутения с иридием представляет исключение в том смысле, что от сернистого аммония она удивительным образом окрашивается в пурпурово-красный цвет.

V.

О количественном анализе платиновой руды и ее остатков.

Из сообщенного ранее можно уже усмотреть, что количественное определение отдельных металлов этой руды принадлежит к числу труднейших задач, так как здесь перед химиком встают затруднения, подобные тем, которые возникают при анализе церитов, цирконов и танталитов, где приходится отде-

лять друг от друга вещества с почти совершенно одинаковыми свойствами. Всем тем, что до сих пор известно по этому вопросу, мы обязаны заслугам бессмертного Берцелиуса, методы которого были настолько же остроумно придуманы, насколько необыкновенно искусно были выполнены. Однако, эти образцовые анализы, за исключением содержания платины, не очень близки к истине, так как выделенные остальные металлы, а именно, иридий и родий, никоим образом не были чистыми; и так как эти металлы встречаются только в незначительных по отношению к платине количествах, то результаты анализов дают нам лишь неполное представление о содержании спутников платины в платиновой руде. Далее, если принять во внимание большое число операций, которым должна быть подвергнута эта руда, то приходится согласиться с моим мнением, тем более, что эти операции значительно увеличивают источники ошибок. Однако, при теперешних наших еще недостаточных сведениях об этой группе металлов трудно придумать путь, который сделал бы возможным осуществить анализ платиновой руды с тою точностью, которой мы можем достигать при анализах других минералов.

Поэтому, если я здесь и предлагаю метод анализа, то только с той оговоркою, что он также имеет свои недостатки; однако, он имеет также и то преимущество перед старыми методами, что, благодаря упрощениям хода анализа, в значительной мере исключаются источники ошибок. При этом способе я пробовал использовать мои сведения относительно химических свойств платиновых металлов и считал их постолько отвечающими цели, поскольку они давали мне удовлетворительные результаты. Следующие факты в особенности могут быть использованы для анализа платиновой руды: 1) нерастворимость в растворе хлористого аммония хлороплатината аммония и подобных ему солей иридия, осмия и рутения, а также хлорорутената аммония; 2) растворимость хлороиридита, хлорородиата и хлоропалладита аммония в растворе нашатыря; 3) восстановляемость хлороиридата аммония в хлороиридит при действии сернистого водорода.

Для анализа выгодно применять более значительные количества платиновой руды, а именно, 10 г, для того, чтобы получить большие величины для находящихся в ней в незначительных количествах металлов.

Операции распадаются на две главных части: 1) растворение очищенной и отобранный руды в царской водке и 2) разделение отдельных металлов. Первую операцию я произвожу точно по указанию, данному Берцелиусом (*Poggendorff's Annalen. Bd. XIII, S. 533*), при чем определяю также и количество осмия в дестилляте.

Для второй цели я избираю другой путь. Отделенный от остатка раствор платиновой руды выпаривается в фарфоровой чашке на водяной бане досуха и затем нагревается некоторое время на песчаной бане до 140—150° С для того, чтобы превратить четыреххлористый иридий в треххлористый. Затем прибавляют немного соляной кислоты и растворяют в воде; далее, к раствору прибавляют концентрированный раствор нашатыря и все переносят на взвешенный объемистый фильтр. Затем промывают разбавленным раствором нашатыря и под конец, от приставшего нашатыря, — 80%-ным винным спиртом. Высущенный хлороплатинат аммония далее взвешивается и вес его, за вычетом веса фильтра, отмечается. Затем берут несколько достаточных для анализа проб этой соли, определяют содержание платины и вычисляют общее количество последней. Полученная таким образом платина содержит лишь очень немного иридия и никаких других примесей. Растворяют затем восстановленную платину еще раз в царской водке, которая содержит избыток азотной кислоты. При этом получается нерастворимый остаток, который собирают на фильтре, хорошо промывают, затем сжигают вместе с фильтром и, после восстановления в водороде, взвешивают, вычитая известный вес золы фильтра. Полученное количество иридия пересчитывают на все количество хлороплатината аммония. Для контроля можно сделать несколько таких определений. Растворенная платина почти совершенно чиста и содержит лишь следы иридия.

Маточный раствор, полученный после осаждения хлороплатината аммония, соединяется с промывными водами и смесь подвергается действию сильного тока хлора до тех пор, пока раствор не примет коричнево-красной окраски четыреххлористого иридия (в первоначальном растворе иридий находился в виде треххлористого). Затем упаривают на водяной бане до незначительного объема и все выпаривают досуха при слабом нагревании. Затем растирают полученную массу солей в тонкий порошок и обливают его 80%-ным спиртом, переносят на

фильтр и промывают спиртом до тех пор, пока он не станет протекать совершенно бесцветным. В этом растворе содержится все железо и вся медь, которые могут быть определены обычными способами; в нем содержатся лишь следы платиновых металлов.

Нерастворимая соль содержит все платиновые металлы за исключением осмия; рутений же находится в таком незначительном количестве, что он не может быть определен, поэтому при анализе его и не следует принимать во внимание. Эта соль затем извлекается разбавленным раствором нашатыря до тех пор, пока вначале красный раствор не станет протекать бесцветным. Этот раствор содержит весь родий и палладий, заключавшиеся в этой смеси солей; раствор выпаривается досуха, извлекается из чашки и завертывается в фильтровальную бумагу с известным весом золы. Остаток соли в чашке сполоскивают водою в платиновый тигель и выпаривают досуха. На этот сухой остаток кладут завернутый в бумагу содержащий родий и палладий нашатырь и закрывают тигель крышкою, затем нагревают очень осторожно на простой спиртовой лампе до тех пор, пока не будет удалена большая часть нашатыря, затем повышают нагревание до слабого каления и сгорания фильтра. В присутствии платиновых металлов фильтр сгорает очень легко. Затем восстанавливают в токе водорода и определяют вес обоих металлов. Далее, их обрабатывают царской водкою, при чем палладий растворяется, увлекая с собою небольшое количество родия. Этот раствор выпаривается почти досуха, прибавляется капля раствора едкого натра и затем осаждается цианистой ртутью. Хорошо промытый и высушенный осадок затем прокаливается, восстанавливается водородом и вес его считается за палладий; вычитая вес последнего из веса смеси металлов, получают вес родия.

И, наконец, теперь остается проанализировать последний остаток нерастворимой соли, который состоит только из иридия и платины. Его снимают с фильтра, смывают водою приставшую соль и нагревают до кипения, затем прибавляют столько сероводородной воды, сколько необходимо для того, чтобы превратить четыреххлористый иридий в треххлористый. Затем, не фильтруя, сильно выпаривают и смешивают все с концентрированным раствором нашатыря. Вся платина выпадает и только иридий остается в растворе. Через некоторое время, когда вся

платина осаждет, раствор отфильтровывают от осадка, хорошо промывают последний концентрированным раствором нашатыря и выпаривают раствор вместе с промывными водами досуха. Высушеннная соль обрабатывается подобно содержащему родий нашатырю и полученный иридий взвешивается. Затем платиновая соль восстанавливается и ее вес прибавляется ко всему вычисленному количеству платины. Точно так же и количество полученного иридия пересчитывается на общее количество. Этую полученную теперь платину можно еще раз растворить в царской водке и, если останется иридий, присоединить его к общему количеству и вычесть из содержания платины¹⁾.

Этот метод в некоторых частях страдает недостатками, которые трудно устраниТЬ, а именно, при определении родия и палладия, а также и иридия, из раствора, содержащего хлористый аммоний, получается сравнительно очень большое количество солей, при прокаливании которых неизбежны потери. Поэтому нужно всегда соль завертывать в бумагу и стараться производить удаление хлористого аммония при возможно более слабом нагревании. Несмотря на это, всякий, кто стал бы заниматься анализом платиновой руды, пойдет по предлагаемому мною, менее хлопотливому пути, который отнюдь не дает менее точных результатов, чем старые методы.

Анализ платиновых остатков является одною из труднейших и требующих большой затраты времени операций, так как здесь имеют дело не только с платиновыми металлами, но и

1) Попутно я не могу не добавить еще несколько замечаний относительно получения сопровождающих платиновую руду, прочих платиновых металлов. Крайне непрактично при работе в большом масштабе осаждать железом остальные металлы из маточного раствора, полученного после осаждения платины хлористым аммонием. При этом отказываются от выгоды иметь эти металлы уже в растворе и потом принуждены снова приниматься за их растворение, тратя на это и средства и труд, в то время как эти металлы очень просто могут быть получены из указанного раствора в чистом виде в форме двойных солей, если поступать таким образом, как это мною указано при описании количественного анализа платиновой руды. В большом масштабе этот метод разделения удается еще лучше, чем в малом, и перед другими методами он имеет то преимущество, что при нем удается извлечь из руды всю платину до последних следов; потому его и следует особенно рекомендовать тем учреждениям, в которых платина получается из руды в более крупном масштабе.

с другими минералами, как-то: хромистым железняком, титанистым железняком и силикатами, которые затрудняют ход анализа и делают результаты еще более колеблющимися, чем в случае платиновой руды. Поэтому я обычно ограничивался анализом той составной части, которая извлекается путем обработки хлором и поваренной солью при прокаливании, не принимая во внимание нерастворимого остатка, хотя в последнем и остается еще незначительная часть платиновых металлов. Растворенные в очень тонкий порошок платиновые остатки смешивались с равным по весу количеством поваренной соли и обрабатывались в фарфоровой трубке влажным хлором при слабом калении. При этом большая часть осмия, в виде осмиеевой кислоты перегонялась в наполненные водою приемники. После троекратной повторной обработки хлором, больше ничего из платиновых металлов не удается получить в растворимом состоянии. Собранные вместе растворы, которые, наряду с большим количеством поваренной соли, содержат все платиновые металлы, но очень мало палладия и, кроме того, много железа и меди, сильно упаривались и обрабатывались хлором для того, чтобы часть треххлористого иридия, который, как таковой, всегда содержится в этих растворах, превратить в четыреххлористый. Этот раствор смешивается с концентрированным раствором нашатыря и оставляется некоторое время в покое. Вся платаина, иридий, рутений и осмий выпадают, родий же, палладий, железо и медь остаются в растворе. Осадок собирают на фильтре и промывают водою, содержащей нашатырь. Очень небольшие количества родия и палладия в этих растворах очень трудно определить. Удобнее всего восстановить их из этого раствора муравьинокислым натрием и затем разделить при помощи указанного выше способа. Из остального раствора определяют железо и медь. Смесь солей, нерастворимую в растворе нашатыря, растворяют в кипящей воде, некоторое время кипятят и прибавляют несколько капель аммиака; осмий и рутений при этом выпадают. Они разделяются при помощи данного уже ранее моего способа. Остающийся раствор содержит еще платину и иридий, которые разделяются по способу, указанному при анализе платиновой руды. Этот метод анализа относится к остаткам **a**; этот же метод анализа может быть применен также и для остатков **b**, хотя с менее удовлетворительным результатом, так как эти остатки труднее переводятся

в растворимое состояние по указанному способу; до сих пор я еще не подвергал их анализу.

Ниже приводятся результаты некоторых анализов, которые были произведены отчасти по этому способу уже несколько лет тому назад.

I. Анализ уральской платиновой руды Гороблагодатских приисков.

Платины	85,97
Родия	0,96
Палладия	0,75
Осмия	0,54
Иридия	0,98
Железа	6,54
Меди	0,86
Извести	0,50
<hr/>	
Нерастворимого остатка	1,60
<hr/>	
	98,70
Потери	1,30
<hr/>	
	100,00

II. Анализ американской руды.

Платины	81,02
Родия	1,98
Палладия	0,93
Иридия	0,98
Осмия	0,95
Железа	7,91
Меди	0,61
Извести	следы
<hr/>	
Нерастворимого остатка	4,40
<hr/>	
	98,78
Потери	1,22
<hr/>	
	100,00

III. Анализ осмистого иридия в виде блестящих шестиугольных табличек.

Осмия.....	27,32
Иридия.....	55,24
Рутения.....	5,85
Платины.....	10,08
Родия	1,51
Железа }	
Палладия }	
Меди }	
	только следы

	100,00

IV. Анализ платиновых остатков а.

Рутения	1,15	Составные части, переводимые в рас- творимое состояние путем обработки хлором.
Родия	0,95	
Осмия	2,48	
Платины.....	2,54	
Иридия.....	15,91	
Железа.....	7,43	
Извести	0,63	
Магнезии.....	0,43	
Окиси хрома.....	28,81	Составные части, переведенные в рас- творимое состояние путем сплавления с едким кали.
Закиси железа.....	23,—	
Глиновезма	5,05	
Кремнезема	8,87	
Извести и магнезии...	0,80	
Небольшой остаток платиновых металлов.	—	
	98,05	
Потери	1,95	
	100,00	

Осмистый иридий анализировался по методу, который состоял в том, что руда сплавлялась в серебряном тигле с селитрою и едким кали и из полученной массы металлы выделялись согласно данным ранее указаниям, причем приходилось принимать во внимание также и рутений. Количество осмия

было вычислено из потери при анализе прочих веществ. Весь осмистый иридий, который был у меня в руках, содержал всегда значительные количества платины и рутения. Эти анализы, в отношении встречающихся в небольших количествах платиновых металлов, дали мне только близкие к истине цифры, в то время как количество платины нужно считать довольно правильным. Мой метод имеет, следовательно, только то преимущество, что он более коротким путем приводит к достигавшейся ранее цели.

VI.

О химических свойствах родия и сравнение их со свойствами иридия.

При моих работах с родием и иридием, с большой степенью вероятности обнаружилось, что чистые металлы до сих пор были известны лишь в виде исключения, так как между данными Берцелиуса и моими наблюдениями встречаются значительные разногласия, которые я иначе объяснить не могу, как только тем, что раньше во многих случаях работали с родием, содержащим рутений или иридий; это также вытекает и из опытов над реакциями этих металлов.

Если приготовлять родий из платиновых остатков путем сплавления их с кислым сернокислым калием, то родий получается свободным от платины, рутения, осмия и иридия, но зато он может содержать палладий, железо и медь, которые, впрочем, легко могут быть из него удалены. Однако, указанная операция требует много времени и очень затруднительна; она дает лишь небольшие выходы и совершенно не пригодна для извлечения всего родия. Действительно, после 10—20-кратного сплавления одной и той же порции остается еще много нерастворенного родия.

Другой метод, по которому платиновые металлы, путем обработки хлором и поваренной солью, переводятся в натриево-хлористые соединения и последние извлекаются спиртом для получения нерастворимого в спирту хлорородиата натрия,— страдает известными недостатками, которые заключаются в том, что если количество содержащихся других металлов по отношению к родию велико, то растворимость родиевой соли в спирту увеличивается и, таким образом, получается лишь не-

большой выход этой соли; полученная соль оказывается не чистою и содержит в себе иридий. Действительно, если смесь солей выпарить досуха, то часть четыреххлористого иридия переходит в треххлористый, двойная соль которого с хлористым натрием точно так же является нерастворимой в винном спирте, как и соль родия; кроме того, винный спирт и сам является причиной образования этой соли, так как он очень легко и быстро превращает четыреххлористый иридий в треххлористый. Таким образом, этим способом, уже на теоретическом основании, нельзя получить чистой родиевой соли. Поэтому-то для получения чистой родиевой соли, необходимой для получения чистого металла, я и пошел по тому пути, который указан мною при описании разложения платиновых остатков **б**. Вначале я пользовался обычным методом Берцелиуса. Разложенная с поваренной солью масса извлекалась водою и раствор, после выкристаллизования избытка поваренной соли, выпаривался досуха; сухая соль затем настаивалась и отмывалась 80%-ным винным спиртом до тех пор, пока винный спирт не начинал протекать бесцветным. Спиртовой раствор, наряду с прочими платиновыми металлами, содержал также и значительную часть родиевой соли. Нерастворимая в спирту темнокрасная масса солей растворялась в воде и из этого раствора выкристаллизовался хлорородиат натрия в виде темных, вишнево-красных, больших, сдвинутых октаэдров или косых призм; последний растворялся в воде с прекрасной, темной, малиново-красной окраской и обладал всеми свойствами, которые ему придает Берцелиус. Однако, при более точном испытании с помощью известных мне реагентов, я обнаружил значительную примесь иридия. Эта примесь никоим образом не могла быть удалена промыванием спиртом, так как эта жидкость не растворяла даже и следов мелко растертой соли и оставалась совершенно бесцветной. Этот факт привел меня к предположению, что, быть может, существует хлороиридит натрия, который имеет одинаковый состав и форму с родиевой солью и также является нерастворимым в винном спирте,— предположение, которое подтвердилось прямыми опытами с чистым иридием, из которого я получил эту соль. Эти данные послужили поводом к разработке способа получения чистого хлорородиата аммония для сравнительных опытов над иридием и родием и для получения чистого металла.

Первое, что я предпринял после получения чистого родия, это было повторение тех опытов, которые Берцелиус проделал для приготовления главнейших соединений родия.

Металл был обработан в шариковой трубке при слабом прокаливании сухим хлором, причем он очень быстро с раскаливанием и сильным увеличением в объеме соединялся с хлором и принимал при этом красную (rosenroth) с коричневатым оттенком окраску. Нагревание поддерживалось в течение часа. Красный хлорид родия вытряхивался и растирался в фарфоровой ступке. При этом он принимал несколько сероватый оттенок, что ясно доказывало, что здесь мы имели дело со смесью неразложившегося металла и его хлористого соединения. Порошок затем был снова обратно всыпан в трубку и еще раз прежним способом обработан хлором. Это попеременное растирание и обработка хлором были повторены еще три раза, и в последний раз смесь нагревалась в течение двух часов. Одновременно каждый раз определялось увеличение в весе.

Результат был получен следующий:

1,514 г	родия	поглотили	в первый раз	1,010 г	хлора
"	"	"	второй	0,350	"
"	"	"	третий	0,076	"
"	"	"	четвертый	0,084	"
"	"	"	пятый	0,039	"

Так как при высыпании и обратном всыпании были неизбежны небольшие потери, то полученное соединение было проанализировано.

0,500 г вещества дали 0,252 г металла и 0,248 г хлора.

В 100 частях

	вычислено	найдено
Rh ₂ = 1804	49,50	50,40
Cl ₃ = 1830	50,50	49,60
2684	100,00	100,00

Таким образом видно, что я близко подошел к формуле треххлористого родия = Rh₂Cl₃¹) без того, чтобы даже с самого начала произошло какое-либо изменение окраски.

Точно также нет никакого основания предполагать, что после первого прокаливания образовалось соединение моно-

1) Пользуясь современным обозначением треххлористого родия RhCl₃ (M = 209,3) и применяя современные атомные веса, получаем при вычислении след. %-ное содержание: Rh — 49,16%; Cl — 50,84%. (Примеч. переводчика).

хлорида с треххлористым родием = $2\text{RhCl} \rightarrow \text{Rh}_2\text{Cl}_3$ ¹⁾, как это сделал Берцелиус на основании своих опытов. Напротив, постоянная окраска прямо указывает на то, что здесь, кроме обыкновенного хлорида, ничего другого не образуется, так как у всех платиновых металлов мы привыкли получать различные окраски для различных степеней хлорирования; таким образом, если сначала образовалось бы такого рода соединение и лишь потом образовался бы треххлористый родий, то этот переход мы должны были бы заметить по изменению окраски. Кроме того, уже сам по себе растертый продукт, полученный после первой обработки хлором, доказывает присутствие в нем непрореагировавшего металла. Таким образом, полученный Берцелиусом из этого хлорида окисел $2\text{RhO} \rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3$ является ничем иным, как смесью металла с окисью родия.

Также обстоит дело и с иридием, так как и этот металл постепенно поглощает хлор с неизменяющейся оливково-зеленой окраской до тех пор, пока не будет достигнут состав, близкий к треххлористому иридию. Уже в прежних своих работах я обращал внимание на это обстоятельство и доказывал, что полученный Берцелиусом хлорид иридия представляет собою смесь металла с треххлористым иридием. До сих пор, несмотря на все старания, мне не удалось получить ни иридевого, ни родневого монохлорида, что впрочем не доказывает, что они вообще не могут быть получены.

Полученный указанным выше способом треххлористый родий представляет собою очень индифферентное вещество, которое подвергается действию лишь немногих веществ. Только при яркокрасном калении он восстанавливается до металла, и даже водород разлагает его при нагревании очень медленно. Такие кислоты, как концентрированная соляная кислота и царская водка, не растворяют его даже при кипячении. Концентрированный раствор едкого кали при кипячении в течение продолжительного времени окрашивает его в желтоватый цвет и сообщает ему более пухлый вид. Если обработанный едким кали треххлористый родий, после промывания, кипятить с крепкой соляной кислотою, то растворяется лишь очень небольшое количество хлорида с красной окраской, тогда как большая и нерастворимая часть принимает

1) $2\text{RhCl} \rightarrow \text{RhCl}_3$. (Примеч. переводчика).

первоначальную окраску треххлористого родия. Это свойство также служит доказательством того, что полученный Берцелиусом из родия и хлора продукт содержал не чистый родий, потому что он вел себя совершенно иначе, чем мое соединение. То, что сказано о хлоридах, относится также и к смеси окислов, которые были получены Берцелиусом при прокаливании металлов на воздухе. Они также отнюдь не являются определенными соединениями, но представляют собою смесь переменных количеств неокисленного металла с окислами родия. Поэтому совершенно невозможно этим методом нацело перевести металл в окисное соединение какого-нибудь определенного состава, так как чистый родий при слабом прокаливании совсем не так легко поглощает кислород, как это до сих пор думали. Мои очень многочисленные наблюдения убедили меня в том, что родий, содержащий рутений, обладает в сильной степени указанным свойством и что рутений в этом отношении стоит впереди родия. Однако, и в случае рутения всегда имеют дело со смесью металла и окисла.

Если родий прокалить с селитрой и едким кали, то, согласно Берцелиусу, он разбухает, переходя в кофейно-коричневую массу и превращаясь при этом в полуторную окись родия, которая после промывания водою и кислотами дает после высушивания зеленовато-серый гидрат полуторной окиси. Мне кажется, что этот опыт служит доказательством того, что применившийся для него родий, по всей вероятности, был не чист, так как мои опыты, которые были сходны в общем, в частностях давали другие результаты. Я располагал значительно большим количеством материала, нежели Берцелиус, и поэтому я мог чаще повторять и контролировать свои опыты. 10 грамм совершенно чистого родия подвергались в течение часа красному калению с 6 унциями селитры и одной унцией едкого кали в серебряном тигле. Сплавленная масса имела кофейно-коричневый цвет; она извлекалась сначала водою, затем соляной кислотой и, наконец, царской водкой; однако, ничего не растворялось и окраска не изменялась даже после высушивания. Раствор едкого кали при кипячении также не действует на полученный продукт; обработанный им окисел остается, как и раньше, нерастворимым в кислотах¹⁾. После высушивания при 100° С,

1) Нерастворимость во всех растворителях сплавленного с селитрой и едким кали родия могла бы быть применена для аналитических целей как

он оказался безводным и содержал только 2,5% гигроскопической воды. При растирании этого окисла, он принимал сероватую окраску, что заставило меня предположить, что окисление прошло не сполна и что еще остался свободный металл. Однако, анализы дали мне результаты, которые соответствовали составу Rh_2O_3 . Тогда, чтобы быть более точным, я подвергнул окисел повторному сплавлению с селитрой и едким кали и получил окисел совершенно одинакового с прежним цвета, который имел состав RhO_2 и оказался, таким образом, еще неизвестным окислом родия, имевшим одинаковый состав с высшими окислами других платиновых металлов. И, наконец, я сплавил гидрат окиси родия с едким кали и селитрою и получил совершенно одинаковый кофейно-коричневый окисел, который также имел формулу RhO_2 . Все эти окислы для удаления связанного с ними едкого кали нужно было некоторое время настаивать с концентрированной азотной кислотою.

Так как мой окисел был безводным и постоянно сохранял свою коричневую окраску, то из зеленой окраски окисла Берцелиуса я должен заключить, что у него присутствовал в виде примеси иридий, так как его синяя окись дает с коричневой окраской окиси родия этот зеленый оттенок. Поэтому анализ окисла и мог дать формулу Rh_2O_3 , даже если он имел состав RhO_2 , так как вдвое более тяжелый иридий, перечисленный на родий, должен был уменьшить содержание кислорода.

Анализ окисла был произведен следующим образом. Взвешенный в платиновой лодочке окисел был вдвинут на середину стеклянной трубки, которая одним концом была соединена с аппаратом для получения сухого углекислого газа, другой конец ее

средство, которое позволяет отделить иридий от родия; этот способ разделения и был рекомендован мною в одном из прежних сообщений. Однако, новые опыты убедили меня в непригодности указанного метода, так как и здесь, как и во многих других случаях, первоначальное свойство окиси родия — его абсолютная нерастворимость — благодаря присутствию иридия изменяется и окись родия, если и не сполна, то все же частично становится растворимой. По неосторожности 2,8 г чистого родия были всыпаны в сосуд, который содержал 8 г чистого иридия в виде порошка. Для того, чтобы выделить родий из этой смеси, я сплавил ее с 60 г селитры и 10 г едкого кали, и после того, как селитра была извлечена водой, я растворил все в царской водке, причем только 0,526 г окиси родия остались не растворенными. В растворе можно было легко обнаружить присутствие родия.

был соединен с хлоркальциевым приемником. Окисел нагревался при равномерном токе углекислого газа до слабого кипения. Появлялся только слабый налет водяных паров, которые были перегнаны в приемник. По охлаждении окисел сохранил неизменным свой цвет, потерял лишь воду и не потерял кислорода.

После взвешивания приемника и окисла, последний был перенесен в другой подобный аппарат, в котором получался водород. Восстановление шло лишь очень медленно; нужно было нагревать в течение получаса на лампе с двойной тягой воздуха, пока не наступило полное восстановление и исчезновение водяных паров в трубке.

I.	1,000	г дали	0,028	г воды;	0,226	г кислорода;	0,746	г металла
II.	0,947	" "	0,028	" "	0,216	" "	0,708	" "

В 100 частях			
вычислено	найдено		
	I	II	
Rh = 652	76,52	76,74	76,49
O ₂ = 200	23,48	23,26	23,51
852	100,00	100,00	100,00

Гидрат окиси родия Rh₂O₃·5H₂O. Берцелиус описывает это соединение как вещество грязно-зеленовато-серого цвета с желтоватым оттенком. Эти данные также указывают на то, что применявшаяся для этой цели родий должен был содержать иридий, так как подобную окраску имеет окись родия, к которой примешана окись иридия.

Это соединение получается, если чистый хлорородиат натрия смешать с раствором едкого кали, избегая избытка последнего, и оставить в покое. Реакция наступает лишь постепенно; красная жидкость мутнеет, окрашивается в желтый цвет, и из нее выпадает темнокрасный осадок, который состоит из смеси гидрата окиси родия и хлорородиата калия. Через некоторое время последний также разлагается присутствующим избытком едкого кали и осадок принимает прекрасный лимонно-желтый цвет; однако, еще большое количество окиси остается в растворе, сообщая последнему желтую окраску. Этот желтый осадок, по цвету очень похожий на хлороплатинат калия, должен быть хорошо промыт; после высушивания он предста, вляет собою бледно-желтый порошок. При нагревании он теряет

воду и переходит в черную безводную окись, которая легко восстанавливается водородом при слабом нагревании. Он чрезвычайно легко растворим во всех кислотах и образует желтые некристаллические соли вяжущего вкуса. Он чрезвычайно легко растворяется в концентрированном растворе едкого кали, особенно в свежеосажденном, влажном состоянии, но при разбавлении водою частично выпадает обратно. Он всегда содержит 2—3% едкого кали.

Анализ был произведен по ранее указанному способу, причем, однако, металл перед взвешиванием должен был быть освобожден от едкого кали. Результаты анализов вычислены после удаления едкого кали.

I. 1,016 г дали 0,260 г воды; 0,142 г кислорода; 0,604 г металла

II. 1,008 " " 0,258 " 0,140 " 0,599 "

В 100 частях

вычислено найдено

		I	II
Rh .2 = 1304	60,19	59,45	59,42
O .3 = 300	18,84	13,97	18,88
HO .5 = 562,5	25,97	25,59	25,60
	2166,5	100,00	

Если этот окисел в свежеосажденном состоянии растворить в едком кали и затем пропустить хлор, то через некоторое время выпадает студенистый черно-зеленый осадок, который содержит кислорода более, нежели окись, растворяется в соляной кислоте с зеленой окраской и при нагревании переходит с выделением хлора в обычновенный, красный, треххлористый родий. Анализ этого интересного окисла не дал удовлетворительных результатов, так как значительное содержание едкого кали мешало исследованию. Я дважды повторял анализ, однако, всегда с сомнительными результатами, которые, впрочем, показывали, что это не гидрат двуокиси $RhO_2 \leftarrow aq?$, а соединение обоих известных окислов. Может быть мне удастся при новом повторении опыта установить состав. Может быть он таков: $Rh_2O_3 \leftarrow RhO_2$, что очень близко подходит к результатам анализа.

Если раствор хлорородиата натрия осаждать аммиаком, избегая значительного избытка последнего, то наблюдаются те же самые явления и тот же результат, как и при едком кали: выпадает лимонно-желтый гидрат окиси родия, к которому

примешано лишь небольшое количество хлороаммиаката. На основании свойств этого вещества, Берцелиус сделал заключение, что оно должно быть соединением окиси с аммиаком, что уже по одному тому является неправдоподобным, что соединение окиси с аммиаком растворимо в воде и представляет собою сильное основание. Анализ установил его истинную природу:

1,004 г этого соединения дали 0,588 г металла, 0,020 г аммиака и 0,048 г хлора; таким образом, оно содержало 58,8% металла, почти столько же, сколько чистый гидрат окиси.

Далее, предстояло исследовать двойные соли хлористого родия, так как в результате исследований Берцелиуса обнаружилась ненормальность их состава, причина которой была неясна, ибо, в то время как натриевая соль имела формулу $Rh_2Cl_3 + 3NaCl^1$), калиевая и аммониевая соли были составлены по следующим формулам: $Rh_2Cl_3 + 2KCl^2$) и $Rh_2Cl_3 + 2NH_4Cl^3$). Мои опыты совершенно точно, за исключением содержания воды, совпали с опытами Берцелиуса, однако, обнаружился интересный факт, что существуют два ряда родиевых солей, из которых один соответствует натриевым солям, другой — калиевым; это обстоятельство совершенно сглаживает указанную аномалию.

Эти ряды, таким образом, следующие ⁴⁾:

Первый ряд: $Rh_2Cl_3 + 3NaCl + 24HO$ (не 18 aq.).

$Rh_2Cl_3 + 3KCl + 6HO$.

$Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl + 3HO$.

Второй ряд: $Rh_2Cl_3 + 2NaCl + aq?$ (это соединение еще не

$Rh_2Cl_3 + 2KCl + 2HO$. получено).

$Rh_2Cl_3 + 2NH_4Cl + 2HO$.

1) $RhCl_3 \cdot 3NaCl$. (Примеч. переводчика).

2) $RhCl_3 \cdot 2KCl$. (Примеч. переводчика).

3) $RhCl_3 \cdot 2NH_4Cl$. (Примеч. переводчика).

4) Первый ряд: $RhCl_3 \cdot 3NaCl \cdot 12H_2O$ или $Na_3RhCl_6 \cdot 12H_2O$.

$RhCl_3 \cdot 3KCl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ „ $K_3RhCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

$RhCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ или $(NH_4)_3RhCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

Второй ряд: $RhCl_3 \cdot 2KCl$ или K_2RhCl_5 .

$RhCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ или $(NH_4)_2RhCl_5 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$.

(Примеч. переводчика).

Из совпадения моих анализов с анализами Берцелиуса следует, что как в этих солях, так в особенности и в тех солях, из которых он определил атомный вес родия, металл должен был быть чистым и что для других опытов им применялся родий, менее чистый.

Для получения обычной родиевой соли металл прежде всего обрабатывался при прокаливании в фарфоровой трубке хлором для того, чтобы его сначала превратить в хлорид; затем, одна часть последнего смешивалась с двумя частями поваренной соли и второй раз нагревалась с хлором. Этим способом лучше, нежели обычным способом, удается перевести металл в растворимое состояние, так как смесь в трубке очень легко плавится и хлор предварительно еще будет иметь время действовать на металл; к расплавленному же веществу хлор имеет доступ только с поверхности, так что при этом только $\frac{1}{3}$ или половина взятого металла переводится в растворимое состояние. Если-же хлорид уже образовался, то переходение металла в растворимое состояние идет уже легко и только небольшая часть металла остается нерастворенной. Из раствора полученной массы очень легко выкристаллизовывается соль в виде больших трехклиномерных призм, которые очень блестящи и имеют темную вишнево-красную с черноватым оттенком окраску, легко растворимы в воде и совершенно нерастворимы в спирте. При 50° С кристаллы плавятся в своей кристаллизационной воде, чрезвычайно легко выветриваются на воздухе, становятся непрозрачными и принимают темнокрасную (dunkelrosenroth) окраску. При полном выветривании они теряют 20 эквивалентов¹⁾ воды и тогда плавятся лишь при калильном жаре; при белом калении восстанавливается металл. Эта соль содержит не 18, а 24 эквивалента²⁾ воды, если ее анализировать спустя лишь несколько часов после получения, после того как кристаллы по возможности будут освобождены от влаги путем вытирания сухим платком. Берцелиус промывал свою порошкообразную соль спиртом; при этом она вероятно могла потерять 6 эквивалентов³⁾ воды. Анализ соли дал следующие результаты:

1) 10 молекул H_2O . (Примеч. переводчика).

2) 12 молекул H_2O . (Примеч. переводчика).

3) 6 молекул H_2O . (Примеч. переводчика).

- I. 1,003 г вещества дали 0,358 г воды; 0,179 г хлора; 0,172 г родия и 0,296 г поваренной соли
- II. 1,088 г дали 0,373 г воды; 0,193 г хлора; 0,189 г родия и 0,320 г поваренной соли
- III. 0,885 г потеряли при выветривании над H_2SO_4 0,810 г воды и затем еще при $200^{\circ}C$ 0,068 г.

	вычислено	В 100 частях	
		I	найдено
Rh . 2	1804	17,83	17,14
Cl . 3	1830	17,67	17,84
NaCl . 3	2199	29,24	29,51
HO . 24	2700	35,76	35,69
	7524	100,00	84,40

Хлорородиат аммония $Rh_2Cl_3 + 3NH_4Cl + 3HO^1)$ может быть получен из натриевой соли, если ее растворить в воде и смешать с раствором нашатыря. При свободном испарении в теплом месте выкристаллизовывается очень красивая соль. Ее можно получить в чистом виде также и прямо из платиновых остатков по методу, указанному при остатках б. Она имеет цвет натриевой соли, но кристаллизуется в косых четырехугольных ромбических столбиках, острые края которых притуплены маленьными плоскостями; концы заострены при помощи двух плоскостей. Она легко растворима в воде, однако несколько труднее, нежели натриевая соль; растворяется в разбавленном растворе нашатыря и нерастворима в винном спирте. Она может быть без разложения нагрета до $200^{\circ}C$, причем все же теряет при этом не всю воду. При красном калении она дает чистый родий, который сохраняет форму кристаллов. Соль не выветривается.

Анализ I.	6,038 г дали при нагревании 1,601 г металла		
" II.	1,000 " " "	0,265 " " "	и 0,534 хлора
" III.	1,000 " " "	0,267 " " "	0,532 "

	вычислено	В 100 частях		
		II	III	I
Rh . 2	1804	26,20	26,50	26,70
Cl . 6	2660	58,45	58,40	58,20
NH ₄ .3	675	13,56	—	—
HO . 3	337,5	6,79	—	—
	4976,5	100,00		

¹⁾ $RhCl_3 \cdot 3NH_4Cl \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$ или $(NH_4)_3RhCl_6 \cdot 1\frac{1}{2}H_2O$. (Примеч. переводчика).

²⁾ Слишком большое количество металла, а именно, на $1/3\%$ более, чем нужно по формуле, происходит от того, что в сухом воздухе соль