

**Хлорородиат калия**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>. Если к раствору натриевой соли прибавить хлористого калия, то очень скоро выкристаллизовывается калиевая соль, принадлежащая ко второму ряду. Поэтому, для приготовления вышеуказанной соли надо найти обходный путь; для этого, растворив гидрат окиси родия в соляной кислоте, прибавить концентрированный раствор хлористого калия и оставить затем свободно испаряться. Из желтого раствора, постепенно становящегося красным, через несколько недель выкристаллизовывается соль в виде трехклиномерных, блестящих, темнокрасных призм. Она значительно труднее, чем другие соли, растворима в воде, выветривается на воздухе, причем становится непрозрачной и более светлокрасного цвета и теряет при этом 3 эквивалента воды.

Анализ: 1,160 г дали 0,126 г воды; 0,250 г родия; 0,254 г хлора и 0,520 г хлористого калия.

	В 100 частях	вычислено	найдено
Rh .2 . . . . .	1304	21,86	21,55
Cl .3 . . . . .	1880	21,78	21,89
KCl .3 . . . . .	2796,5	45,80	44,88
HO .6 . . . . .	675	11,06	10,86
	<hr/> 6105,5	<hr/> 100,00	

Соли этого рода отличаются темным малиново-красным с фиолетовым оттенком цветом своих растворов. Если эти растворы нагреть до кипения или оставить их некоторое время стоять, то цвет их изменяется в менее красивый красный цвет, который имеет некоторый коричневатый оттенок. Это изменение я объясняю себе переходом первого ряда во второй, соли которого труднее растворимы; растворы этих солей имеют указанную выше, менее красивую окраску. Этот переход особенно легко заметен на аммониевой соли, которая в растворе сначала имеет слабо-соленый, а затем металлический, горький вкус; после же нагревания с полной ясностью выступает вкус свободного нашатыря. Натриевой соли этого ряда до сих пор я не мог получить, однако, несмотря на это, вероятно существует

теряет часть из своих 3-х эквивалентов воды, сама при этом не разлагаясь. Это обстоятельство делает также затруднительным точное определение содержания воды в прочих солях.

1)  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{K}_2\text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

также и эта соль, ибо и здесь точно так же наблюдается изменение окраски.

**Калиевая соль**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_8 \leftarrow 2\text{KCl} \leftarrow 2\text{HO}$ <sup>1)</sup> была уже получена и проанализирована Берцелиусом; она образуется, если к раствору натриевой соли прибавить хлористого калия. Эта соль кристаллизуется в маленьких, коричневых, трехклиномерных призмах, которые довольно трудно растворимы в воде и не выветриваются.

Анализ: 1,000 г дали 0,276 г родия; 0,281 г хлора; 0,891 хлористого калия и 0,049 г воды.

В 100 частях		
	вычислено	найдено
Rh .2 . . . . .	1804	27,60
Cl .3 . . . . .	1830	28,16
KCl .2 . . . . .	1865	39,48
HO .2 . . . . .	225	4,76
	4724	100,00

**Аммониевая соль**  $\text{Rh}_2\text{Cl}_8 \leftarrow 2\text{NH}_4\text{Cl} \leftarrow 2\text{HO}$ <sup>2)</sup> точно так же была получена и проанализирована Берцелиусом. Эта соль получается, если раствор соли первого ряда нагреть до кипения, несколько выпарить и затем дать раствору охладиться. Она кристаллизуется в коротких призмах или шестиугольных таблицах, труднее растворима в воде, нежели соль первого ряда, и имеет более светлую окраску.

Анализ: 1,000 г дали 0,312 г металла; 0,526 г хлора и 0,102 г аммония.

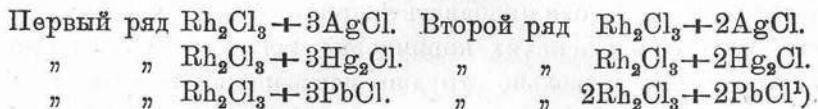
В 100 частях		
	вычислено	найдено
Rh .2 . . . . .	1804	31,08
Cl .5 . . . . .	2216,5	52,78
NH <sub>4</sub> .2 . . . . .	450	10,71
HO .2 . . . . .	225	5,48
	4195,5	100,00

К этим двойным солям можно прибавить, хотя еще и неанализированные, другие соединения, которые получаются при

1) Leidié считает эту соль безводной, —  $\text{RhCl}_8 \cdot 2\text{KCl}$  или  $\text{K}_2\text{RhCl}_5$ . (Примеч. переводчика).

2)  $\text{RhCl}_8 \cdot 2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

осаждении растворов обоих рядов родиевых солей азотнокислым серебром, азотнокислой закисью ртути и уксуснокислым свинцом. Они все нерастворимы в воде и имеют светлокрасный (hellrosenroth) цвет.



Высшего хлорида родия или его двойных солей я до сих пор не мог получить, так как треххлористый родий не изменяется ни одним окислителем, ни хлором, ни царской водкой, ни хлорноватокалиевой солью в присутствии соляной кислоты.

Если сравнить формулы родиевых солей первого ряда с формулами полученных мною иридиевых солей  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3\text{KCl} + 6\text{HO}$  и  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3\text{AgCl}^2)$ , то уже наперед можно предположить, что подобный ряд солей получен может быть. На деле выяснилось также, что существует полный изоморфизм и одинаковость состава двойных хлористых иридиевых и родиевых солей, так что эти соли обладают столь большим сходством в форме и свойствах, что только лишь цвет, который у первых оливково-зеленый, а у вторых темнокрасный, может служить отличительным признаком. Далее, эти соли кристаллизуются друг с другом вместе во всех возможных пропорциях без изменения формы и имеют при этом коричнево-красный цвет. Вследствие этого изоморфизма солей обоих металлов, который до сих пор не наблюдался, и была установлена Кармроттом и Урлаубом<sup>3)</sup> необычная формула хлороиридита натрия, а именно,  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 4\text{NaCl} + 27\text{HO}$ , которая очевидно должна быть неправильна, хотя анализы, на основании которых

1) Пользуясь современным способом писания формул, эти соединения мы должны представить себе в следующем виде:

Первый ряд:  $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{AgCl}$ .      Второй ряд:  $\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{AgCl}$ .

"	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{HgCl}$ .	"	$\text{RhCl}_3 \cdot 2\text{HgCl}$ .
"	$2\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{PbCl}_2$ .	"	$\text{RhCl}_3 \cdot \text{PbCl}_2$ .

(Примеч. переводчика).

2)  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{AgCl}$ . (Примеч. переводчика).

3) Annalen der Chemie und Pharmacie von Liebig und Wöhler. Bd. LXXXI, S. 120—122.

она была вычислена, могли быть и правильными. Эта соль представляет собою не что иное, как именно такую смесь хлорородиата и хлороиридита натрия, так как она была получена не из чистого иридия, а из платиновых остатков, которые всегда содержат родий. Коричневый цвет, который наблюдали эти химики у своей соли, говорит за правильность моего утверждения, так как чистые иридиевые соли этой степени охлорения всегда чисто оливково-зеленого цвета. Я также получил прямо из платиновых остатков такую-же коричневую, родий-содержащую иридиевую соль, анализ которой дал мне результаты, очень хорошо совпадающие с анализами Кармрода и Урлауба. Само собою понятно, что если в этой соли находится в виде примеси металл, атомный вес которого почти вдвое меньше атомного веса иридия, то при вычислении результатов анализа к иридию должен присоединиться избыток хлора, калия и воды, если эквиваленты этих веществ присоединяются к эквиваленту иридия.

Чистый хлороиридит натрия, как указано выше, представляет собою оливково-зеленую соль, которая имеет одинаковый состав и форму с родиевой солью  $Rh_2Cl_8 \cdot 3NaCl \cdot 24H_2O^1)$ . Она кристаллизуется в сдвинутых октаэдрах или в трехклиномерных призмах, плавится при  $50^\circ C$  в своей кристаллизационной воде, на воздухе очень легко выветривается, становится непрозрачной и светло-оливково-зеленой, теряя при этом 20 экв.<sup>2)</sup> воды. В винном спирте она совершенно нерастворима, и таким образом она не лишена ни одного из главных свойств родиевой соли.

Эта соль получается из чистого иридия совершенно таким-же образом, как соответствующая ей родиевая соль, с той только разницей, что в раствор полученной разложенной массы, содержащий главное количество иридия в виде тетрахлорида, пропускают ток сероводорода до тех пор, пока темная коричнево-красная окраска четыреххлористого иридия не перейдет в оливково-зеленую—треххлористого; из полученного раствора соль выкристаллизовывается затем в виде больших кристаллов.

1)  $RhCl_8 \cdot 3NaCl \cdot 12H_2O$ . (Примеч. переводчика).

2) 10 молекул. (Примеч. переводчика).

Анализ I. 1,000 г соли дали 0,806 г НО; 0,157 г хлора; 0,284 г металла и 0,253 г поваренной соли.

Анализ II. 1,000 г соли дали 0,807 г НО; 0,157 г хлора; 0,283 г металла и 0,261 г поваренной соли.

		В 100 частях	
	вычислено	найдено	
		I	II
Ir. 2 . . . . .	2464	28,84	28,40
Cl. 3 . . . . .	1880	15,80	15,70
NaCl. 8 . . . . .	2199	25,29	25,30
HO. 24 . . . . .	2700	31,07	30,60
		8693	100,00

Хлороиридит аммония  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{HO}$ <sup>1)</sup> получается из раствора предыдущей соли, если смешать его с концентрированным раствором напатыря и оставить медленно испаряться, или если растворить чистый хлороиридат аммония, который, однако, не должен совершенно содержать родиевой соли, в воде, восстановить его сероводородом и затем смешать этот раствор с концентрированным раствором напатыря, отделить хлорплатинат и оставить кристаллизоваться при медленном испарении. Эта соль имеет форму и свойства соответствующей родиевой соли, отличаясь только своим темным оливково-зеленым цветом, и кристаллизуется с родиевой солью во всевозможных пропорциях, образуя коричнево-красного цвета столбики.

Анализ I. 1,186 г дали 0,062 г воды.

" II. 1,503 " 0,082 "  
 " III. 1,186 " 0,475 " металла и 0,517 г хлора.  
 " IV. 1,842 " 0,542 " " 0,585 " "

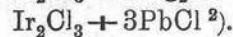
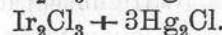
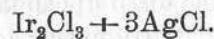
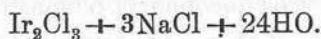
		В 100 частях	
	вычислено	найдено	
		I и III	II и IV
Rh. 2 . . . . .	2464	40,15	40,05
Cl. 6 . . . . .	2660	48,34	48,59
NH <sub>4</sub> . 3 . . . . .	675	11,—	—
HO. 3 . . . . .	837,5	5,51	5,22
	6136,5	100,00	5,45

1)  $\text{IrCl}_3 \cdot 9\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

Хлороиридит калия  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 + 3\text{KCl} + 6\text{HO}$ <sup>1)</sup>. Эту соль я уже описал в одной из прежних статей и сообщил данные ее анализа. Здесь мне остается только отметить, что я отказался от прежнего способа приготовления этой соли путем восстановления хлороиридата калия сернистой кислотою и применил более целесообразный для этой цели сероводород; при этих условиях получается лишь чистая соль, не содержащая никаких других соединений иридия. Итак, хлороиридат калия обливают водою и, прибавляя насыщенную сероводородом воду, нагревают до тех пор, пока не растворится вся соль и раствор не примет оливково-зеленой окраски; затем прибавляют хлористого калия и оставляют кристаллизоваться. Таким образом можно получить соль в виде больших, косых, ромбических призм, в то время как по старому способу получаются только очень маленькие кристаллы. Эту соль можно получить также из полученного при помощи поваренной соли и хлора иридиевого раствора, восстанавливая последний сернистым водородом и прибавляя хлористый калий.

Второй ряд иридиевых солей получить труднее, чем соответствующие родиевые соли: они кристаллизуются менее легко и всегда получается смесь солей первого и второго рядов; однако, то, что они все-же существуют, следует из того, что нагретый до кипения концентрированный раствор первого ряда дает менее темно окрашенную оливково-зеленую соль, которая содержит хлористого, щелочного металла менее, нежели соль первого ряда, хотя эта разница в содержании и не достигает полного эквивалента. При опытах в большом масштабе вероятно удастся получить и эти соли в чистом состоянии.

Таким образом, и для иридия мы имели-бы следующие ряды, соответствующие родиевым солям.



Второй ряд должен быть еще получен.

1)  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

2)  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NaCl} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{AgCl}$ .

$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{HgCl}$ .

$\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ .

$2\text{IrCl}_3 \cdot 3\text{PbCl}_2$ .

(Примеч. переводчика).

VII.

О платиновых основаниях.

С открытием солей Гро появился ряд чрезвычайно любопытных платиновых соединений, которые настолько заняли внимание химиков, что вскоре после этого Рейзе, Пейроне, Раевский, Лоран и Жерар занялись изучением этих веществ и значительно обогатили этот ряд соединений новыми членами. Недавно Скобликов и Гуго Мюллер познакомили нас с двумя новыми соединениями такого рода — с иридиевым и палладиевым основаниями, к которым я могу прибавить еще два других: родиевое основание и основание иридия; кроме того, я нахожусь на пути получения подобных-же соединений для рутения и осмия.

Если для известных уже ранее оснований этого ряда и имели место различные объяснения их рационального состава, то этого совершенно нет для новых оснований: они допускают только одно толкование, которое совершенно опрокидывает обычную теорию строения таких веществ и делает необходимым противопоставить прежним взглядам совершенно противоположную теорию. В известных основаниях платиновых металлов, в которых окисел RO мы находим связанным с одним эквивалентом аммиака, было трудно определить, от которого из двух компонентов зависит основность этих щелочных веществ, так как оба компонента имели на то одинаковые права. Однако, очень скоро этот вопрос был решен в пользу аммиака тем, что главным образом ему приписали основные свойства и стали изображать формулы согласно аммониевой теории. Уже из тех оснований, которые на один эквивалент RO содержали два эквивалента аммиака и которые насыщали только один эквивалент кислоты, можно было предположить, что способность оснований к насыщению (*Sättigungs Kapazität*) зависит не от аммиака. Однако, огромное влияние, которое оказывало в то время аммониевая теория на решение вопроса о составе органических оснований, побудило применить эту теорию также и к платиновым основаниям, и поэтому пытались формулировать также и эти двухатомные аммиачные основания с точки зрения амидной и аммониевой теории.

Однако, иначе должно обстоять дело с соединениями аммиака с металлическими окислами формулы  $R_2O_3$ ; здесь

решение вопроса является менее трудным, так как здесь можно легко показать, зависит ли способность к насыщению этих соединений от числа эквивалентов кислорода в металлическом окисле или от атомного комплекса, который образует аммиак. Эти соображения навели меня на мысль использовать столь постоянные соединения, как треххлористый родий и треххлористый иридий, для приготовления таких оснований, и результат показал, как я и предполагал, что способность к насыщению у этих оснований зависит от металлического окисла, тогда как аммиак, как основание, здесь играет пассивную роль; кроме того видно, что при таком составе металлического окисла применение аммониевой теории является совершенно недопустимым.

Как последовательно ни укладывались бы свободные от кислорода органические основания в аммониевую и амидную теорию, насколько убедительно ни выявляли бы прекрасные открытия Вюрца и Гофмана эту теорию как одно из ценнейших достижений новейшей химии, все же применение ее к платиновым основаниям было менее удачным, менее счастливым, ибо эта теория дала повод здесь к самым странным толкованиям, которые редко стояли в соответствии с фактами. Для того, чтобы мотивировать эту точку зрения, я позволю себе привести следующее рассуждение.

Исходным пунктом для этих оснований является зеленая соль Магнуса  $\text{PtCl}_4\text{NH}_3$ <sup>1)</sup> — соединение, которое большинством химиков рассматривается как состоящее из аммиака и хлористой платины, что соответствует также и способу ее образования и находит свою аналогию во многих других соединениях хлористых металлов с аммиаком. Но мы можем сделать и другое предположение относительно состава этой соли, а именно, что она представляет собою особого рода хлористый аммоний, в котором один эквивалент водорода в группе аммония замещен одним эквивалентом платины =  $\begin{matrix} \text{NH}_3 \\ \text{Pt} \end{matrix} + \text{Cl}$ .

Этот взгляд является выражителем аммониевой теории, которая для этого специального случая имеет преимущество перед прежней, так как она объясняет нам, почему это соединение нейтрально, в то время как при другом толковании

1)  $[\text{Pt}4\text{NH}_3][\text{PtCl}_4]$ . (Примеч. переводчика).

остается непонятным, почему сама по себе нейтральная хлористая платина, после присоединения одного эквивалента аммиака, не становится основной, а остается нейтральной. Если теперь хлор в этом веществе заменить кислородом, то мы получим  $\text{NH}_3 \text{Pt} - \text{O}$ , — второе основание Рейзе<sup>1)</sup>, которое можно рассматривать как окись аммония, в которой точно так же один эквивалент Н замещен платиной и которое в своих соединениях с кислотами совершенно последовательно насыщает лишь один эквивалент кислоты, но хлористое соединение которого снова принимает формулу соли Магнуса. Для объяснения состава этого основания и его соли аммониевая теория была-бы вполне подходящей, если-бы названное основание не было-бы в состоянии, не изменяя своей способности к насыщению, соединяться со вторым эквивалентом аммиака и образовывать первое основание Рейзе. Состав этого основания, куда входит закись платины с двумя эквивалентами аммиака, можно лишь с трудом выразить при помощи аммониевой теории, допустив, что в этом соединении амидо-соединение платины, связанное с окисью аммония, принимает формулу  $\text{NH}_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{O}$ , которая никоим образом не соответствует типичному составу первоначального основания, из которого оно должно было произойти. Затем, считали себя в праве принимать (Г. Мюллер), что в этих основаниях окись аммония встречается следующего состава:  $\text{NH}_4$   

$$\begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{Pt} \end{matrix} \left. \begin{matrix} \text{N} \\ \text{O} \end{matrix} \right\}$$

здесь один эквивалент аммония замещает один эквивалент водорода в другом аммонии, образующем с кислородом основание и в котором содержится такой аммиак, один эквивалент водорода которого уже замещен на платину. Пошли даже еще дальше, допуская (Лоран и Жерар), что в этих основаниях два эквивалента аммиака, в которых один эквивалент водорода замещен платиной, конденсировались в один эквивалент своеобразного полимерного аммиака =  $\text{Pt}^{\text{H}_5}\text{N}_2$ , который в кислородных солях соединился с одним эквивалентом НО и одним эквивалентом кислоты, а в хло-

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

ристом соединении соединился с одним эквивалентом соляной кислоты и образовал, таким образом, соль первого основания Рейзе. Однако, вершину фантастических комбинаций Жерара образует допущение такого полимерного аммиака, в котором даже два эквивалента водорода замещаются одним эквивалентом платины или, как пишет Жерар, двумя половинами эквивалента и уже не платины (Platinum) а Platinicum<sup>1</sup>). Неудачные попытки выразить состав платиновых оснований, при которых (попытках) были привлечены на помощь самые произвольные допущения, служат наиболее красноречивым доказательством недопустимости применения аммониевой теории к платиновым основаниям и являются вместе с тем следствием того, что до сих пор совершенно не обращали внимания на закись платины, которая, в отношении основных свойств, является одинаково равноправным членом соединения.

Не только несовпадающие друг с другом формулы, которые придавались различными химиками этим основаниям, делают сомнительным применение аммонийной теории, но также и факты говорят против этого. Действительно, если второму основанию Рейзе придать формулу  $\frac{\text{NH}_3}{\text{Pt}}\text{O}$ , то хлористое соединение его

должно быть  $\frac{\text{NH}_3}{\text{Pt}}\text{Cl}$ , то-есть — солью Магнуса. Если эту соль очень долго обрабатывать избытком аммиака, то получается хлористое соединение первого основания Рейзе, а именно,  $2\text{NH}_3\text{PtCl}^2$ , которое образовалось из предыдущего путем присоединения

1) Куда приводят противоречавшие фактам взгляды, подобные высказанным Жераром и другими, можно ясно видеть на следующем примере. Рогойский (Comp. rend. Том XXXIV, стр. 186—187) полученному им кобальт-хлор-аммиакату  $= \text{Co}_2\text{Cl}_3 + 6\text{NH}_3$ , посредством деления этой формулы на 8, приписывает формулу, которая соответствует теории Жерара:  $\text{N}_2\text{H}_5 + \text{HCl}$ . Здесь  $\text{Co}^{2/3}$  эквивалентен Н, так как он замещает один эквивалент Н в этом соединении. Если теперь мы захотели бы на основании этого принципа формулировать известную кобальтовую соль  $\text{Co}_2\text{Cl}_3 + 5\text{NH}_3$ , то мы должны были бы этой соли дать формулу  $\frac{\text{N}^{5/3}\text{H}_4}{\text{Co}^{2/3}} + \text{HCl}$ . Если сопоставить эти формулы, то окажется, что  $\frac{\text{N}^{5/3}\text{H}_4}{\text{Co}^{2/3}}$  эквивалентно  $\frac{\text{N}_2\text{H}_5}{\text{Co}^{2/3}}$  и, следовательно, также  $\text{N}^{5/3}$  эквивалентно  $\text{N}_2$ , а  $\text{H}_4$  эквивалентно  $\text{H}_5$ .

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

еще одного эквивалента аммиака. Это соединение, по аммонийной теории, должно быть выражено формулой  $\text{NH}_3\text{Pt}(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , которая не стоит ни в какой связи с формулой предыдущей соли, так как не видно, каким образом происходит то, что уже образовавшийся аммоний, в котором один эквивалент водорода замещен платиною, путем присоединения аммиака превращается в платин-амид и обыкновенный аммоний. Точно так же представляется мало понятным, как хлорид первого основания Рейзе  $\text{NH}_3\text{Pt}(\text{NH}_4)\text{Cl}$  при соединении с хлористой платиной образует соль Магнуса и как из амидо-соединения платины, лишь при помощи хлористого металла, образуется содержащий металл аммоний. Во всяком случае, было бы более последовательно формулы платиновых оснований, связанных с двумя эквивалентами аммиака, писать по аммонийной теории следующим образом:  $\text{NH}_3, \frac{\text{NH}_3}{\text{Pt}}\text{O}$ , где основной тип оставался бы неизменным и из него выводились бы одинаковым образом все основания. Но тогда был бы затруднительным вопрос о способности к насыщению. Если же теперь поставить вопрос, устраивают ли формулы, содержащие амидо-соединения платины, указанное затруднение, то следовало бы ответить отрицательно, так как эти амиды являются ничем иным, как аммиаками, в которых платина так же хорошо может взять на себя функции водорода, как в аммонии, содержащем платину. Таким образом видно, что эти формулы не исполняют, собственно говоря, того, что от них ожидали и что даже согласно аммонийной теории в этих основаниях часть аммиака следует рассматривать как необладающую основными свойствами, то есть считать его в этом отношении пассивным. То, что допустимо для одной части аммиака, может быть распространено и на весь аммиак, и таким образом можно было бы весь аммиак, содержащийся в этих основаниях, рассматривать как необладающий основными свойствами. Только при помощи формул Мюллера и Жерара можно было бы справиться с теми затруднениями, к которым нас приводит способность этих оснований к насыщению. Однако, что дает нам право примкнуть к этой точке зрения? Конечно, для этого у нас нет достаточных оснований!

Если, таким образом, мы не примем эти рискованные гипотезы как выход из положения, а спросим факты, то получим важное для химии заключение, что в некоторых соедине-

ниях аммиак, как основание, может играть пассивную роль и, подобно воде, играть роль основания или не играть этой роли.

На основании этого заключения, которое неопровергимо вытекает из большого числа фактов, платиновые основания можно рассматривать как соединения пассивного аммиака с окислами металлов, в которых способность к насыщению зависит от металлического окисла. С этой точки зрения, формулы платиновых оснований могут строиться по одному и тому же основному типу, и все противоречия, которые вытекали из прежних воззрений, могут быть устранены. Вместе с тем, формулы во многом упрощаются, что становится ясным из следующей таблицы.

Второе основание Рейзе как

основной тип .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3$ .

Кислородная соль послед-

него, в которой X обозна-

чает кислоту .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3 + \text{X}$ .

Хлористое соединение .....  $\text{Pt}_2\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{PtCl} + \text{NH}_3$ .

Первое основание Рейзе .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3$ .

Кислородные соли .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3 + \text{X}$ .

Хлористое соединение .....  $\text{Pt}_2\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{PtCl} + 2\text{NH}_3$ .

Основание Жарара .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3$ .

Кислородные соли:

a) основная .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3 + \text{X}$ .

b) нейтральная .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3 + \text{X}_2$ .

Встречающиеся в солях Гро

соединения основания .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3$ .

Кислородные соли .....  $\text{PtO}_2\text{NH}_3 + \text{X}_2$ .

Хлористое соединение .....  $\text{Pt}_2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ .

Соли Гро представляют со-

бою двойные соли ука-  
занных выше кислород-  
ных солей с хлористым  
соединением.

Кислородные соли ....  $\left\{ \begin{array}{l} \text{PtO}_2\text{NH}_3 + \text{X}_2 \\ \text{Pt}_2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \end{array} \right.$

Хлористое соед. ....  $\left\{ \begin{array}{l} \text{Pt}_2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \\ \text{Pt}_2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \end{array} \right\} = \text{Pt}_2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2$ .

$= \text{PtCl}_2 + 2\text{NH}_3$ .

Соли Скобликова:

Основание а) . . . . .	$\text{IrO}_2\text{NH}_3$ .
Сернокислая соль . . . . .	$\text{IrO}_2\text{NH}_3 + \text{SO}_3$ .
Хлористое соединение . . . .	$\text{Ir}_2\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{IrCl} + \text{NH}_3$ .
Основание б) . . . . .	$\text{IrO}_2\text{NH}_3$ .
Кислородные соли . . . . .	$\text{IrO}_2\text{NH}_3 + \text{X}$ .
Хлористое соединение . . . .	$\text{Ir}_2\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{IrCl} + 2\text{NH}_3$ .
Двойные соли . . . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{IrO}_2\text{NH}_3 + \text{X}_2 \\ \text{Ir}_2\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \end{array} \right.$

Соли Г. Мюллера:

Основание а) . . . . .	$\text{PdO}_2\text{NH}_3$ .
Кислородные соли . . . . .	$\text{PdO}_2\text{NH}_3 + \text{X}$ .
Хлористое соединение . . . .	$\text{Pd}_2\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{PdCl} + \text{NH}_3$ .
Основание б) . . . . .	$\text{PdO}_2\text{NH}_3$ .
Кислородные соли . . . . .	$\text{PdO}_2\text{NH}_3 + \text{X}$ .
Хлористое соединение . . . .	$\text{Pd}_2\text{NH}_3 + \text{Cl} = \text{PdCl} + 2\text{NH}_3^1)$ .

1) Указанные соединения могли бы быть в настоящее время формулированы следующим образом:

Второе основание Рейзе . . . . .	$[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{OH})_8]$ .
Соли его . . . . .	$[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{X}_2]$ .
Первое основание Рейзе . . . . .	$[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{OH})_2$
Соли его . . . . .	$[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{X}_2$ .
Основание Жерара . . . . .	$[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{OH})_4]$ .
Соли его: а) основные . . . . .	$[\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{OH})_2\text{X}_2]$ .
"      б) средние . . . . .	$[\text{Pt}2\text{NH}_3\text{X}_4]$ .

Основание,

соответствующее солям Гро . . . . .	$[\text{Pt}4\text{NH}_3(\text{OH})_2](\text{OH})_2$ .
Соли Гро . . . . .	$[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{X}_2]\text{X}_2$ .
Смешанные соли типа Гро . . . . .	$[\text{Pt}4\text{NH}_3\text{X}_2]\text{Y}_2$ .

Соли Скобликова:

Основание а) . . . . .	$[\text{Ir}2\text{NH}_3(\text{OH})_2]$ .
Соли его . . . . .	$[\text{Ir}2\text{NH}_3\text{X}_2]$ .
Основание б) . . . . .	$[\text{Ir}4\text{NH}_3](\text{OH})_2$ .
Соли его . . . . .	$[\text{Ir}4\text{NH}_3\text{X}]_2$ .
Двойные соли . . . . .	$[\text{Ir}4\text{NH}_3\text{X}_2]\text{Y}_2$ .

Соли Г. Мюллера:

Основание а) . . . . .	$[\text{Pd}2\text{NH}_3(\text{OH})_2]$ .
Соли его . . . . .	$[\text{Pd}2\text{NH}_3\text{X}_2]$ .
Основание б) . . . . .	$[\text{Pd}4\text{NH}_3](\text{OH})_2$ .
Соли его . . . . .	$[\text{Pd}4\text{NH}_3]\text{X}_2$ .

(Примеч. переводчика).

Соли Раевского могли бы очень легко уложиться в эти формулы, если-бы можно было внести некоторые поправки в результаты их анализов. Очевидно, эти соли по своему составу аналогичны двойным солям Гро, в которых, однако, количество кислородной соли превышает количество хлористого соединения. Некоторые из полученных Жераром солей, вероятно, являются соединениями моно-аммиаката окиси платины с би-аммиакатом.

Выбранные мною формулы ни в коем случае не новы: они применялись некоторыми химиками и в частности Леопольдом Гмелином в его справочнике; однако, им не придавали того смысла, который придаю им я.

Способ рассмотрения платиновых оснований с точки зрения вышеприведенных формул и принципов дает нам указание на то, как образуются соединения Гро, в то время как прежние взгляды оставляют этот вопрос совершенно открытым. Как мы должны себе представлять образование амидо-соединений при действии азотной кислоты на соль Магнуса? Исходя из наших формул, мы легко можем дать объяснение этому. Азотная кислота превращает хлористое соединение соли Магнуса отчасти в хлорное, отчасти в кислородную соль, совершенно так же, как она подействовала бы, если-бы это было простое хлористое соединение. Уже на этом основании данные формулы имеют за собою больше вероятности, нежели прежние; однако, существует еще и другая причина быть уверенным, что в этом соединении находятся и хлорная плата и окись платины, а именно, если на это соединение подействовать сероводородом, то выпадает сера, что без сомнения указывает на восстановление высшего окисла, или хлорида, в низший. Далее объясняется также и факт, замеченный еще Рейзе, что хлористое соединение его первого основания  $\text{PtCl} \leftarrow 2\text{NH}_3$ <sup>1)</sup>, при действии хлора, переводится в хлористое соединение основания Гро  $\text{PtCl}_2 \leftarrow 2\text{NH}_3$ <sup>2)</sup>, то-есть переводится из хлористого соединения в хлорное, что ясно видно из приведенных формул. Наконец, также понятным становится известный факт, что первое основание Рейзе  $\text{PtO}_2\text{NH}_2$  при нагревании распадается на второе основание Рейзе  $\text{PtO}_2\text{NH}_3$  и аммиак  $\text{NH}_3$ <sup>3)</sup>.

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

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

3)  $[\text{Pt}4\text{NH}_3](\text{OH})_2 = [\text{Pt}2\text{NH}_3(\text{OH})_2] + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

Соединения аммиака с некоторыми кислородными солями точно так же подтверждают высказанный взгляд о пассивном состоянии аммиака; особенно наглядно это выступает в недавно полученных Фреми соединениях, состоящих из одного эквивалента некоторых солей кобальта с 2, 3, 4, 5 и 6 эквивалентами аммиака, содержание кислоты в которых всегда зависит от количества кислорода в металлическом окисле и отнюдь не зависит от числа эквивалентов аммиака. Среди них находятся некоторые соединения, а именно, соединения формулы  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + 3\text{NO}_5$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + 3\text{SO}_3$ <sup>1</sup>), которые составлены совершенно так же, как и одноименные с ними, полученные мною соли родиевого и иридиевого оснований; сюда относятся также и хлористые соединения  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{Cl}$ ;  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{SO}_3$  и  $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{NH}_3 + 3\text{NO}_5$ <sup>2</sup>.

Во всех этих солях число эквивалентов кислоты зависит от числа эквивалентов кислорода в окисле кобальта. Являются ли эти соли нейтральными, или нет, из сообщения Фреми не видно. Мои же соли совершенно нейтральны, и соответствующие им, содержащие аммиак основания могут быть соединены с другими кислотами, что с несомненностью указывает на то, что здесь аммиак как основание, играет пассивную роль. Сернокислая аммиачная окись меди также, по всей вероятности, принадлежит к этой группе соединений, несмотря на то, что она показывает основную реакцию. Эта реакция зависит от того, что соль всегда находится в состоянии распадения и не прекращающегося выделения незначительных количеств свободного аммиака.

На первый взгляд кажется, что полученное Миллоном ртутное основание  $\text{NH}_2\text{Hg}_3\text{HgO}_3\text{H}_2\text{O}$  противоречит моим взглядам, так как оно насыщает только один эквивалент кислоты; однако, напротив, это соединение может служить даже подтверждением моих взглядов. Действительно, здесь мы имеем дело с некоторым амидо-соединением, если только анализы кислородных солей правильны, в чем сомневаться нельзя. Однако, по нашим теперешним сведениям, этот амид надо рассматривать как аммиак, в котором один эквивалент Н замещен ртутью. Вне всякого сомнения, аммиак здесь играет

1)  $[\text{Co}5\text{NH}_3(\text{NO}_3)_2](\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Co}5\text{NH}_3\text{SO}_4]_2\text{SO}_4$ . (Примеч. переводчика).

2)  $[\text{Co}6\text{NH}_3]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Co}6\text{NH}_3]_2(\text{SO}_4)_3$ ;  $[\text{Co}6\text{NH}_3](\text{NO}_3)_3$ . (Примеч. переводчика).

пассивную роль, так как остальные три эквивалента окиси ртути образуют с кислотами обычные основные соли, которые раньше назывались „турпит“ (Tigrethe). Миллоновская соль поэтому представляет собою не что иное, как турпит, соединенный с амидом ртути.

Если-бы теперь, несмотря на эти рассуждения, у нас и осталось-бы некоторое сомнение относительно правильности высказанного мною взгляда, то существование полученных мною новых оснований и их солей, я надеюсь, устранит всякое сомнение.

Формулы этих веществ следующие:

Родиевое основание . . . . .	$Rh_2O_3 \cdot 5NH_3$ .
Хлористое соединение . . . . .	$Rh_2 \cdot 5NH_3 \cdot Cl_3$ или $Rh_2Cl_3 \cdot 5NH_3$ .
Углекислая соль . . . . .	$Rh_2O_3 \cdot 5NH_3 \cdot 3CO_2$ .
Сернокислая соль . . . . .	$Rh_2O_3 \cdot 5NH_3 \cdot 3SO_3$ .
Азотнокислая соль . . . . .	$Rh_2O_3 \cdot 5NH_3 \cdot 3NO_5$ .
Иридиевое основание . . . . .	$Ir_2O_3 \cdot 5NH_3$ .
Хлористое соединение . . . . .	$Ir_2 \cdot 5NH_3 \cdot Cl_3$ или $Ir_2Cl_3 \cdot 5NH_3$ .
Углекислая соль . . . . .	$Ir_2O_3 \cdot 5NH_3 \cdot 3CO_2$ .
Сернокислая соль . . . . .	$Ir_2O_3 \cdot 5NH_3 \cdot 3SO_3$ .
Азотнокислая соль . . . . .	$Ir_2O_3 \cdot 5NH_3 \cdot 3NO_5^1)$ .

Формулы этих солей никаким способом нельзя выразить при помощи аммониевой теории; они с исключительной ясностью доказывают оба главных пункта моей мысли, а именно, пассивность аммиака в этих соединениях и зависимость способности к насыщению этих оснований от металлического окисла. Число входящих в эти вещества эквивалентов аммиака

- 
- 1) Родиевое основание . . . . .  $[Rh_5NH_3(OH)](OH)_2$ .  
Хлористое соединение . . . . .  $[Rh_5NH_3Cl]Cl_2$ .  
Углекислая соль . . . . .  $[Rh_5NH_3CO_3]_2(CO_3)$ .  
Сернокислая соль . . . . .  $[Rh_5NH_3SO_4]_2(SO_4)$ .  
Азотнокислая соль . . . . .  $[Rh_5NH_3NO_3]_2(NO_3)_2$ .  
Иридиевое основание . . . . .  $[Ir_5NH_3(OH)](OH)_2$ .  
Хлористая соль . . . . .  $[Ir_5NH_3Cl]Cl_2$ .  
Углекислая соль . . . . .  $[Ir_5NH_3 \cdot CO_3]_2(CO_3)$ .  
Сернокислая соль . . . . .  $[Ir_5NH_3 \cdot SO_4]_2(SO_4)$ .  
Азотнокислая соль . . . . .  $[Ir_5NH_3 \cdot NO_3]_2(NO_3)_2$ .

(Примеч. переводчика).

не случайное; оно находится в зависимости от числа эквивалентов воды, содержащихся в гидратах металлических окислов или в металлических солях, которые являются компонентами этих соединений; таким образом, из гидрата окиси родия  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образуется основание  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , из азотнокислой засыпи кобальта  $\text{CoO} \cdot \text{NO}_5 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  образуется вещество  $\text{Co}(\text{NO}_5)_2 \cdot 3\text{NH}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

При наших теперешних сведениях пока еще нельзя привести большего количества примеров подобного рода, так как нам еще точно не известно содержание воды в компонентах; в будущем, однако, этот пробел также будет заполнен.

### VIII.

#### О родиевом и иридевом основании.

**Родиевое основание  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3$** <sup>1)</sup>. Если, как уже было указано, смешать разбавленный раствор хлорородиата аммония  $\text{Rh}_2\text{Cl}_8 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup> с избытком раствора аммиака, то получается лимонно-желтый раствор, из которого выпадает очень незначительный осадок гидрата окиси родия. Если затем отфильтрованную жидкость выпарить, то получается сухая, светло-желтая, с красноватым оттенком масса (Salzmasse), из которой вода извлекает нашатырь, оставляя очень трудно растворимый кристаллический порошок, представляющий собою хлористое соединение некоторого аммиака содержащего основания. Действительно, если эту соль нагреть самое по себе, то выделяется металлический родий с образованием аммиака и хлористого аммония, если же ее нагреть с раствором едкого кали, то она растворяется в нем без выделения аммиака; далее, если эту соль настаивать с свеже-осажденной окисью серебра и водою, то с образованием хлористого серебра получается светло-желтая жидкость, которая имеет запах раствора едкого кали, сильно окрашивает в синий цвет красную лакмусовую бумажку и обладает вяжущим, щелочным вкусом. Если, наконец, этот раствор нагреть с нашатырем, то выделяется аммиак и при охлаждении

<sup>1)</sup>  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{OH}] (\text{OH})_2$ . (Примеч. переводчика).

<sup>2)</sup>  $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

выкристаллизовывается прекрасная, лимонно-желтая соль, которая состоит из маленьких трехклиномерных, прозрачных призм, очень трудно растворимых в воде. Эта соль представляет собою хлористое соединение указанного основания. Первоначально полученное хлористое соединение было подвергнуто анализу, причем обнаружилось, что оно было не чистым и состояло из кристаллов различной формы, из которых большая часть имела такую же форму, как и кристаллы, полученные при нагревании раствора основания с напаштырем. Анализ показал, что это — соединение треххлористого родия с дробным количеством целых эквивалентов аммиака, приблизительно  $Rh_2Cl_3 + \frac{4}{2}NH_3$ .

Поэтому сырья соль была растворена в аммиаке, причем остался небольшой остаток, и отфильтрованный раствор был выпарен на водяной бане. При надлежащей концентрации осаждалась совершенно чистая соль в виде маленьких, трехклиномерных, прозрачных призм. Это соединение имеет состав  $Rh_2Cl_3 + 5NH_3$  и представляет собою материал, из которого может быть получено основание и его кислородные соли.

Анализ был произведен следующим образом: отвшенное в платиновой лодочке количество соли вдвигалось в длинную, вместительную стеклянную трубку, один конец которой был соединен с аппаратом для получения сухого водорода, другой — с несколькими, следующими друг за другом приемниками (приемники Вилля и Варрентраппа для определения азота), наполненными водою. Разложение происходило очень легко при нагревании на обыкновенной спиртовой лампе; в лодочке оставался восстановленный родий, в трубке собирался хлористый аммоний и в приемники переходил свободный аммиак, который мог быть обнаружен при помощи реактивной бумажки. Таким способом было обнаружено аммиака больше, чем это было необходимо для насыщения всего хлора. Металл взвешивался и из трубки сполоскивался хлористый аммоний, который смешивался с жидкостями приемников, а затем полученный раствор делился на две равных части, из которых в одной определялся хлор, а в другой аммиак.

I. 1,002 г соли дали 0,358 г металла; 0,360 г хлора и 0,286 г аммиака.

II. 1,000 " " 0,356 " " 0,362 " " 0,284 " "

III. 0,999 " " 0,351 " " 0,359 " " 0,285 " "

	В 100 частях			найдено	
	вычислено		I		
	II	III			
Rb <sub>2</sub>	1804	85,27	85,72	85,60	
Cl <sub>3</sub>	1330	85,97	85,92	86,20	
NH <sub>3</sub> .5	1062,5	28,76	28,55	28,40	
	3696,5	100,00			

Соль трудно растворима в воде, без разложения растворяется в растворе едкого кали и аммиака, нерастворима в спирте, при нагревании распадается на аммиак, хлористый аммоний, азот и металлический родий и реагирует совершенно нейтрально. Кислород содержащими кислотами разлагается лишь с трудом и не сполна. Если ее сильно кипятить с серной кислотою, разбавленной равным объемом воды, то выделяется соляная кислота и выкристаллизовывается сернокислая соль основания в виде желтовато-белых призм, хотя большая часть хлористого соединения остается при этом не разложенной. Самый лучший способ для получения основания состоит в том, что тонко растертую соль настаивают с окисью серебра и водою в течение 8 дней при несколько повышенной температуре, так как разложение происходит лишь очень медленно. Таким образом получается светло-желтая щелочная жидкость, которая представляет собою раствор чистого основания в воде. Однако, выход не большой, так как хлорид этого основания с образующимся хлористым серебром дает трудно растворимое соединение, в котором остается большая часть вещества. Поэтому нужно брать для этой цели, по крайней мере, 20 грамм этой желтой соли. Находящееся в растворе основание имеет состав Rb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 5NH<sub>3</sub>. Из этого раствора, при выпаривании с помощью воздушного насоса, можно получить указанное основание в виде желтоватой массы, которая имеет чрезвычайно сильный щелочной вкус. Таким способом было получено очень небольшое количество вещества, которого не хватило для анализа. В мои намерения не входило получение большого числа производных соединений этого основания, но мой интерес главным образом был направлен на то, чтобы определить способность к насыщению этого основания, так как моих выходов этого редкого и трудно получаемого вещества хватало лишь для того, чтобы приготовить некоторые кислородные соли и их проанализировать; поэтому я и приготавлял чистое основание лишь в очень

небольшом количестве. И вообще, из области платиновых соединений мне остается еще ответить на столь многие вопросы, что на отдельных частностях я не могу долго задерживаться и должен предоставить более молодым химикам заполнить эти пробелы.

**Угленислая соль**  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3 \cdot 3\text{CO}_2 \cdot 3\text{HO}$ <sup>1)</sup>. Для получения этого соединения довольно большая бутыль наполняется  $\text{CO}_2$ , в нее вливается некоторое количество раствора основания, сильно встряхивается и оставляется стоять несколько дней. Поглощение газа происходит сначала довольно быстро. Раствор выпаривается на водяной бане, причем получается белая масса, которая устойчива на воздухе, очень легко растворяется в воде, нерастворима в спирту и при действии кислот сильно пенится и шипит. Она дает еще сильно щелочную реакцию, хотя вкус ее отнюдь не щелочной, а только слабо соленый. При нагревании выше 100° С соль разрушается с выделением аммиака.

Для анализа я пользовался следующим методом. В маленьком аппарате для определения  $\text{CO}_2$  по потере, по Фрезениусу, было облито соляной кислотою взвешенное количество соли и  $\text{CO}_2$  определялось по потере в весе; затем солянокислый раствор основания осторожно выпаривался до суха в платиновой чашечке, откуда соль вынималась и помещалась в объемистую платиновую лодочку. Платиновая чашка хорошо споласкивалась водою от приставшего небольшого количества соли и промывные воды приливались к соли в платиновой лодочке. Высушенная соль затем анализировалась по тому же способу, как и хлористое соединение, причем определялись металл и аммиак.

I. 0,510 г вещ. дали 0,176 г металла; 0,109 г  $\text{CO}_2$ ; 0,143 г аммиака.

II. 0,5065 " " 0,178 " " 0,108 " " 0,141 " "

В 100 частях  
вычислено                            найдено

			I	II
Rh . 2 . . . . .	1804	84,05	84,50	84,15
O . 3 . . . . .	300	7,83	—	—
NH <sub>3</sub> . 5 . . . . .	1062,5	27,74	28,04	27,88
CO <sub>2</sub> . 3 . . . . .	825	21,54	21,35	21,32
HO . 3 . . . . .	387,5	8,84	—	—
			3829	100,00

1)  $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]_2(\text{CO})_3$ . (Примеч. переводчика).

**Азотнокислая соль**  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + 3\text{NO}_3^1)$  получается, если раствор основания нейтрализовать разбавленной азотной кислотою и выпарить на водяной бане. Получается нейтральная, белая, с желтоватым оттенком соль, которая довольно легко растворима в воде, нерастворима в спирту, имеет слабо соленый, неметаллический вкус и может быть нагрета без разложения до  $160^\circ\text{C}$ . Это — соль безводная; при нагревании с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  она выделяет красные пары азотистой кислоты.

При анализе этой соли обычным способом были определены только металл и азот. Определения водорода не могли быть произведены вследствие недостатка материала. Однако, полученные количества металла и N настолько точны, что относительно состава этой соли не может возникнуть никакого сомнения.

0,984 г вещества дали 0,274 г металла = 27,84%; 0,820 г — 76 кб. см N при  $0^\circ\text{C}$  и 760 мм.  
0,624, " " 0,174, " = 27,88%; 0,821, " — 75 кб. см N при  $0^\circ\text{C}$  и 760 мм.

В 100 частях			
вычислено найдено			
Rh . 2 . . . . .	1804	27,80	27,86
O . 18 . . . . .	1800	—	—
H . 15 . . . . .	187,5	—	—
N . 8 . . . . .	1400	29,84	30,09
	4691,5		

**Сернокислая соль**  $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + 3\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^2)$ , как и азотнокислая соль, получается прямо из основания при действии на него серной кислотою. Соль кристаллизуется в виде желтоватобелых призматических кристаллов, которые могут достигать значительной величины. Она может быть без разложения нагрета до  $180^\circ\text{C}$ .

При анализе определялся металл и серная кислота. Получить аммиак непосредственно из этой соли без потери вообще невозможно, так как даже в присутствии щелочей он отчасти разлагается серной кислотою соединения; поэтому аммиак здесь можно определить только путем определения азота. Так же обстоит дело и с серной кислотою. Если растереть соль с углекислым калием и нагреть, то в прокаленной смеси солей получается лишь небольшое количество серной кислоты. Поэтому,

1)  $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ . (Примеч. переводчика).

2)  $[\text{Rh}_5\text{NH}_3\text{SO}_4]_2\text{SO}_4 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

для того, чтобы получить все количество серной кислоты, нужно растворить соль в растворе едкого кали, выпарить до суха и затем прокалить.

I. 1,100 г вещества дали 0,314 г металла и 0,370 г  $\text{SO}_3$ .  
II. 1,102 „ „ 0,318 „ „ 0,376 „ „  
III. 0,551 „ „ 0,181 „ аммиака, вычисленного из полученного количества азота.

		В 100 частях	
		вычислено	найдено
Rh. 2 . . . . .	1304	28,93	28,70
O. 3 . . . . .	800	6,65	—
NH <sub>3</sub> . 5 . . . . .	1062,5	28,56	28,77
SO <sub>3</sub> . 3 . . . . .	1502	38,33	38,87
HO. 3 . . . . .	397,5	7,53	—
	4506	100,00	

Кроме этих солей, я получил еще щавелевокислую и фосфорнокислые соли, не анализируя их; первая соль кристаллична, вторая — застывает в желтоватую клееобразную массу.

**Иридиевое основание**  $\text{Ir}_2\text{O}_3 + 5\text{NH}_3$ <sup>1)</sup>. Получение его является более трудным, нежели получение родиевого основания, так как обработанные аммиаком иридиевые соли поглощают кислород и образуют синий осадок гидрата окиси иридия; последнее обстоятельство мешает операции получения основания. Метод, которым я пользовался для получения этого основания, состоит в следующем. Хлороиридит аммония =  $\text{Ir}_2\text{Cl}_3 \cdot 3\text{NH}_4\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup> растворяется в воде и к разбавленному раствору прибавляется большой избыток аммиака (равные объемы разбавленного раствора соли и крепкого раствора аммиака). Этой смесью наполняют бутыль совершенно до верха, хорошо закупоривают и оставляют стоять в теплом месте на четыре недели. Первоначально оливково-зеленая жидкость с течением времени окрашивается в темнокрасный цвет, что является признаком того, что началось образование основания. Затем, для удаления избытка аммиака жидкость нагревают в большой плоской фарфоровой чашке на водяной бане до тех пор, пока это возможно без сильного посинения жидкости, затем все насыщают соляной кислотой и выпаривают до суха. По охлаждении зеленовато-желтую массу обливают небольшим количеством воды и все переносят на

1)  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{OH})](\text{OH})_3$ . (Примеч. переводчика).

2)  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

фильтр. Промывают холодной водою до тех пор, пока не будет отмыт весь хлористый аммоний; при этом получается светлый, мясо-красного цвета, мелкокристаллический порошок, который трудно растворим в воде; еще во влажном состоянии его растворяют в кипящей воде, к которой прибавлено немного соляной кислоты. Из полученного раствора при охлаждении выпадает соль в виде кристаллического осадка. Это вещество представляет собою хлористое соединение иридиевого основания, или пентамин-хлорид иридия, который еще не чист и содержит некоторую часть треххлористого иридия в виде примеси. Действительно, при анализе на один эквивалент треххлористого иридия получилось немного более четырех эквивалентов амиака. Эту соль нельзя очистить тем способом, каким очищается родиевая соль, которая растворяется в кипящем амиаке, так как при этом она частью разлагается и одновременно выпадает синий гидрат окиси иридия. В остальном эта соль ведет себя совершенно так же, как родиевая соль: с трудом разлагается раствором едкого кали и при настаивании с окисью серебра дает красную щелочную жидкость, которая содержит раствор чистого основания  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ , так что таким образом можно из не совсем чистого хлористого соединения указанным способом получить чистое основание и его соли. И здесь я также не анализировал свободного основания в твердой форме потому, что оно при выпаривании разлагается. Несмотря на это, я не теряю надежды, что, когда я снова вернусь к этому предмету и главной моей целью будет получение свободного основания, мне удастся получить это интересное вещество, тем более, что в этом отношении уже и теперь я располагаю некоторым опытом. Выход здесь еще меньше, чем при родии.

Углекислая соль  $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + 3\text{CO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup> была приготовлена по способу, указанному при соответствующей родиевой соли. Она образует светлоокрашенный, мясо-красный, мелкокристаллический порошок, почти безвкусный, который обладает щелочной реакцией и при действии кислот сильно вс殊чается; растворим в воде.

I. 1,000 г дали 0,496 г металла; 0,156 г  $\text{CO}_2$  и 0,212 г амиака.

II. 1,294 " " 0,636 " " 0,200 " " 0,267 " "

---

1)  $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{CO}_3]_2\text{CO}_3 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

	В 100 частях		найдено	II
	вычислено	I		
Ir <sub>2</sub> . . . . .	2464	49,39	49,60	49,15
O . 3 . . . . .	300	6,01	—	—
NH <sub>3</sub> . 5 . . . . .	1062,5	21,29	21,20	20,60
CO <sub>2</sub> . 3 . . . . .	825	16,58	15,60	15,45
HO . 8 . . . . .	337,5	6,78		
	4989	100,00		

**Азотокислая соль** IrO<sub>3</sub>.5NH<sub>3</sub> + 3NO<sub>5</sub><sup>1)</sup> кристаллизуется в неясно образованных, светлоокрашенных, мясо-красных призмах, реагирует нейтрально, растворяется довольно легко в воде и имеет слабый соленый вкус. При нагревании сгорает со слабой вспышкой и оставляет металл.

I. 0,822 г дали 0,347 г металла и I. 0,820 г при 0°С и 760 мм 60 кб. см азота.

II. 0,850 „ „ 0,359 „ „ II. 0,820 „ „ 0°С „ 760 „ 59,5 кб. см азота.

	В 100 частях		найдено	II
	вычислено	I		
Ir . 2 . . . . .	2464	42,10	42,21	42,28
O . 18 . . . . .	1800	—	—	—
H . 15 . . . . .	187,5	—	—	—
N . 8 . . . . .	1400	23,92	28,77	28,56
	5851,5			

**Сернокислая соль** Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5NH<sub>3</sub> + 3SO<sub>3</sub><sup>2)</sup> также кристаллична, окрашена в светлый мясо-красный цвет, нейтральна и растворима в воде. Тот факт, что эта соль безводна, является особым исключением: аналогичная родиевая соль содержит три эквивалента воды. Здесь я должен заметить, что соль в течение четырех недель находилась в сушильной печке при 100° С, так как в моих работах произошел перерыв.

I. 1,283 г соли дали 0,571 г металла и 0,850 SO<sub>3</sub>.

II. 1,275 „ „ 0,591 „ „ 0,861 „

	В 100 частях		найдено	II
	вычислено	I		
Ir . 2 . . . . .	2464	46,24	46,80	46,85
O . 3 . . . . .	300	5,63	—	—
NH <sub>3</sub> . 5 . . . . .	1062,5	19,95	—	—
SO <sub>3</sub> . 3 . . . . .	1502	28,18	28,38	28,31
	5828,5	100,00		

1) [Ir5NH<sub>3</sub> · NO<sub>3</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. (Примеч. переводчика).

2) [Ir5NH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>]<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (Примеч. переводчика).

**Хлористое соединение**, без сомнения =  $\text{Ir}_5\text{NH}_3 \cdot 3\text{Cl}^1$ ), получается в чистом виде, если нейтрализовать соляной кислотою раствор основания; он тотчас выпадает в виде светлоокрашенного, мясо-красного, кристаллического порошка и совершенно похож на тот грязный материал, из которого получалось основание. Я его не анализировал потому, что полученного количества было недостаточно и у меня не было большего количества материала для получения этого соединения.

## IX.

### О цианистых соединениях платиновых металлов.

Насколько простые хлористые соединения платиновых металлов представляют только второстепенный интерес, ибо они трудно получаются и некристалличны, настолько и простые цианистые соединения платиновых металлов до сих пор лишь в незначительной степени привлекали внимание химиков; напротив того, двойные соединения цианистых металлов с цианидами щелочных металлов, примыкающие к интересным железозинеродистым соединениям, и именно, цианоплатиниты и цианопалладиты, были изучены более подробно; между тем, мы совершенно не имеем точных сведений о других цианистых соединениях и даже об полученном уже цианоироните. И вот, для того, чтобы заполнить этот пробел, я приготовил еще недоставшие двойные соединения прочих платиновых металлов и пришел к неожиданным результатам, что в этих соединениях проявляется близкое сходство между отдельными металлами, которое заключается в постоянном изоморфизме и в сходственном отношении к реагентам. Платиновые металлы по их сходству группируются попарно так, что каждая пара кажется более близко связанной этими общими свойствами. Каждая пара состоит из одного платинового металла с большим атомным весом и подобного ему металла с меньшим атомным весом; так друг с другом стоят: платина и палладий, иридий и родий и осмий и рутений. Это сходство проявляется в цианистых соединениях настолько определенно, что в нем абсолютно нельзя сомневаться.

---

1)  $[\text{Ir}_5\text{NH}_3\text{Cl}] \text{Cl}_2$ . (Примеч. переводчика).

Цианистые соединения отдельных пар металлов имеют одинаковую форму и свойства, реагируют, за немногими исключениями, совершенно одинаково, так что их можно было бы принять за совершенно идентичные, если-бы не знать их состава из способа их получения. Для указанной группировки дают основание также и многие другие отношения, как, например, изоморфизм двойных солей треххлористых родия и иридия и одинаковый состав оснований этих металлов.

*Цианоплатинит калия и цианопалладит калия* по виду одинаковы и по свойствам очень похожи друг на друга и имеют одинаковый состав =  $\text{Pt}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{2}}\text{K} + \text{3H}_2\text{O}$  и  $\text{Pd}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{2}}\text{K} + \text{3H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup>.

*Цианоиридит и цианородиат калия* имеют точно так же одинаковую форму, одинаковые свойства и реакции и, наконец, одинаковый состав =  $\text{Ir}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{6}} + \text{3K}$  и  $\text{Rh}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{6}} + \text{3K}$ <sup>2)</sup>.

*Цианосмият и цианорутенат калия*. Свойства их почти одинаковы друг с другом, а также и со свойствами железистосинеродистого калия; форма и состав — совершенно одинаковы =

=  $\text{Os}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{3}} + \text{K}_{\text{2}}, \text{3H}_2\text{O}$ ;  $\text{Ru}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{3}} + \text{K}_{\text{2}}, \text{3H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{3}} + \text{K}_{\text{2}}, \text{3H}_2\text{O}$ <sup>3)</sup>.

*Цианоиридит калия*  $\text{Ir}_{\text{2}}\text{C}_{\text{y}}_{\text{6}} + \text{K}_{\text{3}}$ <sup>4)</sup>. Так как металлический иридий при нагревании в хлоре прямо переходит в треххлористый иридий, не образуя предварительно двуххлористого, то не приходится удивляться, что чистый иридий при нагревании до слабого каления с цианистым калием образует цианистое соединение, соответствующее его единению с хлором. Однако, этот метод дает очень небольшие выходы, поэтому для получения цианистых соединений платиновых металлов я предлагаю следующий метод, который делает излишними все остальные методы. Одна часть двойной хлористой соли платинового металла с хлористым аммонием смешивается надлежащим образом с полуторами частями цианистого калия в порошкообразной форме и сплавляется в фарфоровом тигле на лампе с двойным дутьем. Для

1) Цианоплатинит калия имеет формулу  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

Цианопалладит " " "  $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .  
(Примеч. переводчика).

2) Цианоиридит калия имеет формулу  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$ .

Цианородиат " " "  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ .  
(Примеч. переводчика).

3) Состав этих соединений может быть выражен общей формулой:  $\text{K}_4\text{Me}(\text{CN})_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

4)  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$ . (Примеч. переводчика).

этой операции достаточно десяти-пятнадцати минут. Затем массу растворяют в  $2\frac{1}{2}$  частях кипящей воды, фильтруют и дают при охлаждении кристаллизоваться; при этом хлористый калий, цианистый калий и едкое калии должны оставаться в растворе. Кристаллы ополаскивают холодной водою. При перекристаллизации соль никогда не получается такой красивой и такой крупной, как из этого первоначального раствора. Этим способом получаются платиновые, рутениевые, осмиеевые, иридиевые и родиевые соли; палладиевая же соль легче может быть получена путем растворения цианистого палладия в цианистом калии. Только родиевая соль очень трудно получается и не всегда удается ее получить в виде чистых кристаллов, так как эта соль обладает одинаковой растворимостью с хлористым калием, и поэтому они выкристаллизовываются одновременно; кристаллы получаются не настолько велики, чтобы их можно было отобрать.

Цианоиридит калия кристаллизуется в четырехсторонних трехклиномерных призмах, которые прозрачны, бесцветны и устойчивы на воздухе; он имеет горьковато-соленый вкус, легко растворим в воде, трудно — в крепком винном спирте; при нагревании расстескивается и лишь с трудом поддается действию хлора и царской водки. При нагревании с серной кислотою выделяется синильная кислота и осаждается серо-коричневый, хлопьевидный осадок, который, вероятно, представляет собою трехцианистый иридий с малым содержанием цианистого калия. С растворами металлов цианоиридит калия дает различно окрашенные осадки, которые представляют собою цианоиридиты тяжелых металлов. Эти реакции характерны для цианоиридита и тождественны с реакциями цианородиата калия. То, что говорится в химических руководствах об этих реакциях, большею частью неверно, так, например, в одних руководствах указывается, что с закисными ртутными солями цианоиридит калия дает синий<sup>1)</sup>, в других — желтый осадок<sup>2)</sup>, что окисными железными солями он окрашивается в синий цвет<sup>3)</sup> и т. д. Отсюда видно, что чистое иридиевое соединение до сих пор было неизвестно, что вытекает также и из неправильных результатов прежних анализов.

1) Otto Graham. Lehrbuch der Chemie, Bd. II, 2-te Häfte, S. 1871.

2) Rammelsberg. Poggendorff's Annalen, Bd. XLII, S. 139.

3) Gregory-Gerding. Organische Chemie, S. 156.

Для анализа этой соли, который, благодаря трудной ее окисляемости никоим образом не удавался, так как сжигание в кислороде сопряжено с значительными потерями,— был избран следующий путь, одинаковый для всех цианистых соединений, за исключением осмия. Одна часть соли растиралась с четырьмя частями азотнокислой закисной ртути и порошок очень маленькими порциями нагревался в закрытом платиновом тигле. Циан со слабой вспышкой нацело сгорал и из остатка, после того как окись ртути улетучивалась, можно было точно определить металлы и калий. Я полагаю, что этот метод сжигания может быть применен и для других целей. Ниже приведены результаты моих анализов.

I.	0,500 г дали 0,210 г иридия и 0,124 г калия.				
II.	0,500 "	0,209 "	0,125 "	"	"
III.	1,000 "	0,416 "	0,249 "	"	"
В 100 частях					
		вычислено		найдено	
		I	II	III	
Ir .2 . . . .	2464	41,90	42,00	41,80	41,60
Cу .6 . . . .	1950	38,16	—	—	—
K .3 . . . .	1466,5	24,94	24,80	25,00	24,90
	5880,5	100,00			

То, что мои анализы значительно уклоняются от анализов одного из таких опытных химиков, как Раммельсберг, не должно удивлять, если принять во внимание, что в то время, когда производились его анализы, способ получения чистого иридия, свободного от родия, еще не был известен и что, без сомнения, соль этого химика содержала родий. В этом случае возникла та же самая ошибка, которую мы уже ранее заметили при иридиевой соли Кармрода и Урлауба. Если в иридиевой соли содержался родий, обладающий вдвое меньшим атомным весом, чем иридий, то при перечислении на иридий должен был обнаружиться избыток калия, который должен был привести к формуле  $\text{IrCu} + 2\text{KCu}$ , тем более, что изоморфизм иридия с платиной считался руководящим для всех иридиевых соединений. К тому же, результаты анализа Раммельсберга оказались очень неточными, благодаря отсутствию правильного метода анализа.

Однако, не только одни результаты моих анализов, но еще и другие основания делают мою формулу более вероятной,

нежели формула названного химика. Все известные нам до сих пор двойные цианистые соединения, которые по своему составу сходны с железистосинеродистым калием, содержат воду (обычно три эквивалента). Все цианистые соединения, которые соответствуют железосинеродистому калию, — безводны. Так как иридиевая соль также безводна, то она должна принадлежать к последней группе соединений. К этому нужно еще добавить, что благодаря изоморфизму иридий ближе стоит к родию, чем к остальным платиновым металлам, и что родиевая соль также имеет этот состав.

Свободную кислоту, соответствующую цианоиридиту, я еще не приготовил, так как я должен еще ответить на многие более важные вопросы и посвятить свое время другим объектам. Однако, не подлежит никакому сомнению, что это соединение может быть получено. Подобного рода попытки были уже сделаны<sup>1)</sup>.

**Цианородиат калия**  $\text{Rh}_2\text{Cy}_6 \xrightarrow{-3\text{K}^2}$ . Так как по своим свойствам эта соль аналогична предыдущей, то здесь мне остается лишь сообщить результаты ее анализов и в то же время обратить внимание на главные отличия этой соли от предыдущей. Если к раствору этой соли прибавить лишь небольшое количество какой-нибудь кислоты и в особенности уксусной кислоты, то скоро образуется слабое, непостоянное, красное (rosenrothe) окрашивание, которое, однако, быстро исчезает. Иридиевая соль при подобных условиях неизменяется. Далее, сплавленная масса, из которой получается иридиевая соль, при охлаждении имеет зеленовато-желтый цвет, масса же, получающаяся при приготовлении родиевой соли, — красного цвета.

I. 0,504 г дали 0,141 г металла и 0,160 г калия.

II. 0,863 „ 0,240 „ „ 0,271 „ „

III. 0,500 „ 0,189 „ „ 0,155 „ „

В 100 частях

	вычислено	найдено		
		I	II	III
Rh .2 . . . .	1804	27,62	27,77	27,81
Cy .6 . . . .	1950	41,32	—	—
K .8 . . . .	1466,5	31,06	31,74	31,40
	4720,5	100,00		

1) Döbereiner. Poggendorff's Annalen, Bd. XXXVII, S. 148.

2)  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ . (Примеч. переводчика).

Цианорутенат калия  $\text{RuCy}_3 + 2\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>1)</sup> кристаллизуется в виде маленьких, прозрачных, бесцветных, квадратных таблиц, края которых ограничены плоскостями октаэдра. Он легко растворим в воде, трудно растворим в винном спирте, кристаллизуется во всевозможных пропорциях с железистосинеродистым калием, почему и нельзя получить чистую соль путем сплавления металла или его солей с железистосинеродистым калием. Сперва я пробовал получить эту соль указанным выше способом, но всегда получал при этом смешанную, но правильно кристаллизованную соль. При нагревании с соляной кислотою выделяется синильная кислота и через продолжительное время выпадает темный, фиолетово-синий осадок, который состоит из цианистого рутения и небольшого количества цианистого калия. Хлор окрашивает раствор соли в коричнево-желтый цвет, вероятно вследствие образования перрутената, хотя при этом не удается получить кристаллической соли, так как раствор очень скоро разлагается и становится темнозеленым. И из этого зеленого раствора точно так же нельзя получить кристаллического соединения. Если к обработанному хлором коричнево-желтому раствору, пока он еще не стал зеленым, прибавить соляной кислоты, то выпадает хлопьевидный, коричневый осадок, который, вероятно, представляет собою треххлористый рутений. Если к раствору цианорутената калия прибавить сперва соляной кислоты, а затем эфира, то выделяются снежнобелые кристаллы в виде чешуек, которые представляют собою водородистое соединение цианистого рутения =  $\text{RuCy}_3 + \text{H}_2$ <sup>2)</sup>. Только эта соль и соответствующая соль осмия разделяют с железистосинеродистым калием указанное свойство, тогда как прочие платиновые соли этой группы при подобных условиях не дают водородистых кислот. Реакции этой соли с солями других металлов очень похожи на реакции железистосинеродистого калия.

Результаты анализа следующие:

I. 0,533 г дали 0,061 г воды; I. 0,557 г дали 0,124 г рутения и 0,184 г калия.  
II. 0,502 „ „ 0,058 „ „ II. 0,823 „ „ 0,182 „ „ „ 0,276 „ „

1)  $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

2) Рутенио-цианистоводородная кислота  $\text{H}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ . (Примеч. переводчика).

		В 100 частях	
		вычислено	найдено
		I	II
Ru . 1 . . . . .	650	22,10	22,26
Cy . 3 . . . . .	975	33,19	—
K . 2 . . . . .	977,7	33,25	33,03
HO . 3 . . . . .	887,5	11,46	11,44
	2940,2	100,00	11,55

Рутенио-цианистоводородная кислота  $\text{RuCy}_3 \leftarrow \text{H}_2$ <sup>1)</sup> представляет собою блестящие, перламутровые, белые листочки; имеет сильно кислый, немного вяжущий вкус, легко растворяется в воде и винном спирте, при высушивании на воздухе окрашивается лишь в очень слабосиневатый цвет, в сухом состоянии на воздухе устойчив и является безводным. Анализ I. 0,546 г дали 0,215 г металла, 0,381 г циана и водорода по потере. II. 0,720 " 0,282 " 0,438 " " " " " По формуле  $\text{RuCy}_3 \leftarrow 2\text{H}$  требуется 39,89% металла; анализ дал 39,37% и 39,20%.

Цианоосмият калия  $\text{OsCy}_3 \leftarrow \text{K}_2 \leftarrow 3\text{H}_2\text{O}$ <sup>2)</sup>. Эта соль по форме и свойствам одинакова с цианорутенатом калия, так как все то, что я говорил о последнем, подходит без исключения также и к цианоосмияту калия. Обе соли являются прекрасными реагентами на железо и даже лучшими, нежели железистосинеродистый калий.

Анализ этой соли более труден, нежели анализ предыдущей. Ее нужно в платиновой лодочке, в стеклянной трубке при нагревании в токе кислорода скечь так, чтобы весь циан превратился в  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}$ , а осмий — в осмиеевую кислоту. Но так как часть осмиеевой кислоты при этом улетучивается, то ее необходимо улавливать в приемниках, наполненных водою. Затем через трубку пропускают при нагревании водород для того, чтобы разложить осмият калия; далее извлекают калий и определяют его обычным способом, а остающийся металлический осмий взвешивают. Часть осмия, перешедшая в приемники в виде осмиеевой кислоты, должна быть отдельно определена путем осаждения сероводородом и взвешивания. Однако, при этом всегда получаются потери<sup>3)</sup>.

1)  $\text{H}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$ . (Примеч. переводчика).

2)  $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . (Примеч. переводчика).

3) Цианорутенат и цианоосмият калия выветриваются подобно железистосинеродистому калию в сухом воздухе; кристаллы становятся непрозрачными и теряют воду.

Анализ I. 0,814 г соли дали при 150°С 0,029 г воды.  
" II. 0,882 " " " 0,086 "  
" III. 0,709 " " 0,239 г Os и 0,201 г калия.

	В 100 частях		
	вычислено	найдено	
Os. 1 . . . . .	1242,6	35,17	33,70
Cу. 3 . . . . .	975	27,59	—
К. 2 . . . . .	977,7	27,67	28,84
НО. 3 . . . . .	337,5	9,57	9,50
	3582,8	100,00	

Осмио-цианистоводородная кислота  $\text{OsC}_{\text{y}}_3 + \text{H}_2^1$ ). Хотя это соединение и не было анализировано, однако, не подлежит никакому сомнению, что оно имеет указанную здесь формулу, так как все его свойства и способ получения одинаковы с рутенио-цианистоводородной кислотой.

Для того, чтобы сделать более наглядными реакции цианистых соединений, я сопоставляю их в следующей таблице (стр. 300).

Из этого сопоставления вытекает сказанное ранее, что каждый главный металл платиновой группы: платина, иридий и осмий, которые имеют почти одинаковый атомный вес, удельный вес и удельные объемы и кроме того изоморфны между собою,—имеет рядом с собою другой металл, примерно половинного с ним атомного веса, который находится с ним в очень тесной связи в смысле соединительных пропорций и близкой изоморфии. Яснее всего это сказывается на цианистых соединениях, но и другие соединения отнюдь не противоречат этому взгляду. Так, платина и палладий имеют по два одинакового состава окисла и хлорида и более никаких других; аммиачные основания обоих этих металлов имеют одинаковый состав и свойства.

Иридий и родий особенно характерны в своих треххлористых соединениях и дают указанные ранее аммиачные основания одинакового состава. Правда, родию недостает некоторых степеней окисления иридия, зато те, которые у них общие, настолько сходны между собою, что на это взаимное сходство нельзя не обратить внимания. С меньшей ясностью можно обнаружить сходство между осмием и рутением, хотя в цианистых

<sup>1)</sup>  $\text{H}_4\text{Os}(\text{CN})_6$  (?). (Примеч. переводчика).

**Сравнительная таблица реакций цианистых соединений всех платиновых металлов.**

Реагенты	Платиновая соль $\text{PtC}_{\text{y}}_2, \text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ )	Палладиевая соль $\text{PdC}_{\text{y}}_2, \text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ )	Придиевая соль $\text{Ir}_{\text{y}}\text{C}_{\text{y}}_6, 3\text{K}$ )	Родиевая соль $\text{Rh}_{\text{y}}\text{C}_{\text{y}}_6, 3\text{K}$ )	Оsmиевая соль $\text{OsC}_{\text{y}}_2, 2\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ )	Rутениевая соль $\text{RuC}_{\text{y}}_3, 2\text{K} + 3\text{H}_2\text{O}$ )
	Реакции	Реакции	Реакции	Реакции	Реакции	Реакции
$\text{FeO} + \text{SO}_3$ <sup>7)</sup> . $\text{Fe}_2 + \text{Cl}_3$ <sup>8)</sup> .	Белый осадок.	Белый осадок.	Белый осадок.	Белый осадок.	Светлый фиолет.- синий осадок.	Светлый фиолет.- синий осадок.
$\text{CuO} + \text{SO}_3$ <sup>9)</sup> . $\text{Hg}_2\text{O} + \text{NO}_3$ <sup>10)</sup> .	Светлый мясо- красн. осадок.	Светлый мясо- красн. осадок.	Светло-желтый с зеленоват. оттенк., осадок.	Светло-желтый с зеленоват. оттенк., осадок.	Темный фиолет.- синий осадок.	Темный фиолет.- синий осадок.
$\text{PbO} + \text{A}$ II).	Темно-синий осадок.	Светло-зеленый осадок.	Небесно-синий осадок.	Небесно-синий осадок.	Грязный красно- коричн. осадок.	Грязный красно- коричн. осадок.
$\text{ZnO} + \text{SO}_3$ <sup>12)</sup> .	Белый кристалли- ческий осадок.	Белый осадок.	Белый крист.	Белый осадок.	Белый осадок.	Белый осадок.
$\text{Pt} + \text{Cl}_2$ <sup>13)</sup> .	Реакции нет.	Реакции нет.	Реакции нет.	Реакции нет.	Белый осадок.	Белый осадок.
$\text{HCl.}$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ <sup>14)</sup> .	Реакции нет.	Реакции нет.	Реакции нет.	Образование кристиллическо- металло- цианисто-воловод- ной кислоты.	Образование кристиллическо- металло- цианисто-воловод- ной кислоты.	Образование кристиллическо- металло- цианисто-воловод- ной кислоты.

<sup>1)</sup>  $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; <sup>2)</sup>  $\text{K}_2\text{Pd}(\text{CN})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; <sup>3)</sup>  $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$ ; <sup>4)</sup>  $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ ; <sup>5)</sup>  $\text{K}_4\text{Os}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; <sup>6)</sup>  $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
<sup>7)</sup>  $\text{FeSO}_4$ ; <sup>8)</sup>  $\text{FeCl}_3$ ; <sup>9)</sup>  $\text{CuSO}_4$ ; <sup>10)</sup>  $\text{HgNO}_3$ ; <sup>11)</sup>  $\text{PbX}_2$ ; <sup>12)</sup>  $\text{ZnSO}_4$ ; <sup>13)</sup>  $\text{PtCl}_4$ ; <sup>14)</sup>  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ . (Примеч. перевода).

Сравнительная таблица главных соединений всех платиновых металлов<sup>1)</sup>.

	Платина и Палладий	Иридий и Родий		Osmий и Рутений	
Ат. вес	1232,08	665,47	1232,08	651,96	1242,61
Уд. вес	21,3	11,8	21,83	11,01	21—22
Ат. объем	57	57	57	57	57
Оксиды	PtO — PtO <sub>2</sub> —	PdO — PdO <sub>2</sub> —	IrO Ir <sub>2</sub> O <sub>3</sub> IrO <sub>2</sub> IrO <sub>3</sub> —	He известен. Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> RhO <sub>2</sub> He известен. —	OsO Os <sub>2</sub> O <sub>3</sub> OsO <sub>2</sub> OsO <sub>3</sub> OsO <sub>4</sub>
Соединения с хлором и двойные соли	PtCl <sub>2</sub> — PtCl <sub>4</sub> PtCl <sub>2</sub> . 2RCI — PtCl <sub>4</sub> . 2RCI	PdCl <sub>2</sub> — PdCl <sub>4</sub> PdCl <sub>2</sub> . 2RCI — PdCl <sub>4</sub> . 2RCI	He известен. IrCl <sub>3</sub> IrCl <sub>4</sub> He известен. Первый ряд. IrCl <sub>3</sub> . 3RCI Второй ряд. IrCl <sub>3</sub> . 2RCI IrCl <sub>4</sub> . 2RCI	He известен. RhCl <sub>3</sub> . 3RCI RhCl <sub>3</sub> . 2RCI He известен.	OsCl <sub>2</sub> OsCl <sub>3</sub> OsCl <sub>4</sub> He известен. He известен. He известен. He известен. He известен.
Аммиачные основания	[Pt2NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ] [Pt4NH <sub>3</sub> ](OH) <sub>2</sub> [Pt2NH <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> ] [Pt4NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ] [Pt5NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ]	[Pd2NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ] [Pd4NH <sub>3</sub> ](OH) <sub>2</sub> — He известен. He известен.	[Ir2NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ] [Ir4NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ] — [Ir4NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub> [Rh5NH <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> ](OH) <sub>2</sub>	— — — — —	— — — — —
Дианистые соединения	K <sub>2</sub> Pt(CN) <sub>4</sub> . 3H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> Pd(CN) <sub>4</sub> . 3H <sub>2</sub> O	K <sub>3</sub> Ir(CN) <sub>6</sub>	K <sub>3</sub> Rh(CN) <sub>6</sub>	K <sub>4</sub> Os(CN) <sub>6</sub> . 3H <sub>2</sub> O   K <sub>4</sub> Os(CN) <sub>6</sub> . 3H <sub>2</sub> O   K <sub>4</sub> Ru(CN) <sub>6</sub> . 3H <sub>2</sub> O

1) В целях большей ясности я позволил себе в этой таблице все формулы окислов, хлоридов, двойных хлористых солей и т. д., написать не в таком виде, как они даны у К. Клауса, а изобразить их, пользуясь современным химическим языком, (Примеч. переводчика).

соединениях оно настолько бросается в глаза, что эти вещества можно было бы принять за идентичные. В то время как отдельные члены этой группы ближе связаны друг с другом по-парно, все они объединены изоморфией, как общей связью, что особенно становится заметным в двойных хлористых солях общей формулы  $Pmet. Cl_2 \cdots Met. Cl^1$ ), так как все эти соединения, составленные по указанной формуле, имеют одинаковую форму, образуя правильные октаэдры. Даже  $RuCl_2 \cdots KCl^2$ ), который в последнее время я получил в большем масштабе, имеет эту же форму. Только родий является исключением, так как до сих пор для него не удалось получить хлорид, соответствующий указанной степени окисления. Точно так же и спутники главных металлов проявляют между собою некоторое взаимное сходство, так, например, родий и палладий оба растворимы в кислом сернокислом калии и легко могут образовать с аммиаком кристаллические хлоро-аммиакаты. Далее, рутений во многих отношениях настолько сходен с родием, что я вначалеставил его рядом с последним.

Для того, чтобы все здесь высказанное сделать более наглядным, я добавлю в заключение еще одну сравнительную таблицу (стр. 301) главных соединений платиновых металлов.

### Спектры платиновых металлов<sup>3)</sup>.

B. Меггерс (W. F. Meggers).

Перевел с англ. С. З. Макаров.

С развитием техники химического разделения платиновых металлов применение спектрографа чрезвычайно полезно, о чем уже упоминалось в прежних работах. После получения в Американском Бюро Стандартов материалов, приближающихся к спектрографической чистоте, предполагалось сначала исследовать их спектры в области красных и ближайших инфра-красных лучей, где еще не было никаких данных об испускаемых платиновыми металлами спектрах. Для регистрации спектра, полученного широкой дифракционной решеткой, употреблялись специально чувствительные пластиинки.

1)  $Pmet. Cl_4 \cdot 2Met. Cl$ . (Примеч. переводчика).

2)  $RuCl_4 \cdot 2KCl$ . (Примеч. переводчика).

3) The Chemical News, v. 132, № 3429, p. 6, 1/I 1926 (Bureau of Standards, Washington, D. C., U. S. A.).