

К познанию осмия.

К. Пааль и К. Амбергер¹⁾.

Сокращенный перевод А. Т. Григорьева.

При определении содержания осмия в некоторых его коллоидных препаратах произведено было исследование различных методов определения этого элемента, при чем оказалось, что некоторые из них далеко не обладают той степенью точности, которая им до сего времени приписывалась.

Анализируемое вещество сжигалось в струе кислорода, где вместе с органическим веществом окислялся также и осмий до осмевой кислоты, которая улавливалась в водный раствор спирта или в раствор едкого кали, содержащий также небольшое количество спирта; в полученном таким образом растворе необходимо было количественно определить осмий.

1. Выделение осмия действием хлористого аммония и соляной кислоты на осмиаты щелочных металлов и прокаливанием полученного осадка до металла в токе водорода.

Для испытания этого метода навеска чистой, взогнанной осмевой кислоты прибавлялась к раствору едкого кали и восстанавливалась спиртом до осмиата калия; по прибавлении соляной кислоты и избытка концентрированного раствора хлористого аммония выделялся трудно растворимый осмил-диамминхлорид. Несмотря на многократные видоизменения условий опыта, получены совершенно неприемлемые результаты: даже в наиболее благоприятных случаях, при работе с насыщенными растворами, вместо теоретического содержания осмия — 74,9%, найдено 64,53% и 65,76% и еще менее для более разбавленных растворов.

2. Метод Лейдье и Кеннесена¹⁾ основан на действии алюминия на щелочной раствор осмиата натрия; при этом должен выделяться металлический осмий, который промывается разбавленной серной кислотой и водой и прокаливается в токе водорода.

¹⁾ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft. **40**, 1378, 1907.

²⁾ Bull. Soc. Chim. (3), **29**, 805, 1903. Chem. Zentralbl. 1, 218, 1903.

Действие алюминия должно продолжаться до полного обесцвечивания раствора. Слишком продолжительного действия, однако, необходимо избегать, так как при этом, кроме, осмия выделяется нерастворимый в кислотах алюминат.

Испытание метода производилось с отвешенным количеством осмевой кислоты, которую прибавляли к раствору едкого натра и восстанавливали несколькими каплями спирта до осмиятата натрия.

При действии алюминиевой проволоки в течение 5 час. на подготовленный таким образом раствор, содержащий 5% едкого натра, получено 79,5% осмия вместо теоретически необходимых 74,9%, что указывает на образование нерастворимого алюмината; последующие два опыта были произведены с алюминиевой фольгой до полного обесцвечивания раствора, при чем в обоих случаях получено содержание осмия значительно ниже истинного (67,22% и 66,9%).

Во всех случаях количественно выделить осмий из раствора не удалось, и действием сероводорода можно было обнаружить в фильтрате еще значительные количества осмия. Замена алюминия алюминиевой амальгамой также не привела к удовлетворительным результатам: после 4-хасового действия амальгамированной проволоки в фильтрате содержался еще осмий. Для определения количества кислорода в осадке, последний обезвоживался предварительно в токе углекислоты при нагревании на воздушной бане несколько выше 200°, а затем восстанавливался до металла в водороде, образовавшаяся вода собиралась в аппарат с хлористым кальцием. Содержание кислорода во всех полученных осадках приближается к 14,35%, что отвечает двуокиси осмия.

3. После того, как вышеприведенные методы оказались непригодными для количественного определения осмия, произведены были опыты выделения осмия действием разбавленной серной кислоты на осмияты калия или натрия, которые получаются при растворении осмевой кислоты в растворах едкой щелочи со спиртом.

Согласно исследованиям Фреми¹⁾ и Клауса²⁾, осмияты распадаются при подкислении растворов на двуокись и четырехокись осмия.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. (1), 33, 407, 1844; 34, 808, 1845.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. (1), 34, 420, 1845.

Но так как последняя снова восстанавливается при действии спирта, то можно было надеяться выделить таким образом весь осмий в виде нерастворимой двуокиси или ее гидрата.

Чтобы испытать пригодность этого метода для количественного определения осмия, отвшенное количество осмиевой кислоты растворялось в 3 см³ 15% раствора едкого кали, сюда же добавлялось 25 см³ воды и 5 см³ спирта, полученный раствор нагревался до 40—50° для переведения осмиевой кислоты в осмият калия; раствор красно-фиолетового цвета подкисляли незначительным избытком серной кислоты и прибавляли еще 10 см³ спирта. Через 10—12 час. выделялся синевато-черный осадок, жидкость над ним была бесцветной и совершенно свободной от осмия. Фильтрование происходило весьма медленно даже при полном действии тромпы; осадок промывался водой со спиртом до прекращения реакции на серную кислоту и высушивался в эксикаторе, куда вместе с едким натром ставилась чашечка со спиртом, чтобы воспрепятствовать возможному окислению осмия при высушивании. Для перевода двуокиси осмия в металлический осмий, осадок, после вытеснения кислорода воздуха углекислотой, весьма осторожно и медленно нагревался и затем прокаливался в токе водорода.

Результаты получились весьма удовлетворительные: вместо 74,9% осмия получено в трех опытах: 74,59%; 74,77% 74,63%.

4. Были произведены также опыты количественного выделения осмия действием сероводорода на щелочные растворы осмиатов калия или натрия и прокаливанием полученного осадка до металлического осмия.

Навеска осмиевой кислоты растворялась в 100 см³ 3% раствора едкого натра. Затем прибавлялся 1 см³ спирта и жидкость нагревалась некоторое время до 50—70°, избыток щелочи нейтрализовался разбавленной кислотой до слабо щелочной реакции и в полученный раствор на холода пропускался сероводород; через 1/4 часа раствор подкислялся соляной или серной кислотой и снова подвергался действию сероводорода при нагревании на водянной бане.

Полученный осадок не представляет собой двусернистого осмия, а состоит из гидратных форм окисисульфида осмия, сходных по своему составу с теми, которые были получены

Е. Мейером¹⁾ действием сероводорода на раствор осмиевой кислоты.

Коричнево-черный осадок промывался водой, спиртом и, наконец, сероуглеродом и после высушивания прокаливался в токе водорода сначала слабо, а затем на паяльном огне в течение 1 часа.

Полученный металлический осмий не был, однако, совершенно свободен от серы, поэтому он растворялся в царской водке; осмиевая кислота подвергалась отгонке, а в остатке осаждали серную кислоту хлористым барием.

В фильтрате и промывных водах находились иногда следы осмия, фильтрат поэтому выпаривался, сухой остаток солей прокаливался в водороде и испытывался на осмий. Метод дает не особенно точные результаты, так, напр., вместо теоретически необходимого количества в 74,9% получено за вычетом серы: 75,75%; 74,99%; 73,73%; 73,63%.

5. Для исследования действия гидразин-гидрата на щелочные растворы осмиятков калия или натрия, раствор осмиевой кислоты, восстановленный спиртом описанным выше способом, нагревался с гидразин-гидратом при температуре 60—80°; при сильном выделении азота красный цвет жидкости переходит в темносиний и после дальнейшего прибавления гидразин-гидрата выделяется необычайно мелкораздробленный осадок коричнево-черного цвета; по своему составу осадок приближается к двуокиси осмия, если осаждение происходило из сильно щелочного раствора; при действии же гидразин-гидрата на слабо щелочной раствор осадок состоял по большей части из металлического осмия. Фильтрование осадка могло быть осуществлено только по прибавлении нескольких капель раствора хлористого аммония и потребовало весьма много времени.

Фильтрат, несмотря на значительные прибавки реагента, был слабожелтого цвета и содержал еще заметное количество осмия. Действием гидразин-гидрата нельзя следовательно выделить количественно осмия. Безуспешными также оказались попытки выделить металлический осмий действием газообразного водорода: через некоторое время наступает лишь потемнение раствора, но никакого осадка не образуется.

1) Journ. f. prakt. Chem. (2) 16, 77, 1877.

6. Были сделаны также опыты непосредственного переведения осмиевой кислоты в металлический осмий без превращения ее в осмияты щелочных металлов.

Отвшенное количество осмиевой кислоты растворено в 15 см³ спирта, туда же добавлен был 1 г хлористого аммония и 10 см³ разбавленного аммиака. Полученный раствор выпаривался досуха, остаток осторожно нагревался в водороде до удаления хлористого аммония, а оставшийся осмий подвергался сильному прокаливанию.

По такому методу получается осмия приблизительно на 1,5% меньше теоретически необходимого. Осталось однако не выясненным происходит ли эта потеря вследствие окисления и улетучивания осмиевой кислоты или, что более вероятно, здесь имеет место механическая потеря при улетучивании хлористого аммония.

7. Осмиевая кислота хорошо растворяется в спирте и через некоторое время ее характерный запах исчезает и жидкость приобретает запах альдегида. Для более полного восстановления, к раствору осмиевой кислоты прибавлялся водный раствор формальдегида; смесь при нагревании постепенно темнеет и, наконец, делается непрозрачной темносинего цвета; через несколько часов выпадает осадок в виде тонких синевато-черных хлопьев, жидкость над ним бесцветна и совершенно не содержит осмия. Полученный таким образом осадок представляет собой не металлический осмий, а гидрат окиси.

Фильтрование производилось через трубку с асбестом с помощью тромпы и занимало весьма много времени (1—2 дня).

Четыре определения осмия в осмиевой кислоте дали вместо 74,9% такие результаты: 74,29%; 74,34%; 74,4%; 74,95%.

8. После того, как было установлено, что формальдегид восстанавливает осмиевую кислоту лишь до двуокиси осмия, были произведены опыты восстановления одним спиртом.

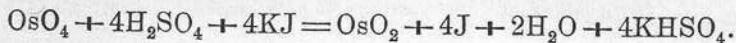
Спиртовый раствор осмиевой кислоты через некоторое время (при прямом солнечном освещении — через $\frac{1}{2}$ часа) изменяет свой желтый цвет в темносиний и приобретает запах уксусного альдегида; выделение осадка наступает по большей части через 5—6 часов, значительно скорее при нагревании.

Осадок по своему составу тождествен с описанным в отделе 7 и представляет, следовательно, Os(OH)₄. Этот метод особенно

пригоден для количественного определения осмия; анализ осмиевой кислоты дал содержание осмия в трех опытах: 74,53%; 74,77%; 74,4%, — вместо 74,9%.

9. Для исследования действия гидразин-гидрата на спиртовый раствор осмиевой кислоты, навеска вещества растворялась в 25 см³ спирта, к раствору прибавляли 10—15 см³ воды и гидразин-гидрат в небольшом избытке. Восстановление наступило моментально, но протекало неодинаково при соблюдении однообразных условий. По большей части возникает синевато-черный осадок и находящаяся над ним жидкость через некоторое время совершенно обесцвечивается; в других случаях получается хлопьевидный коричнево-черный осадок, жидкость над ним окрашена в коричневый цвет и осветляется лишь по прошествии многих дней. Получающийся осадок также не представляет металлического осмия и содержит значительное количество связанного кислорода.

10. Е. А. Klobbie¹⁾ предложил метод объемного определения небольших количеств осмия, использовав давно известный факт, что осмиевая кислота из подкисленного раствора иодистого калия выделяет иод по уравнению:



Свободный иод определяется титрованием раствором (n/100) серноватистокислого натра.

Если к водному раствору осмиевой кислоты прибавить иодистого калия и серной кислоты, то жидкость окрашивается сначала в желтый цвет, потом все темнеет и, наконец, через некоторое время выделяются синевато-черные кристаллы (OsO₂). Если через час протитровать коричнево-красную жидкость раствором (n/10) серноватистокислого натра, жидкость окрашивается, как родановое железо, и при капельной пробе трудно определить момент, когда связан весь иод, так как раствор оставляет на бумаге винно-красного цвета пятно, окраску которого трудно отличить от фиолетово-красной окраски, указывающей на присутствие иода. В ряде определений получено поэтому только 83—95% взятого в навеску иода. Метод вероятно применим только для очень разбавленных растворов осмиевой кислоты.

1) Chem. Zentralbl. 11, 69, 1898.

Из приведенных выше методов, №№ 1, 2, 5 и 10 совершенно непригодны для определения осмия в осмиеевой кислоте; метод 3-й дает хорошие, а метод 4-й несколько низкие результаты. Для определения осмия пригодны также методы 7, 8, 9, тогда как по 6-му получаются слишком низкие результаты.

Содержание предыдущих выпусков

Известий Института по изучению платины и других благородных металлов.

Вып. 1,— под редакцией Л. А. Чугаева. 1920. (*Распродан*).

Содержание: О назначении и задачах Института по изучению платины и др. благор. металлов, Л. А. Чугаева. Исследования над комплексными соединениями платины: I. О гидразиновых соед. платины; Л. А. Чугаева и М. С. Григорьевой. II. О гидроксиалминовых соед. платины, Л. А. Чугаева и И. И. Черняева.

Вып. 2,— под редакцией Л. А. Чугаева. 1921. Цена 95 к.

Содержание: Исследование над комплексными соединениями платины: III. О некоторых молекулярных перегруппировках в компл. соед. платины, Л. А. Чугаева и Н. К. Шененицына. IV. Новый способ получения солей хлоро- и бромо-платотриамино-вого ряда (солей ряда Клеве), Л. А. Чугаева. V. Об аммиачных соединениях плато-нитрита, Л. А. Чугаева и С. С. Кильтыновича. VI. Об изменении электропроводности в ряду аммиачных соединений плато-нитрита, Л. А. Чугаева и Н. А. Владимириова.

Вып. 3, посвященный памяти Л. А. Чугаева. 1924. (*Распродан*).

Содержание: Светлой памяти незабвенного Л. А. Чугаева, В. Н. Ильинцева. Лев Александрович Чугаев, биографич. очерк Э. Х. Фрицмана. Работы Л. А. Чугаева в обл. органич. химии, Г. В. Пингуловского. О работах Л. А. Чугаева по оптическим свойствам химических соединений, А. А. Гринберга. О работах Л. А. Чугаева в области комплексных соединений. В. Г. Хлопина. Исследования Л. А. Чугаева в области комплексов платины, И. И. Черняева. Обзор работ Л. А. Чугаева по спутникам платины, В. В. Лебединского. Институт для изучения платины и других благородных металлов, В. В. Лебединского. Памяти Л. А. Чугаева, Б. К. Климова.

Вып. 4,— под редакцией Н. С. Курнакова и Э. Х. Фрицмана. 1926. (*Распродан*).

Содержание: Первый отдел. О пентаминовых соединениях четырехвалентн. платины, Л. А. Чугаева. О новом ряде ацидо-амидо-тетраминовых производных четырехвалентн. платины, Л. А. Чугаева. О комплексных сульфокислотах платины, Л. А. Чугаева и С. Е. Красикова. О новом комплексном основании осмия, Л. А. Чугаева. О новом ряде комплексн. солей иридия, содержащих гидразин, Л. А. Чугаева. О комплексных соед. платины и палладия с органическими сульфидами, Л. А. Чугаева с сотр. О комплексн. соед. платины и палладия с органич. селенидами, Э. Х. Фрицмана. О новом ряде компл. соед. трехвалентн. иридия, В. В. Лебединского. Мононитриты двухвалентн. платины, И. И. Черняева. О приложении теории Гоша к комплексн. соед., А. А. Гринберга. О платиновых соединен. гидразина и изонитрилов, Л. А. Чугаева, М. С. Сканави-Григорьевой и А. Позняк. Твердость, микроструктура и электропроводность сплавов платины с серебром, Н. С. Курнакова и В. А. Немилова. Выделение чистой платины из платиновой руды (шлаковой платины), В. В. Лебединского и В. Г. Хлопина. Новая качественн. реакция на иридий и колориметри-

ческое определение небольших количеств иридия в платине, В. Г. Хлопина. Новые соединения и новый способ определен. платины, палладия и родия, В. Н. Иванова. Труды Аналитической Комиссии Платинового Института. Новый метод разделения платины и иридия, Б. Г. Карпова. Быстрое определ. палладия в платине, О. Е. Звягинцева. Второй отдел: рефераты, обзоры и извлечения.

Вып. 5,—под редакцией Н. С. Курнакова, Э. Х. Фрицмана и О. Е. Звягинцева, посвященный столетию существования русской платиновой промышленности. 1927. Цена 4 р. 50 к.

Содержание: Первый отдел. К столетию русской платины, О. Е. Звягинцева. Исторический очерк платинового дела в России, Э. Х. Фрицмана. Биографические сведения о некоторых деятелях в области русского платинового дела, Н. И. Степанова. О реакциях окисления комплексных соединений платины, Л. А. Чугаева и В. Г. Хлопина (сост. и обраб. Э. Х. Фрицманом). Нитриты платины (ст. II), И. И. Черняева. К теории комплексных соединений (ст. I), И. И. Черняева. О молекулярных перегрушировках гетерометаллических комплексных соединений, А. А. Гринберга и Н. К. Шпеницына. Об особом виде реакций вытеснения, наблюдаемых на комплексных соединениях, А. А. Гринберга. О тройных солях родия, О. Е. Звягинцева. Об анализах иридия, О. Е. Звягинцева. Исследование сырой уральской платины на содержание дви-марганца, О. Е. Звягинцева, М. И. Корсунского и Н. Я. Селякова. Второй отдел. К истории русской платины, Б. Н. Менщуткина. Об очищении и обработке сырой платины, П. Соболевского. Описание способа обработки сырой платины, платиновых обрезков и опилков, введенного на С.-Петербургском монетном дворе в 1841 г., Кованько 1-го. Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения, К. Клауса. Переводы и рефераты.

