

## О природе четырехокиси осмия. Обзор работ Л. А. Чугаева по осмию.

Составил Э. Фрицман.

К окислам, наиболее богатым кислородом, относятся кислородные соединения элементов, расположенных в первом вертикальном столбце восьмой группы Менделеевской таблицы. В настоящее время таковых известно три:  $\text{FeO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$  и  $\text{OsO}_4$ . Сравнительно недавно установлено О. Руффом (1913), что в этих соединениях все четыре атома кислорода непосредственно связаны с центральным атомом, валентность которого достигает максимальной величины — восемь.

Отдел окислов является одной из наилучшим образом изученных глав неорганической химии, и здесь мы имеем ряд основных положений, дающих нам возможность характеризовать тот или другой окисел. Между тем, вопрос о природе окислов элементов восьмой группы как-будто окончательно не решен, в частности это касается и осмия.

С теоретической точки зрения четырехокиси  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$  и  $\text{Os}$  должны быть кислотными. Как известно, окислы металлоидов являются летучими и чем более металличен элемент, тем менее летуч его окисел. При этом, однако, существенную роль играет степень насыщенности кислородом: у всех элементов IV—VIII групп периодической системы все предельно насыщенные окислы носят явный характер кислотности, как, например, наивысшие окислы  $\text{Si}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Mn}$ , а следовательно сюда же нужно отнести и наивысшие предельные окислы, известные для  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ru}$  и  $\text{Os}$ .

Другим важным признаком химической природы окислов является их отношение к воде. В этом смысле упомянутые три окисла, как кислотные, должны были бы образовать гидраты. Но это простое отношение затемняется обычной для окислов полимерностью молекулы или их ассоциированным состоянием.

Действительно, для четырехокиси осмия, например, в последнее время установлено существование, по крайней мере, двух модификаций (желтой и белой). Соответственных же гидратов пока не получено; иначе говоря, их существование не доказано.

Но мы имеем для Fe, Ru, Os водные соединения более низких окислов, с определенным кислотным характером, общего состава  $H_2M'_{\text{O}}_4$ . Далее, в частности для осмия известны гидраты осмиатов  $Me_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ , изоморфные, с нормальными теллуратами того же состава и потому рассматриваемые как кислые соли орто-кислоты ( $OsO_6$ )  $H_6$ .

Таким образом, для осмия известны два главных предельных типа кислородных кислот: один с четырьмя, другой с шестью атомами кислорода в комплексном радикале кислоты, т.-е.  $RO_4^{''''}$  и  $RO_6^{''''''}$ . Отсюда вытекает естественное следствие, что и высший окисел должен быть кислотным.

В виду того обстоятельства, что четырехокись осмия не давала соединений с водою и с основаниями, вследствие чего не были известны ни кислота, ни ее соли, которые бы соответствовали этому окислу, то уже первые исследователи считали это соединение нейтральным, подобным перекиси. Мы здесь не будем останавливаться на разных мнениях, опирающихся на чисто теоретические соображения, а только на взглядах, которые основывались на определенных экспериментальных данных. Определения молекулярного веса в различных растворителях не давали каких-либо определенных указаний. Впервые Л. А. Чугаев (в 1918 г.) определенно высказался за кислотный характер этого окисла, основываясь на том, что ему удалось получить продукты непосредственного соединения его со щелочами. Однако Г. Вартенберг (1920) и другие авторы, на основании своих исследований, отрицали кислотную природу этого окисла, считая его по крайней мере нейтральным. Третья группа исследователей, как, например, Краус и Вилькен (1925), в осторожной форме выражали сомнение относительно результатов Л. Чугаева. Наконец, многие считали этот вопрос далеко не разрешенным, ссылаясь на неопределенность и противоречивость результатов, полученных ими при определении электропроводности, концентрации водородных ионов и т. п.

За последние годы вновь стали появляться исследования, старающиеся доказать кислотные свойства четырехокиси осмия,

как, например, работы Г. Вартенберга (1925) и М. Иоста и Р. Уайта (1928), подтверждающие лишний раз наблюдения Л. А. Чугаева. Одновременно и в пятом издании книги Вернера (1923) „*Neuere Anschauungen*“ и во втором издании книги Вейнланда (1924) „*Einführung in die Chemie*“ тоже говорится как-то неопределенно и неуверенно о характере четырехокиси осмия, хотя и упоминается при этом о соединениях, полученных Л. Чугаевым (у первого на стр. 110, у второго на стр. 240).

Из всего сказанного явствует, что в химической литературе нет определенного, установившегося взгляда насчет четырехокиси осмия и его химической природы.

Между тем, вопрос этот вполне ясно и кардинально разрешен Л. А. Чугаевым уже в 1918—1919 гг. Виною такому явлению являются малая доступность русских работ иностранцам, а главным образом — неожиданная смерть Л. Чугаева. В целях восстановления истины и воздания должного заслугам Л. А., мною составлен настоящий очерк с подробным критическим разбором всего экспериментального материала, который мною найден и добыт относительно осмия. В этой работе по составлению очерка мне придало большую уверенность и то обстоятельство, что мои собственные исследования по четырехокиси осмия указывают на ее кислотный характер и еще более углубляют результаты и взгляды Л. Чугаева.

Все исследования Л. Чугаева по осмию распадаются на две группы. Первая группа обнимает все работы относительно химической природы четырехокиси осмия: 1) о комплексных производных четырехокиси осмия<sup>1</sup>, под заглавием „новая реакция на OsO<sub>4</sub>“; 2) о солеобразующих свойствах осмиеевой кислоты<sup>2</sup>; 3) о распределении четырехокиси осмия между четыреххлористым углеродом, водою и щелочью<sup>3</sup>; 4) каталитические свойства осмиеевой кислоты<sup>4</sup>; 5) о скорости отгонки осмиеевой

<sup>1</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О., 48, 1916, 1916; Zeit f. anorg. u. allg. Chem., 148, 68, 1925.

<sup>2</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О., 50, 294, 1918; Сообщ. о научно-техн. раб. в Респ., вып. II, 1920, стр. 124; с. ч., 167, 462, 1918.

<sup>3</sup> Упоминание в Изв. Инст. по изуч. платины и др. благ. метал., в. 3, 78, 1924; и в Сообщ. о н.-т. раб. Респ., л. с.

<sup>4</sup> Упоминание в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. метал., 3, 78, 1924. Доложено 2 марта 1922 г. в Р. Ф.-Х. О.

кислоты из водных растворов<sup>1</sup>. Вторая группа обнимает собою работы по изучению химических свойств осмия: 6) о новом комплексном основании осмия<sup>2</sup>; 7) превращения в ряду производных осмиевой кислоты<sup>3</sup>.

## I. О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ЧЕТЫРЕХОКИСИ ОСМИЯ.

Приступая в последние годы своей жизни к совершенно новой области работ: к изучению осмия, а затем рутения, Л. А. Чугаев сразу сосредоточивает все свое внимание на кардинальном вопросе об интересном и в то же время загадочном характере наиболее простого и типичного соединения осмия с кислородом, т.-е. четырехокиси осмия. Вопрос о химической природе этого окисла до Л. А. Чугаева, как было указано, оставался не решенным, несмотря на то, что со времени его открытия Теннантом в 1804 г. и первого исследования его Вокеленом в 1814 г. прошло целое столетие.

Изучение четырехокиси осмия до последнего времени касалось главным образом таких реакций, которые сопровождаются восстановлением четырехокиси осмия и переходом ее в соединения с низшей валентностью. Одни, как Берцелиус, а в новейшее время Д. И. Менделеев и В. Оствальд, считали ее за ангидрид слабой кислоты, другие же, как Клаус<sup>4</sup>, а за ним Везэ<sup>5</sup> и Муассан<sup>6</sup>, вовсе отрицали кислотную природу этого окисла, основываясь на отрицательных данных эксперимента.

Со свойственной ему проницательностью и критической чуткостью Л. А. Чугаев, с первых же шагов в совершенно новой для него области, уверенно направляет свою работу на

<sup>1</sup> Протокол засед. Плат. Инстит. от 18 марта 1919 г.

<sup>2</sup> Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. метал., 4, 48, 1926; Zeit. f. anorg. u. allg. Chem., 148, 65, 1925.

<sup>3</sup> Ж. Р. Ф.-Х. О., 52, 424, 1920.

<sup>4</sup> Bull. de l'Acad. St. Petersb., t. VI, p. 169, 1863, где Клаус приравнивает этот окисел к перекисям.

<sup>5</sup> M. F r e m y. Encyclopédie chim., t. III, cah. 17, pasc. 1, p. 70, 1900: „перекись осмия, OsO<sub>4</sub>, неправильно называемая осмиевой кислотой, надосмиевой кислотой, на самом деле — не кислота“.

<sup>6</sup> Traité de chimie minérale de Moissan: „перекись осмия — не ангидрид (Клаус). Водный раствор не окрашивает лакмуса в красный цвет и не электролит (Bleckerode), не соединяется со щелочами в соли“.

установление кислотного характера четырехокиси осмия путем непосредственного соединения четырехокиси осмия с третичными основаниями. Им впервые получены для нее комплексные производные с пиридином, пикалином, хинолином, уротропином, а с металлическими основаниями — в аналитически чистом состоянии хорошо кристаллизующиеся соли. Но для окончательного решения и выяснения столь важного вопроса, такой успех показался осторожному и основательному в своих суждениях исследователю, каковым был Л. А. Чугаев, недосточным, и он вскоре же (1918) предпринял весьма важную и интересную работу по изучению распределения четырехокиси осмия между растворителями: четыреххлористым углеродом, водою и щелочью, и напеч, что от прибавления щелочей к воде коэффициент распределения четырехокиси осмия сильно меняется и что окись ни в коем случае не может считаться индифферентным соединением и носит в себе явный отпечаток кислотного ангидрида. Но и этого мало: Л. А. в 1921 г. старается найти и в кинетике разложения перекиси водорода в щелочном растворе четырехокисью осмия еще более тонкие доказательства своему основному положению. Оказалось, что здесь существует ясно выраженный максимум, соответствующий вероятно наивысшей концентрации ионов образовавшейся соли четырехокиси осмия, и что дальнейшее прибавление едкого натра уменьшает скорость разложения в несколько десятков раз, что тесно связано с уменьшением числа свободных ионов гидрата четырехокиси осмия. Этот метод может считаться еще более чувствительным, чем метод определения электропроводности, так как можно работать с растворами, содержащими меньше  $10^{-6}$  молекулы  $\text{OsO}_4$  в литре воды.

Таким образом Л. А. Чугаеву удалось экспериментально доказать кислотную функцию четырехокиси осмия и, без сомнения, ему всецело принадлежит заслуга и приоритет разрешения столь трудного вопроса, остававшегося в течение столетия открытым. Этим мы нисколько не хотим умалить значение и достоинство недавно появившейся в печати работы двух американских химиков Д. М. Иоста и Р. И. Уайта<sup>1</sup>, предпринявших девять лет спустя по незнанию русского языка и недо-

---

<sup>1</sup> Journ. Am. Chem. Soc., 50, 81, 1928.

ступности для них русской литературы, то же самое исследование, будучи в неведении о существовании такой работы Л. А. Чугаева.

### 1. Комплексные производные четырехокиси осмия.

Л. А. Чугаев и И. И. Черняев<sup>1</sup>.

Производные могут быть получены при действии на четырехокись осмия некоторых третичных оснований, как-то: пиридина, николина, хинолина, уротропина и т. д.

Из четырехокиси осмия и избытка уротропина получается соединение, хорошо кристаллизующееся в виде оранжево-желтых чешуек и плоских игл, почти нерастворимое в 'холодной воде. Это соединение отличается сравнительно большой прочностью: оно не пахнет четырехокисью осмия, если отсутствует влага<sup>2</sup>.

Для анализа вещество было сожжено по Деништетту и образовавшаяся четырехокись осмия собиралась в раствор иодистого калия, подкисленного сернокофом кислотою, и оттитровывалась по Клоббиэ; азот определен по Дюма.

Анализ дал следующие результаты:

0,1073 г вещества требовали 15,48 куб. см  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (титр 0,001174 J);  
0,1467 г " лали 11,7 куб. см  $\text{N}_2$  при  $t=22^\circ$  и  $h=747$  мм.

Для  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4\text{Os}_2\text{O}_8$

вычислено: Os 63,08%; N 9,26%;  
найдено: Os 63,31%; N 9,28%.

Следовательно, состав этого соединения отвечает формуле  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 \cdot 2\text{OsO}_4$ . В виду трудной растворимости его

<sup>1</sup> Это исследование является первою работою Льва Александровича по осмию; оно озаглавлено им „Новая реакция на четырехокись осмия“ и помещено в виде протокольной заметки в Ж. Р. Ф.-Х. О. за 1916 г. До этого не было известно ни одного комплексного или иного соединения, которое можно было бы рассматривать как непосредственное производное четырехокиси осмия.

К сожалению, других материалов по этому вопросу не найдено, но несомненно, что Л. А. Чугаев продолжал интересоваться соединениями этого класса, на что указывает ряд аминопроизводных четырехокиси осмия, сохранившихся среди его препаратов. (Э. Ф.).

<sup>2</sup> Предел ощущения  $\text{OsO}_4$  по запаху лежит около  $2 \times 10^{-5}$  мг в 1 куб. см воздуха, т.-е. он в три раза ниже такового для иодоформа ( $6 \times 10^{-5}$ ). (Вартенберг).

в воде, оно может служить для распознавания четырехокиси осмия или уротропина, при чем 0,05 мг последнего могут быть с удобством определены<sup>1</sup>.

Пиридиновое соединение также кристаллично, но не могло быть изолировано в чистом состоянии.

## 2. О солеобразующих свойствах четырехокиси осмия.

Л. А. Чугаев<sup>2</sup>.

„Четырехокись осмия, важнейшее и интереснейшее соединение металла осмия, сначала получила название «осмиевой кислоты». Впоследствии, однако, Клаус, а вслед за ним многие другие химики, стали отрицать кислотные свойства этого вещества главным образом на том основании, что никому не удавалось приготовить солей, отвечающих данному окислу как

1 Для этого применяется 10% раствор четырехокиси осмия, прибавляемый в избытке к испытуемому раствору, предварительно сгущенному выпариванием.

2 Являясь второй работой по осмиию и прямым следствием предыдущей, данное исследование является чрезвычайно важным и интересным, как уже указано во введении, для решения вопроса о химической природе четырехокиси осмия. Работа эта опубликована Л. Чугаевым в виде кратких заметок [1. Ж. Р. Ф.-Х. О., 50, 294, 1918: „О солеобразующих свойствах осмиевой кислоты“; 2. С. г., 167, 162, 1918: „О кислотной функции четырехокиси осмия“; 3. Сообщ. о н.-т. раб. Респ., II, стр. 124, 1920: „О химической природе четырехокиси осмия“] под различными заглавиями в разное время, что указывает на то важное значение, которое он придавал этим опытам.

Несмотря на довольно полную разработку данной темы, как видно будет дальше, Л. А. по присущей ему осторожности, не опубликовал свои данные полностью, желая собрать побольше веского материала и затем уже выступить со серьезной статьей.

Это обстоятельство дало повод Э. Краусу и Д. Вилькену [Zeit. f. anorg. u. allg. Chem., 145, 151, 1925 в статье „Об окиси восмивалентного осмия“, хотя и в осторожной форме, усомниться в правильности наблюдений и в существовании полученных Л. А. Чугаевым соединений: „перед нами лишь короткое сообщение Л. А. Чугаева о том, что им получены соединения четырехокиси осмия. Не говоря о том, что работа эта вследствие отсутствия более полных данных является недоказательной, мы не думаем, чтобы названный автор, насколько вообще можно что-либо заключить из его статьи, действительно имел в руках соединения восмивалентного осмия, и мы скорее того мнения, что до исследования наступило разложение... В согласии с этими возражениями (подразумевается:

кислотному окислу. Причина неудач, постигших в этом отношении многих исследователей, начиная от Берцелиуса и Клауса, как оказалось, сводится к чрезвычайно большой растворимости, которой отличаются соли четырехокиси осмия. В очень крепких растворах они, однако, без труда могут быть получены, а одна из них, именно соль цезия, отвечающая составу  $2\text{OsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ , выделяется даже из умеренно концентрированного раствора при сливании компонентов<sup>“1”</sup>.

#### Соединение четырехокиси осмия с гидратом окиси калия.

Калиевое соединение получается взаимодействием 2 г  $\text{OsO}_4$  и около 1,5 г  $\text{KOH}$  в присутствии 0,6 куб. см воды. Выпавшие при этом кристаллы отжаты на пористой пластинке и высушены в эксиккаторе над фосфорным ангидридом и твердым едким калием. Выход 2,4 г. Под микроскопом видны шестиугольные таблички желто-бурового цвета, в массе же вещество окрашено почти в черный цвет.

Анализ описываемых здесь соединений производится просто: содержание металла в соли определяется путем титрования серной кислотой в присутствии метилоранжа, а содержание осмия — путем титрования гипосульфитом по Клоббизу. Титр серной кислоты = 0,00480, титр гипосульфита = 0,003225 л.

---

координационной теории А. Вернера), нам не удавалось получить соединений состава, приписываемого им Чугаевым, за исключением одного первого соединения (т.-е.  $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{KOH}$ )... “ Далее авторы говорят, что им тоже никогда не удавалось получить этих соединений и по методу Чугаева, т. е. взаимодействием водных растворов четырехокиси осмия и едких щелочей.

Приводимые в дальнейшем данные ясно показывают, что названные авторы, введенные в заблуждение краткостью сообщения, ошибаются; кроме всего прочего, следует еще заметить, что во французской заметке Л. Чугаева говорится о слиянии водных растворов реагентов исключительно по поводу гидрата окиси цезия, образующего менее растворимое соединение.

Очень простым и изящным путем, совершенно резко отличающимся от очень сложных манипуляций Краусса и Вилькена, Чугаеву удалось получить определенной индивидуальности соединения в аналитически чистом состоянии, в то время как упомянутые авторы, при повторении опытов Л. Чугаева, впали в ошибку, которая отмечена ниже. (Э. Ф.).

<sup>1</sup> Слова Чугаева из русской заметки.

Изв. Плат. Инст., в. 7.

Анализ кристаллов дал следующие результаты:

- 1) 0,1054 г вещества потребовали: 5,8 куб. см  $H_2SO_4$  и 46,1 куб. см  $Na_2S_2O_3$ ;  
2) 0,1068 г " " 6,8 " " 45,4 куб. см  $Na_2S_2O_3$ ;  
3) 0,1251 г " " 6,9 " " (отчет не удался).

Для  $OsO_4 \cdot 2KOH$

вычислено:	K 21,28%	Os 52,04%
найдено:	K 1) 21,01%; 2) 22,54%; 3) 21,07%;	Os 1) 52,20%; 2) 51,54%;

В среднем отношение K:Os = 2:1.

Криоскопические определения дали следующее:

$t^\circ = 1,422^\circ$ . Вес воды из пипетки = 9,84 г.

- 1) 0,5974 г вещества в 9,84 г воды:  $t_1 = 0,234^\circ \Delta_1 = 1,178^\circ$ ;  
2) 0,8036 " " :  $t_2 = 0,763 \Delta_2 = 0,659^\circ$ ;  
3) 0,0948 " " :  $t_3 = 1,182 \Delta_3 = 0,240^\circ$ ;  
4) 3,2400 " раствора из (2) " 9,84 " :  $t_4 = 1,070 \Delta_4 = 0,352^\circ$ .

Вычисление дает:

- 1)  $C_1 = 6,07\%$ ;  $M_1 = 95,8\%$ ;  $i_1 = 3,83\%$ ;  
2)  $C_2 = 8,187\%$ ;  $M_2 = 90,0\%$ ;  $i_2 = 4,08\%$ ;  
3)  $C_3 = 0,9634\%$ ;  $M_3 = 74,7\%$ ;  $i_3 = 4,91\%$ ;  
4)  $C_4 = 1,368\%$ ;  $M_4 = 72,3\%$ ;  $i_4 = 5,08\%$ .

Соединение четырехокиси осмия с гидратом окиси рубидия.

Четырехокись осмия образует с гидратом окиси рубидия, повидимому, два соединения: первое получается при избытке щелочи — вероятно  $OsO_4 \cdot 2RbOH$  (нечистое, ибо отношение  $Rb:Os = 1,6:1$ ), которое затем при перекристаллизации из малых количеств воды дает второе соединение  $OsO_4 \cdot RbOH$ .

а) При избытке рубидиевой щелочи. Если взять 1 г  $OsO_4$  на 1 г  $RbOH$  и 0,5 куб. см воды и смесь сначала нагреть, а затем охладить при растирании стеклянной палочкой, то выпадает мелко кристаллический осадок цвета красного фосфора, состоящий из мелких призмочек или тонких иголочек. Анализ дал отношение  $Rb:Os = 1,6:1$ .

б) При теоретических количествах  $Rb:Os = 1:1$ . Если взять примерно 1,3 г  $OsO_4$  на 0,5 г  $RbOH$  и 0,5 куб. см воды, то образуется осадок оранжевого вещества, состоящего из крупных, красивых, кристаллических пластинок, на ряду с мелкими.

Анализ дал отношение Rb:Os = 2:3. Может быть, этот осадок представляет собою смесь двух соединений.

в) В виду изложенного, остатки веществ из опытов (а) и (б) соединены вместе, перекристаллизованы из очень маленьких количеств воды, отжаты на пористой пластинке, высушены над фосфорным ангидридом и твердым едким кали. Получились однородные кристаллы: таблички коричневого цвета, размером гораздо больше таковых во втором опыте.

Анализ крупных шестиугольных табличек коричневого цвета дал следующее:

- 1) 0,1142 г вещества требовали 3,3 куб. см  $H_2SO_4$  и 50 куб. см  $Na_2S_2O_3$ ;  
2) 0,0841 „ „ (отчет не удался) 15 „ „  $Na_2S_2O_3$ .

Для  $OsO_4 \cdot RbOH$

вычислено: Rb 28,81%; Os 53,50%;  
найдено: Rb 1) 24,06%; Os 1) 52,55%;  
2) — 2) 53,84%.

Отношение Rb : Os = 1,02 : 1.

#### Соединение четырехокиси осмия с гидратом окиси цезия.

Четырехокись осмия образует с гидратом окиси цезия два определенных соединения.

а) Соединение  $OsO_4 \cdot CsOH$ . Для его приготовления взята 1 мол. четырехокиси осмия на 2 мол. гидрата окиси цезия. Первоначально желтые кристаллы, после сушки над фосфорным ангидридом и твердым едким кали, побурели. Соединение представляет крупные, бурые, шестиугольные таблички.

Анализ бурых кристаллов дал следующее:

- 1) 0,1210 г вещества требовали 3,1 куб. см  $H_2SO_4$  и 45 куб. см.  $Na_2S_2O_3$ ;  
2) 0,1896 „ „ 1 „ „ 8,5 „ „  $H_2SO_4$ , 51,9 „ „  $Na_2S_2O_3$ .

Для  $OsO_4 \cdot CsOH$

вычислено: Cs 82,84%; Os 47,16%;  
найдено: Cs 1) 83,80%; Os 1) 47,48%;  
2) 82,66%; 2) 45,08%.

Отношение (из II) Cs : Os = 1,05 : 1.

б) Соединение  $2OsO_4 \cdot CsOH$ . Из 1 г четырехокиси осмия и 0,8 г гидрата окиси цезия получено 0,7 г соединения в виде

<sup>1</sup> Другой препарат.

крупных оранжевых пластинок или коротких призм. Анализ их дал следующее:

- 1) 0,1080 г вещества требовали 1,65 куб. см  $H_2SO_4$ ;
- 2) 0,0535 " " " 25, 5 " "  $Na_2S_2O_3$ .

Для  $2OsO_4 \cdot CsOH$

вычислено: Cs 20,09%; Os 58,01%;  
найдено: Cs 19,90%; Os 57,79%.

Другой препарат, полученный из 8% раствора четырехокиси осмия и небольших количеств гидрата окиси цезия, был получен в виде осадка, отсосан на воронке, отжат на пористой пластинке и высушен над фосфорным ангидридом и твердым едким кали.

Анализ этого препарата дал следующее:

0,0491 г вещества требовали 28,7 куб. см  $Na_2S_2O_3$ .  
Найдено Os 58,52%, вместо теор. 58,01%.

Так как это соединение, в отличие от первого, гораздо труднее растворимо в воде, то оно может быть осаждено из умеренно-концентрированного раствора при слиянии компонентов, как показывает последний опыт.

Соединение четырехокиси осмия с едким баритом получено, но не проанализировано.

Соединение четырехокиси осмия с комплексным основанием  $[Rh_4PyCl_2]OH$ .

Если к подщелоченному раствору четырехокиси осмия прибавить насыщенный на холода раствор  $[Rh_4PyCl_2]Cl_4$ , то выпадают желтые кристаллы комплексной соли  $2OsO_4[Rh_4PyCl_2]OH$ , почти не издающие запаха окисла осмия.

Анализ этих кристаллов дал следующее:

0,0875 г вещества дали 0,0088 г Rh (восст. Hz. и щелочью);  
0,2523 " " " 0,0549 " Os (взвешено).

Для  $2OsO_4 [Rh_4PyCl_2]OH$

вычислено: Rh 10,18%; Os 37,73%;  
найдено: Rh 10,06%; Os 37,61%.

Следовательно, это комплексное соединение представляет аналог соединения  $2OsO_4 \cdot CsOH$ .

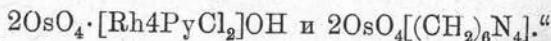
Подводя итоги настоящему исследованию, мы можем сделать следующие выводы<sup>1</sup>:

1. „Получены в аналитически чистом состоянии следующие соли четырехокиси осмия состава:  $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{KON}$ ,  $\text{OsO}_4 \cdot \text{bOH}$ ,  $\text{OsO}_4 \cdot \text{CSO}_4$ ,  $2\text{CsO}_4 \cdot \text{CsOH}$ . Все они различаются между собою некоторыми физическими свойствами: кристаллической формой, цветом кристаллов и отчасти растворимостью“.

2. „В водном растворе все эти соли окрашены в желто-бурый цвет и, видимо, подвергнуты сильному (но не полному) гидролизу, как это и следует ожидать от солей, отвечающих ангидриду с очень слабо выраженным кислотными свойствами. Кислоты обесцвечивают эти растворы, и если концентрация не очень мала, то имеется полная возможность оттитровать всю щелочь, пользуясь желто-бурой окраской в качестве индикатора“.

3. „По силе кислотных свойств гидратов четырехокиси осмия, последние сравнимы с угольной кислотой, но слабее ее. Это следует, между прочим, из того обстоятельства, что с раствором соды четырехокись осмия дает ясное желтое окрашивание, которое однако исчезает при пропускании тока угольного ангидрида. Двуугольнонатриевая соль такого окрашивания уже не дает. В растворе  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  четырехокись осмия растворяется очень бледно-желтым цветом. Появление окраски указывает также на образование солеобразных соединений четырехокиси осмия“.

4. „Существование солей состава  $\text{OsO}_4 \cdot 2\text{MOH}$ ,  $\text{OsO}_4 \cdot \text{MOH}$  и  $2\text{OsO}_4 \cdot \text{MOH}$  ясно доказано. Кроме соединений  $2\text{OsO}_4 \cdot \text{MeOH}$ , получены сравнительно устойчивые, хорошо индивидуализированные комплексные соли четырехокиси осмия с родий-тетрапиридин-дихлор-основанием (давно описанным Иёргенсоном) и с уротропином. Они отвечают составу:



5. „Существование солей типа  $2\text{OsO}_4 \cdot \text{MeOH}$  явно указывает на образование здесь поликислот, содержащих по несколько

<sup>1</sup> Выводы составлены мной путем искусственного сопоставления оригинальных фраз Л. Чугаева, взятых из трех цитированных выше заметок (с некоторыми вставками и изменениями), отмечены ковычками. (Э. Ф.).

атомов осмия в молекуле (например,  $2\text{OsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Это тоже характерно для слабокислотных ангидридов, которые, подобно  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и др., обнаруживают явную тенденцию к образованию поликислот<sup>1</sup>.

6. „Наконец, кислотные свойства четырехокиси осмия вытекают также из того обстоятельства, что упругость пара этого соединения сильно понижается от прибавления щелочей или оснований (сильное уменьшение или полное отсутствие резкого запаха четырехокиси осмия — крайне чувствительная реакция с пределом  $2 \cdot 10^{-5}$  мг/см<sup>3</sup>, как выше упомянуто)“.

7. „Равным образом, на кислотную функцию четырехокиси осмия указывает то обстоятельство, что коэффициент распределения четырехокиси осмия между четыреххлористым углеродом и водой, от прибавления к последней едких щелочей, очень сильно изменяется. Опыты в этом направлении, начатые по моему предложению А. И. Лукашуком, уже дали вполне определенные результаты“ (см. работу 3).

8. Кроме того, на кислотность четырехокиси осмия несомненно указывает существование максимума и минимума катализического действия этого окисла на перекись водорода в щелочном растворе разных концентраций, в зависимости от числа свободных ионов образующейся при этом соли четырехокиси осмия (см. работу 4).

### ~~3. О распределении четырехокиси осмия между четыреххлористым углеродом, водою и щелочью.~~

Л. А. Чугаев и А. И. Лукашук<sup>1</sup>.

Для более веского доказательства кислотной функции четырехокиси осмия, было предпринято изучение распределения четырехокиси осмия между двумя несмешивающимися растворителями в отсутствии и в присутствии щелочи. В случае индифферентности окисла осмия, коэффициент распределения, при прибавлении щелочи к данной системе, не должен сильно меняться; в случае же кислотного характера окисла осмия, коэффициент

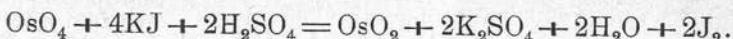
<sup>1</sup> Систематизация материала и все вычисления выполнены А. И. Лукашуком.

Это исследование хронологически является третьей работой и тесно связано с предыдущей, так как тема ее прямо вытекает из тех данных,

распределения должен сильно перемещаться в сторону щелочи. Опыт действительно подтвердил последнее, что находится в полном согласии с теми результатами, которые получены в предыдущем исследовании.

Все описываемые здесь определения производились в водяном термостате с терморегулятором Оствальда. Для измерения температуры служил термометр Бекмана, установленный по эталону (термометр Бодэна). Растворимость при 0° определялась в другом термостате, наполненном водой со льдом.

Для опытов служил препарат фирмы Шеринг. Определение четырехокиси осмия производилось путем титрования (метод Клоббиэ). Навеска раствора переносилась в колбочку, снабженную пришлифованным обратным холодильником, затем прибавлялось достаточное количество иодистого калия и разбавленной серной кислоты, после чего полученная смесь нагревалась на водяной бане при 55° в течение 15 минут. При этом четырехокись осмия выделяет из подкисленного серной кислотой раствора иодистого калия свободный иод, согласно уравнению



Жидкость после взаимодействия окрашена в темновзеленый цвет. Выделившийся свободный иод титровался раствором гипосульфита. Так как темная окраска раствора сильно затрудняла определение конца титрования, то к титруемому раствору прибавлялся хлороформ, что давало возможность легко отметить конец титрования по окончательному исчезновению фиолетовой окраски хлороформа. При описанных условиях, точность метода доходит до 0,01%.

---

которые получены Л. Чугаевым при изучении солей, образуемых четырехокисью осмия. Выполнение ее относится к 1918 г. О результатах этой работы упоминается (Сообщ. о н.-т. раб. Респ., II, 1920, стр. 124) в краткой заметке в 1920 г.

Четыре года спустя, Г. Вартенберг [Lieb. Ann., 440, 99, 1924], отмечает такое же перемещение коэффициента распределения четырехокиси осмия в той же системе в сторону щелочи (качественно) и допускает вероятно существование иона  $\text{HOsO}_5^-$ . Наконец, в 1928 г. появилась работа Д. М. Иоста и Р. И. Уайта [Journ. Amer. Chem. Soc., 50, 81, 1928], пользовавшихся теми же методами и пришедших к тем же результатам, что и Л. А. совместно с А. И. Лукашуком. (Э. Ф.).

Определение растворимости четырехокиси осмия  
в воде.

В колбочку с притертой пробкой вносится пипеткой определенный объем воды и избыток четырехокиси осмия. Колбочка помещается в термостат и, с соблюдением обычных предосторожностей, выдерживается в нем в продолжение многих часов. После того как установится равновесие, из колбочки отбирается некоторое количество раствора во взвешенный стаканчик с притертой пробкой и взвешивается, после чего в нем определяется содержание четырехокиси осмия. Параллельно с этим определялся и уд. вес данного раствора.

Полученные при этом результаты сведены в следующей таблице:

ТАБЛИЦА 1.

Температура	Количество $\text{OsO}_4$ в 100 г насыщен- ного раствора	Уд. вес насы- щенного раство- ра $d_4^t$	Растворимость четырехокиси осмия в 100 г воды
25°	6,23	1,0601	6,60
0	5,07	1,0470	5,30

Числа второго столбца таблицы представляют среднее из двух определений: 6,24% и 6,22% для темп. 25° и 5,10% и 5,03% для 0°. Из таблицы следует, что растворимость<sup>1</sup> четырехокиси осмия в воде (100 г) составляет при 25°—6,60, при 0°—5,30.

Распределение четырехокиси осмия.

Было проведено два ряда параллельных исследований: один на системе  $\text{CCl}_4-\text{OsO}_4-\text{H}_2\text{O}$ , другой на системе  $\text{CCl}_4-\text{OsO}_4-(\text{H}_2\text{O}+\text{NaOH})$ .

<sup>1</sup> Ср.: Г. Вартенберг, I. c.  $d_{20}^4 = 6,47$ .

В сосуд, содержащий смесь растворителей<sup>1</sup> одной из данных систем, вносились некоторое количество  $\text{OsO}_4$ , после чего все помещалось в термостат и выдерживалось там в течение долгого времени, достаточного для установления равновесия. После этого, производилось определение, с одной стороны, концентрации  $\text{OsO}_4$  в каждом из двух образовавшихся растворов, а с другой стороны, их уд. в.

Полученные для системы  $\text{CCl}_4 - \text{OsO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  результаты сведены в следующей таблице:

ТАБЛИЦА 2.

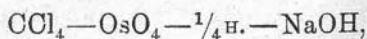
Весовой % $\text{OsO}_4$ в водном растворе	Весовой % $\text{OsO}_4$ в рас- творе $\text{CCl}_4$	W Содержание $\text{OsO}_4$ в 1 л воды	C Содержание $\text{OsO}_4$ $\text{CCl}_4$	Уд. вес рас- твора $\text{OsO}_4$ в воде	Уд. вес рас- твора $\text{OsO}_4$ в $\text{CCl}_4$	K = C : W. Коэффициент распреде- ления
0,84	2,79	3,805 г	46,292 г	1,0014	1,6096	14,0
0,60	5,61	6, 04	92, 97	1,0050	1,6530	15,3
1,08	7,97	10, 85	134, 07	1,0101	1,6816	13,0
2,04	17,80	20, 81	312, 77	1,0199	1,8045	15,0
4,27	31,08	44, 49	634, 48	1,0419	2,0400	14,3

Средняя величина  $K = 14,3$ .

Как видно из таблицы, коэффициент распределения четырехокиси осмия между водой и четыреххлористым углеродом остается постоянным (в пределах ошибки опыта), несмотря на широкие изменения концентрации (до двенадцатикратных).

Совершенно иная картина получается, если в предыдущей системе воду заменить раствором едкой щелочи, в данном случае  $\frac{1}{4}$  н. раствором едкого натра.

Результаты, полученные для системы



сведены в таблице 3.

<sup>1</sup> Свеже перегнанные средние фракции, не подвергнутые специальной очистке, как у американских химиков.

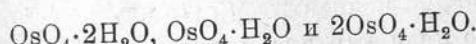
ТАБЛИЦА 3.

Весовой % OsO <sub>4</sub> в рас- творе 1/4 н. NaOH	Весовой % OsO <sub>4</sub> в рас- творе CCl <sub>4</sub>	W	Содержание OsO <sub>4</sub> в 1 л 1/4 н. NaOH	C	Содержание OsO <sub>4</sub> в 1 л CCl <sub>4</sub>	Уд. вес рас- твора OsO <sub>4</sub> в 1/4 н. NaOH	Уд. вес рас- твора OsO <sub>4</sub> в CCl <sub>4</sub>	K = C: W. Коэффициент распреде- ления
0,85	0,50	8,660 г	7,865 г	1,0070	1,5730	0,90		
1,50	1,10	15,216	17,377	1,0144	1,5798	1,14		
1,98	1,68	20,406	26,966	1,0806	1,5860	1,32		
4,58	11,18	51,286	187,187	1,1197	1,6860	3,65		

Как видно из таблицы, коэффициент распределения четырехокиси осмия между четыреххлористым углеродом и водным едким натром значительно ниже коэффициента предыдущей системы; кроме того, он сильно меняется в зависимости от концентрации четырехокиси осмия. Это указывает на то, что OsO<sub>4</sub> ни в коем случае не может считаться индифферентным веществом и что в нем довольно ясно выражены слабокислотные свойства.

Что же касается предположения Вартенберга, Иоста, Уайта и др. исследователей, что в водном растворе существует H<sub>2</sub>OsO<sub>5</sub>, то оно является совершенно гипотетическим, ибо мы не имеем никаких данных для этого. Лучше в этом вопросе держаться более осторожной позиции.

Согласно формулам найденных солей, можно допустить, на основании всех данных, существование трех соединений:



Принимая во внимание эти выводы и слабокислотные свойства осмивого ангидрида, мы скорее всего должны считать, что в водном растворе четырехокиси осмия имеется смесь многих поликислот, причем удалось получить производные трех кислот, соответствующих только что упомянутым трем стехиометрическим формулам. Поэтому гораздо целесообразнее за такими образованиями оставить название гидратов четырехокиси осмия, как это проведено в данном очерке, пока дальнейшие

исследования не прольют света в эту еще совершенно темную область. В этом очерке оставлены выражения: осмиевая, надосмиевая, перосмиевая кислота, перекись осмия и т. п., как такие, которые применены в соответствующих местах Чугаевым, Клаусом, Фреми, Иостом и др. авторами; отныне лучше применять только названия „четырехокись осмия, гидрат, полигидрат (ди, три и т. д.) четырехокиси осмия“.

Наконец, мы еще отметим, что природа оснований будет иметь большое значение при установлении таких гидратов, как это можно заключить из немногочисленных опытов Л. Чугаева.

Далее становится понятным и то обстоятельство, что определения электропроводности и числа водородных ионов и т. п. дают неопределенные и сбивчивые результаты; это объясняется исключительно различной степенью ассоциации молекул компонентов и самих гидратов четырехокиси осмия в водных растворах, полученных при самых разнообразных условиях, которые до сих пор не учитывались.

Помимо описанных определений растворимости и коэффициентов распределения четырехокиси осмия, был предпринят ряд определений молекулярного веса  $\text{OsO}_4$  в водных растворах различной концентрации криоскопическим методом, но полученные данные слишком малочисленны и бессвязны, чтобы можно было их обработать и делать какие-нибудь выводы<sup>1</sup>.

#### ~~4. О каталитическом разложении перекиси водорода в щелочном растворе четырехокисью осмия.~~

Л. А. Чугаев и Я. И. Бикерман<sup>2</sup>.

Четырехокись осмия разлагает щелочной раствор перекиси водорода, причем на несколько мгновений появляется вишнево-красная окраска, причина появления которой заключается в образовании какого-то соединения. В связи с этим

<sup>1</sup> В связи с этими соображениями и с любезного согласия А. И. Лукашука, мною начаты определения молекулярного веса  $\text{OsO}_4$  в водных растворах при особых условиях. (Э. Ф.).

<sup>2</sup> Это исследование было предпринято в 1921 г. и результаты его доложены в заседании Р. Ф.-Х. О. от 2-го марта 1922 г. Рукопись этой работы мною не найдена среди научного наследства покойного Л. А., но ввиду чрезвычайного интереса полученных результатов исследования, здесь приводится содержание работы в кратком изложении Я. И. Бикермана. (Э. Ф.).

было предположено исследовать кинетику наблюденного Л. А. Чугаевым взаимодействия и выделить соединение, вызывающее упомянутую окраску. Вторая часть задачи осталась не выполненной.

Перекись водорода изготовлена обычным способом из оксилита и перегнана; четырехокись осмия была очищена двойной перегонкой: один раз с кислотою, другой раз со щелочью. Едкий натр приготовлен из металлического натрия. Вода, применявшаяся для этого исследования, была очищена многочтной перегонкой в присутствии марганцевокалиевой соли с кислотой и затем едкого барита и сохранялась в хорошо парафинированных сосудах. Вся стеклянная посуда, применявшаяся для этого исследования, была предварительно обработана паром соляной кислоты, а затем воды.

Для измерения скорости разложения перекиси водорода, в колбочке смешивались растворы перекиси водорода, едкого натра и четырехокиси осмия, причем концентрация первой в смеси колебалась между 0,1% и 2%, и затем все помещалось в термостат. Через определенные промежутки времени пипеткой отбирались пробы и оттитровывались 0,01 н. раствором марганцевокалиевой соли. Таких опытов проделано свыше 50.

В итоге этих определений найдено, что разложение перекиси водорода в щелочном растворе ускоряется при содержании четырехокиси осмия, равном  $1^{-6}$  моля в 1 л, и даже при более значительных разбавлениях. При столь ничтожных скоростях, вызываемых столь незначительными количествами  $\text{OsO}_4$ , нельзя было добиться каких-либо определенных результатов. Одно лишь несомненно, что четырехокись осмия является одним из самых активных, доселе известных неорганических катализаторов.

Если же содержание четырехокиси осмия в смеси пре- восходит 0,001 моля в 1 л, то скорость разложения перекиси водорода становится постоянной и не зависящей от концентрации четырехокиси осмия<sup>1</sup>.

Во избежание возможного влияния продуктов взаимодействия, могущих затемнить картину явления, сравнению подвергались лишь начальные скорости при различных концентра-

<sup>1</sup> Краткое изложение работы, по моей просьбе, прислано Я. И. Бикерманом. (Э. Ф.).

циях перекиси водорода. Несмотря на это, порядка реакции не удалось установить: таковая тем ближе к мономолекулярной, чем скорее протекает разложение, т.-е., чем больше концентрация и чем выше температура.

Наиболее ясные выводы удалось получить относительно влияния щелочи: в пределах концентрации едкого натра, соответствующих его содержанию в растворах от 0,005 н. до 0,01 н., находится весьма резко выраженный максимум скорости; при содержании щелочи в 1 моль на литр, взаимодействие протекает во много десятков раз медленнее. Однако положение максимума не зависит от концентрации перекиси водорода. Следовательно влияние едкого натра на разложение перекиси водорода не подчинено стехиометрическим законам<sup>1</sup>.

Скорость разложения перекиси водорода растет с температурой в пределах между 10°—55°. Температурный коэффициент равен 1,6—1,8 и остается постоянным в пределах ошибки при различных концентрациях щелочи.

### ~~5. О скорости отгонки четырехокиси осмия из водных растворов.~~

Л. А. Чугаев и М. Бородулин<sup>2</sup>.

Объектом исследования служило соединение  $K_2OsCl_6$ . Определенное количество этого соединения растворялось в определенном объеме воды и к полученному раствору прибавлялось определенное количество кислоты, чистой или смешанной с окислителем, и затем вся смесь подвергалась перегонке. Отгон собирался в градуированный цилиндр над 20%-ой щелочью. Скорость отгонки составляла 1 куб. см в 1 мин. После каждого 10 куб. см отгона последующие капли испытывались на присутствие четырехокиси осмия при помощи Чугаевского реактива (тиомочевина); перегонка продолжалась до тех пор, пока нельзя было установить присутствия осмия.

<sup>1</sup> Эти явления и такое влияние щелочи можно объяснить с точки зрения взаимодействия четырехокиси осмия с едким натром, как это выше указано во вступлении и в выводе восьмом статьи 2. (Э. Ф.).

<sup>2</sup> Эта работа была предпринята в конце 1918 г.—начале 1919 г., но к сожалению далеко не закончена. Черновик прислав М. Бородулин, по моей просьбе, в феврале месяце с. г. в связи с упоминанием о работе в протоколе заседаний Института. (Э. Ф.).

После отгонки каждого 30 куб. см жидкости, в перегонную колбу прибавлялось снова 40 куб. см свежей кислоты, чистой или в смеси с окислителем. Эти условия соблюдались по возможности во всех опытах в одинаковой мере, чтобы добиться сравнимых результатов.

**Опыт 1.** В 40 куб. см воды растворено 0,13 г  $K_2OsCl_6$  и прибавлено 80 куб. см царск. водки из 1 об. азотной кислоты уд. в. 1,4 и 3 об. соляной кислоты уд. в. 1,12. Перегонка четырехокиси осмия закончилась по истечении  $3\frac{1}{2}$  ч. при 200 куб. см отгона и после прибавления 240 куб. см царск. водки Т. кип. перегоняемой смеси равнялась  $106^{\circ}-108^{\circ}$ .

**Опыт 2.** На 200 куб. см воды взято 0,15 г  $K_2OsCl_6$  и 40 куб. см царск. водки (1:3). Выделение газов происходило в слабой мере и перегонка шла медленно: по истечении 4 ч. отогнало 180 куб. см жидкости и присутствие четырехокиси осмия можно было еще легко установить, так что отгонка осмия не была закончена.

**Опыт 3.** На 40 куб. см воды взято 0,1 г  $K_2OsCl_6$  и 30 куб. см 10%-ого раствора едкого кали и в эту смесь пропускался ток хлора. Перегонка закончилась при 280 куб. см отгона. Т. кип. перегоняемой смеси равнялась  $98^{\circ}$ . Скорость отгонки повидимому не зависит от скорости тока хлора.

**Опыт 4.** Смесь состояла из 40 куб. см воды, 0,1 г  $K_2OsCl_6$  и 40 куб. см азотной кислоты уд. в. 1,4. Перегонка закончена по истечении  $3\frac{1}{4}$  ч. при 190 куб. см отгона.

**Опыт 5.** На 40 куб. см воды взято 0,1 г  $K_2OsCl_6$ , 30 куб. см 3%-го раствора марганцевокалиевої соли, подкисленной серной кислотой. Результаты были примерно те же, что и в предыдущем опыте.

В итоге этих немногих опытов оказалось, что отгонка четырехокиси осмия из растворов  $K_2OsCl_6$ , повидимому, скорее и легче протекает в присутствии азотной кислоты и подкисленного раствора марганцевокалиевої соли, и немного медленнее — с хлором<sup>1</sup>.

На этом заканчиваются все исследования Л. А. Чугаева четырехокиси осмия и ее химических свойств. Следующие две работы относятся уже ко второй группе, касающейся комплексообразовательной способности соединений осмия.

## II. КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ОСМИЯ.

К этой группе относятся два исследования, хотя и незначительных, но чрезвычайно интересных по содержанию, в виду того, что эта область еще очень мало изучена.

<sup>1</sup> В связи с моими исследованиями по осмнию и с любезного согласия М. Бородулина, исследование это будет мной продолжено в другом направлении. (Э. Ф.).

## 1. О новом комплексном основании осмия.

Л. А. Чугаев.

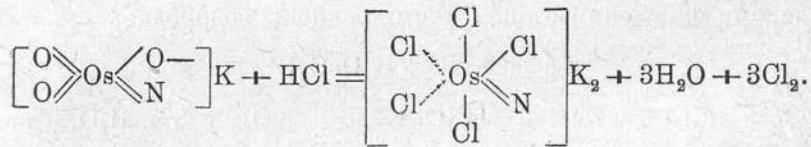
Работа эта относится к концу 1917 г. и уже опубликована в Известиях Инст. по изуч. плат. и др. благор. метал., 4, 48, 1926 и в Zeit. f. anorg. u. allg. Chem., 148, 65, 1925.

## 2. Превращения в ряду производных осмиамовой кислоты.

Л. А. Чугаев и Ф. Ф. Буткевич<sup>1</sup>.

Открытие осмиамовой кислоты и ее первое исследование принадлежит Фрицше и Струве<sup>2</sup>, подробно изучившим свойства и ряд солей этой кислоты. Далее следует исследование А. Жоли<sup>3</sup>, предложившего более выгодный способ получения соли действием аммиака на четырехокись осмия в растворе едкого кали при 40°; затем работы Л. Бризара<sup>4</sup> и Жерара<sup>5</sup>, окончательно установивших формулу и природу этой кислоты и открывших ряд новых ее производных. После этого идет работа А. Вернера<sup>6</sup>, который придает осмиаматам строение  $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \\ \text{O} \\ \text{N} \end{array}\right] \text{Os} \left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}\right] \text{M}$  и считает в них осмий восемивалентным, на том основании, что при действии конц. HCl или HBr на холода на осмиаты (например, калия) они переходят в соли состава нитрилопентахлоросмииевой кислоты  $\text{M}_2[\text{OsNCl}_5]$ .

В этих последних осмий является шестивалентным:



С другой стороны, Бризар (L. c.) наблюдал превращение осмиамата калия в амидо-пентахлоросмият калия  $[\text{OsNH}_2\text{Cl}_5]\text{K}_2$ , соль

<sup>1</sup> Эта работа выполнена в 1918—1919 учебном году и доложена Л. А. в заседании Р. Ф.-Х. О. от 8 июля 1919 г. Относительно ее имеется протокольная заметка (Ж. Р. Ф.-Х. О., 52, 424, 1920), которая воспроизводится здесь дополненной некоторыми указаниями и аналитическими данными.

<sup>2</sup> Bull. Akad. St. Petersb., 6, 81 (1848); Journ. de Pharm. Chim., (3 s.), 12, 304 (1847).

<sup>3</sup> C. r., 112, 1442 (1891).

<sup>4</sup> C. r., 123, 730 (1896) и Bull. Soc. chim., (3 série), 21, 170 (1899).

<sup>5</sup> Journ. de Pharm. Chim., (3 série), 12, 304 (1847).

<sup>6</sup> Ber., 34, 2698 (1901).

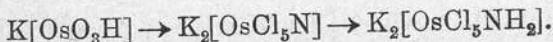
нового ряда, им открытого и принадлежащего к числу производных четырехвалентного осмия.

Наблюдения Вернера и Бризара стоят совершенно изолировано друг от друга, хотя по природе своей соединения, нитрило- и амидо- соли, полученные этими химиками, исходя из осмиамата калия, должны, казалось бы, находиться в простой генетической связи.

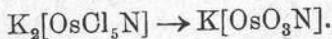
В настоящей работе удалось заполнить этот пробел и доказать, что амидо-пентахлоросмиаты могут быть получены при восстановлении нитрилосолей Вернера в условиях, указанных Бризаром (с помощью  $\text{SnCl}_2$  и  $\text{HCl}$  при  $60^\circ$ ). Анализ  $\text{OsNH}_2\text{Cl}_5\text{K}_2$ , полученного действием  $\text{SnCl}_2$  в солянокислом растворе на  $\text{OsNCl}_5\text{K}_2$  при  $60^\circ$  (выход 0,6 г  $\text{OsCl}_5\text{NH}_2\text{K}_2$  из 3 г  $\text{OsNCl}_5\text{K}_2$ ), дал следующее:

Для  $\text{OsNH}_2\text{Cl}_5\text{K}_2$  вычислено: Os 41,28%; KCl 32,25%;  
найдено: Os 40,41%; KCl 32,09%.

Таким образом, делается весьма вероятным, что переход осмиата в амидо-пентахлоросмиат происходит через промежуточную стадию нитрило-пентахлоросмиата:



Другой результат работы заключается в том, что удалось от нитрило-пентахлоросмиата калия вернуться к осмиамату. Эта реакция идет довольно легко в присутствии избытка едкого кали при окислении озоном или перекисью водорода:



Для этого взято: 1 ч.  $\text{OsNCl}_5\text{K}_2$ , 3 ч. KOH и 3 ч.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и на полученную смесь действовали озоном; из 1,5 ч. исходного вещества получено 0,55 г  $\text{OsNO}_3\text{K}$ .

Анализ полученного продукта дал:

Для  $\text{OsNO}_3\text{K}$  вычислено: Os 65,88%; KCl 13,39%;  
найдено: Os 65,07%; KCl 18,52%.

Часть образующейся калийной соли осмиевой кислоты выделяется в виде осадка, другая остается в растворе и может быть выделена в виде трудно растворимой цезиевой соли  $\text{OsNO}_3\text{Cs}$ , впервые приготовленной авторами и проанализированной.