

О платине и о сопутствующих ей металлах.

Г. Сен-Клер-Девилль и Дебре¹.

Перевел с французского Б. А. Муромцев.

Металлургия платины — совершенно новое искусство; платина появилась в научных и промышленных лабораториях впервые лишь несколько лет тому назад. Все, что касается металлургии этого металла и его спутников, вообще говоря, мало известно, хотя и заслуживает особого внимания ученых. Химики заинтересованы в этом, так как главным образом они пользуются платиной и благодаря ей имеют возможность быстро и уверенно производить большинство анализов, не говоря уже о некоторых других важных работах, связанных с ней. До сих пор платина не имела, кроме как в химии, иного важного применения. Может быть она войдет в повседневный обиход в тех случаях, когда ее значительная плотность и несколько тусклый цвет этому не воспрепятствуют и когда ее абсолютная неизменяемость приобретет большее или меньшее значение. Успешное разрешение этого вопроса зависит от продажной цены на этот металл, и химики заинтересованы в снижении ее до такой степени, чтобы оказалось возможным изготавливать крупную лабораторную посуду из платины.

Цель настоящей работы.

Мы принялись за трудные исследования в этой области в надежде облегчить разрешение этих важных вопросов и приводим результаты в данной монографии, стоявшей нам более четырех лет работы. Если нам удастся с помощью наших методов облегчить работу наших коллег и снизить стоимость этого ценного металла, мы этим самым сочтем себя вполне вознагражденными за наш труд.

До напечатания наших первых сообщений² никто не интересовался использованием всех металлов, сопутствующих пла-

¹ Это исследование напечатано в *Annales de Mines* (XVI, 1859) и *Annales de Chimie* (56, 1860); оно является классическим в литературе о платиновых металлах. (*Прим. Ред.*).

² *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 44, 1101.

тине в ее руде; за исключением палладия и осмия, выделением которых занимались и прежде, остальные металлы, остававшиеся при добыче платины, скаплялись в качестве отбросов на немногочисленных платиновых заводах и находили применение лишь только для чеканки русских монет.

Мы постараемся доказать, что родий и иридий, находящиеся в этих остатках в большом количестве, могут дать вместе с платиной сплавы высокого качества; таким образом возможно оказать большую услугу металлургии платины, если найти простой и дешевый способ извлечения из платиновой руды всех ценных составных частей в виде платиновых, родиевых и иридиевых сплавов. Это нам удалось сделать при помощи метода, описанного далее в этой монографии.

Опыты и анализы. Чтобы уверенно оперировать с платиной, необходимо знать точный состав сырой платиновой руды. В одной из последующих глав мы поместили результаты анализов всех известных платиновых руд, образчики коих нам удалось раздобыть, а также новые методы анализа и исследования сухим путем, быстро и безопасно ведущие к цели.

Родиевые и иридиевые сплавы. Мы изучили также главнейшие физические свойства сплавов, получаемых введением в очень чистую платиновую руду некоторого количества платиновых остатков с большим содержанием иридия или родия, следовательно тройных сплавов, интересных с точки зрения их практического применения. Чтобы иметь возможность готовить такие смеси (сплавы, *Ред.*), надо было знать: 1) состав платиновых остатков, 2) состав различных сортов осмистого иридия, соответствующие образчики которых нами были получены.

Мы поместили в этой работе главу, где приводится разрешение этого вопроса, — методы быстрого исследования этих остатков и осмистого иридия сухим путем и методы точного анализа осмистого иридия мокрым путем.

Новая металлургия платины. Предложенные нами общие приемы новейшей металлургии платины ведутся исключительно сухим путем и выплавкой¹ при весьма высокой температуре; они будут описаны в различных главах, где будут разобраны

¹ В интересах успешного применения предложенных нами процессов, был заявлен патент на выработку платины по описанным далее способам на имя „Société de l'Aluminium de Nanterre“. Это общество уступило свой

способы: восстановления чистой платины, металлургии чистой платины, извлечения тройного сплава платины, родия и иридия постоянного и подходящего состава из сырой руды, выделения полезных металлов: платины, палладия, иридия и родия из остатков или из осмистого иридия.

Физические свойства платиновых металлов. Нам удалось таким образом, пользуясь совершенно новыми методами и экспериментируя при таких температурах, какие до сего времени получались с трудом, изучить свойства металлов платиновой группы при мало известных до сего времени условиях. Эти свойства будут нами описаны в ближайших главах, посвященных теоретической части настоящего труда; остальные главы посвящены, как уже было сказано, разработке чисто технических вопросов, как-то: металлургии и анализам.

Большинство использованных нами образчиков было предоставлено нам генералом Гернгресс, начальником Горного Корпуса генералом Самарским, статским советником Якоби, членом С.-Петербургской Академии Наук Кокшаровым и полковником Рашетт. Собирание исходных материалов для наших исследований оказалось очень трудным делом, так как они не встречаются на рынке и применяются лишь для чеканки русской монеты; мы просим названных лиц принять уверение в нашей искренней благодарности. Большое количество образчиков разных остатков было нами получено от Демути, Шапюи, Квенессен и Савар из Парижа и от Маттей из Лондона с их заводов, и благодаря им нам удалось обогатить аналитический материал. Мы также с удовольствием отметим большую помощь, оказанную нам молодым, очень способным химиком М. Hauteville, и приносим ему искреннюю благодарность.

ГЛАВА I.

О некоторых свойствах платиновых металлов.

Платиновая группа. Группа платиновых металлов, благодаря их характерным свойствам, стоит обособленно среди естественных групп остальных металлов. Не мешало бы, по нашему мнению, так и оставить в дальнейшем все платиновые металлы

патент следующим лицам: Desmoutis, Chapuis и Quenessens во Франции и Matthey в Англии. Ныне эти методы применяются и совершенствуются с каждым днем в руках опытных фабрикантов, которым это было предоставлено.

вместе в одной группе, не вводя в нее других металлов. Правда, сходство между ними не полное, но все же у них есть общий специфический характер, так сказать общая физиономия, так что невольно их всегда будут рассматривать вместе, даже если вследствие какой-нибудь рациональной классификации они окажутся разбросанными в различных группах химических элементов.

Сходство этих металлов. Эти металлы никогда не встречаются отдельно в природе, за исключением в редких случаях палладия; впрочем, последний в большей степени, нежели остальные, приближается по своим свойствам к другим металлам. Более или менее стойкие по отношению к кислороду и хлору они все легко отдают связанные с ними элементы при действии восстановителей. Они легче всего образуют соединения с галоидами, как-то: с хлором, бромом, иодом, а также с цианом, и образуют характерные соединения серии платиновых металлов, в которых хлористый аммоний или хлористый калий соединен с хлористым металлом, образуя соль, обычно мало растворимую в избытке аммонийной соли, если металл в достаточной степени хлорирован.

Эти металлы обладают любопытной способностью вызывать простым своим соприкосновением множество химических реакций, — каталитическим действием, как ее назвал Берцелиус; свойством этим пользовались во многих очень важных опытах. Не следует думать, что явления подобного рода вызваны исключительно пористостью металлов, полученных до сих пор только в губчатом виде; сплавленная и прокованная платина в этом смысле столь же активна, как и губчатая платина.

Их различия. Различия этих веществ не менее замечательны. Так, например, осмий, способный гореть в воздухе с образованием паров осмивовой кислоты, признан Берцелиусом сходным с мышьяком; недавно еще Дюма склонился к тому, чтобы поместить его рядом с теллуром. Однако, несомненно он является металлоидом и принадлежащим притом к платиновой группе.

Рутений, с которым мы недавно познакомились благодаря замечательным работам Клауса и окись которого была недавно получена Фреми в кристаллическом виде, близок к олову по своим химическим свойствам и по кристаллической форме его окиси, представляющей собой призму с квадратным основанием совершенно подобной кристаллической окиси (двуокиси, *Ped.*) олова.

Мы покажем, что палладий аналогичен серебру по многим свойствам: летучести, способности окисляться при достаточно высокой температуре, в чем он также сходен со ртутью, по действию на него иодистоводородной кислоты и т. п.; но сильные основные свойства окиси серебра не присущи ни одному из окислов палладия.

Родий не может считаться похожим ни на один металл; он несколько напоминает серебро по своей способности окисляться при высокой температуре, по основным свойствам главной его окиси, по замечательному действию на него серной кислоты и еще в большей степени бисульфата калия (расплавленного, Ред.); сравнивая его с золотом по реакциям его хлоридов, приходится считать его не менее благородным металлом, чем золото, из-за стойкости его по отношению к царской водке.

Платина по всем своим свойствам может с полным правом считаться аналогом золота, и во всех случаях, когда не стремились соединить все платиновые металлы в особую группу, ее неизменно ставили рядом с ним.

Иридий мало похож на обычные металлы и превосходит их всех в стойкости по отношению к большинству наших самых активных реагентов; конечно, если бы иридий обладал столь же ценными физическими свойствами, он, а не золото, назывался бы царем металлов.

Мы предлагаем, по этим соображениям, соединить платиновые металлы в одну группу, каждый представитель которой будет иметь аналога среди обыкновенных металлов.

Прежде чем приступить к систематическому рассмотрению платиновых металлов, нами разобранных, мы позволим себе обратить внимание, насколько неполны существующие сведения о физических свойствах некоторых элементов, в частности платиновых металлов; даже о самом простом свойстве, плотности, мы находим в химической литературе разноречивые указания. Берцелиус, экспериментируя с небольшими количествами имевшихся в его распоряжении материалов, довольноствовался открытием элементов, их главнейших реакций и определением их эквивалентов; выполнив эти прекрасные, известные всему миру работы, он как-будто перестал интересоваться приготовленными им веществами, которые он подвергал лишь действию реактивов, не находя нужным исследовать кристаллическую форму и модификации, — все то, что он мог бы

изучить при помощи физических методов. Мы этим однако вовсе не хотим сказать, что относимся критически к методам Берцелиуса и к полученным при помощи их результатам, тем более касающимся платиновых металлов. Ознакомившись с его работами в этой области, мы должны засвидетельствовать, что, идя по намеченному им пути, очень немного остается доделать. Те, кто потрудятся внимательно прочитать все касающееся этого вопроса в сочинении Берцелиуса „Traité de Chimie“¹, убедятся, что лишь из-за недостатка в материале, с которым он экспериментировал, ему не удалось открыть рутения, честь открытия которого принадлежит Клаусу.

После Берцелиуса, Вёлера, Клауса, Фреми, Фриппе и других крупных химиков, изучавших платиновые металлы и применявших обработку их мокрым путем, нам оставалось, если мы желали открыть новые факты, в корне изменить методы работы; мы так и поступили, и полученные нами результаты будут здесь приведены.

§ 1. Осмий.

Осмий в различных состояниях.

Осмий был получен до сих пор лишь в таком виде, что описание его физических свойств столь же неполно, как если бы железо было известно лишь в виде пирофорического железа, или если бы кремний и бор были известны только в аморфном и легко горючем виде. Мы рассматривали осмий как металлоид; и действительно, осмий, как и некоторые другие металлоиды, обладает совершенно различными физическими и химическими свойствами при разных способах приготовления. Приготовленный по способу Берцелиуса осмий представляет собой полуметаллическую губчатую массу, сильно пахнущую осмиевой кислотой, что указывает на заметное действие на него кислорода при обыкновенной температуре. Плотность его равна 7. Если его получить восстановлением паров осмиевой кислоты водородом, как это делал Берцелиус, он будет иметь металлический вид и плотность его будет примерно равна 10.

¹ Берцелиус (см. первое французское издание, т. IV, стр. 456 и 457, 1881) рекомендует готовить рутений по одному из способов, предложенных Клаусом; он приготовил розовую соль $\text{Ru}_2\text{Cl}_9 \cdot 2\text{KCl}$, отметил аналогию и отличия ее с хлорным соединением родия.

Пылевидный осмий.

Но осмий оказывается совсем иным, если его приготовить следующим способом. Берут мелкий порошок осмистого иридия, просеянный через шелковое сито. Если осмистого иридия в таком виде не имеется, его обрабатывают химически по способу, описанному далее в главе, посвященной рутению. Смешивают одну часть осмистого иридия с $5\frac{1}{2}$ -кратным весовым количеством перекиси бария¹; последнюю следует отвесить весьма тщательно, чтобы позже иметь возможность целиком осадить барий определенным количеством серной кислоты. Этую смесь, возможно тщательнее растертую и размешанную в фарфоровой ступке, греют затем в течение 1—2 часов при температуре плавления серебра в глиняном тигле, возможно плотнее закрытом хорошо пригнанной крышкой и замазанном глиной. По окончании опыта получается однородная черная масса, которую грубо отделяют и кладут в стеклянную реторту, по возможности с тубулусом и притертой пробкой. Туда же наливают сперва немного воды, затем 8 частей обыкновенной соляной кислоты и 1 часть азотной, встряхивают и перегоняют, тщательно охлаждая при этом приемник во избежание потерь. Опыт можно считать законченным, когда пары, выходящие из тубулуса реторты, перестанут отзываться характерным запахом осмииевой кислоты. Полученную в приемнике жидкость перегоняют еще раз и поглощают разбавленным аммиаком в баллоне с тубулусом. Осмиево-аммониевую соль насыщают избытком сероводорода, затем подвергают полученную жидкость, содержащую сернистое соединение осмия, продолжительному кипячению и фильтруют. Не следует сушить фильтр при слишком высокой температуре, так как сернистый осмий может загореться и вещество улетучится тогда почти нацело, превратившись в осмиеевую кислоту и сернистый газ. Сульфид переносят в тигель из ретортного угля, внутри гладкий, снабженный притертой к нему крышкой, и тигель этот вставляют в другой, сделанный из огнеупорной глины; промежуток между стенками обоих тиглей заполняют песком, закрывают затем глиняный тигель хорошо пригнанной крышкой и греют от четырех до пяти часов при температуре плавления никеля².

¹ Или с тремя частями барита и одной частью азотно-бариевой соли.

² В Нормальной школе (Ecole Normale) пользуются кусочками газового ретортного угля в качестве горючего для получения этих высоких темп-

Сульфид осмия восстанавливается при сильном нагревании; получается блестящий металл голубоватого цвета, более светлого, чем у цинка, в виде мелких, очень легко крошащихся кусочков. Если желают получить его еще более металлическим и более плотным, его надо греть при температуре плавления родия в аппарате, описание которого будет приведено дальше; в таком случае плотность его повышается до 21,3 и иногда даже до 21,4, достигая таким образом плотности платины и даже превышая ее. Осмий этот не имеет запаха; его можно нагреть до температуры плавления цинка, не опасаясь выделения паров осмевой кислоты, но при более высоких температурах он медленно окисляется.

Кристаллический осмий.

Если растворить осмий в олове нагреванием его при светло-красном калении с семи- или восьмикратным весовым количеством олова в угольном тигле и затем дать сплаву медленно остывть, осмий выделяется при затвердевании в виде кристаллов, подобно тому как выделяются бор и кремний из алюминиевого и цинкового сплавов. Растворивши олово в соляной кислоте, получают осмий в виде очень твердого кристаллического порошка, не содержащего олова, при чем сам осмий не растворяется в соляной кислоте в заметных количествах.

	I	II
Было взято осмия	4,00 г	4,50 г
смешано с оловом	24,00 „	24,00 „
После растворения получилось кристал- лического осмия	3,96 „	4,60 „

Кристаллы осмия очень мелки и потому не могут быть измерены. Под микроскопом можно увидеть на некоторых из них два рода хорошо выраженных поверхностей, ромбы и квадраты, расположенные таким образом, что можно предположить, что они представляют собой ромбические додекаэдры с поверхностями куба¹.

ратур; уголь этот очень твердый и потому не может быть применен для выделки электродов для электрических элементов. Уголь этот не оставляет золы при горении и не разрушает тиглей, размягчает лишь плохие тигли, но во всяком случае не разрушает стенок, как то бывает при употреблении обыкновенного кокса. Разжечь его трудно, но горит он чрезвычайно энергично.

¹ Исследования Hull (1921) показали принадлежность кристаллической решетки осмия к гексагональному типу с отношением осей 1,59. (Прим. Ред.).

Аморфный осмий.

Можно приготовить подобный же сплав с цинком, но осмий выделяется из него в аморфном виде, или, вернее, сплав не распадается на составные части при охлаждении; после растворения цинка в соляной кислоте остается аморфный порошок, легко горючий, не растворяющийся заметно в соляной кислоте и представляющий собой чистый осмий.

Было взято осмия	8,50 г
смешано с цинком	50,00 „
После растворения оказалось осмия	8,60 „

Если же удалить цинк из сплава не растворением его в соляной кислоте, а испарением при высокой температуре, или же, наконец, подвергнуть сплав нагреванию в угольном тигле в печке пламенем гремучего газа (печь эта, в которой можно расплавить родий, будет описана несколько ниже), осмий получится в металлическом виде, блестящий и с характерным для него голубоватым оттенком.

Металл при этом, однако, не плавится, хотя и очень уплотняется: в нем содержится масса пустот неправильной формы, которые несомненно округлились бы даже при размягчении металла.

Наличием этих пустот объясняется пониженная плотность вещества, так как при определении удельного веса пустоты не заполняются водой, ибо у них нет сообщения с наружным пространством.

Приготовленный таким образом осмий обладает большой твердостью: он легко дает царапины на стекле.

Вещество не содержит цинка, даже если оно было нагрето лишь до температуры плавления чугуна.

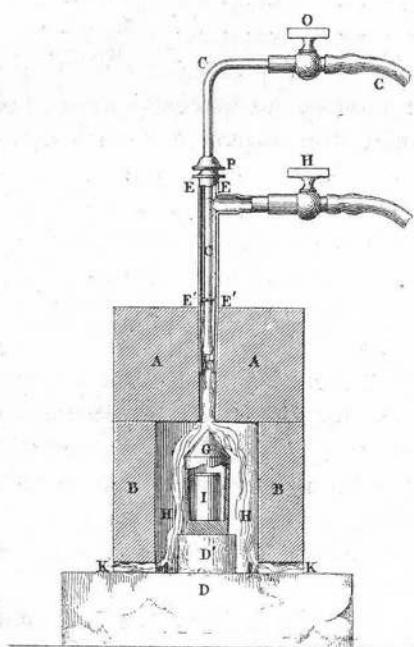
Было взято: осмия	4,85 г
цинка	25,00 „
После испарения цинка оказалось осмия	4,30 „

Осмий не склонен давать соединения с другими металлами; так, например, если нагреть смесь осмистого иридия с оловом и подействовать затем на сплав соляной кислотой, то получаются: мелкокристаллический порошок осмия и кубические кристаллы соединения иридия с оловом, о котором дальше будет итти речь.

Попытки сплавления осмия.

Мы пытались сплавлять осмий при температуре, соответствующей примерно температуре плавления родия. Приводим здесь описание прибора, которым мы пользовались для этой цели.

Аппарат для плавления (фиг. 1). Он состоит из паяльной трубы ЕЕ' СС', из топки АВД и тигля GHI, куда кладут осмий. Паяльная трубка состоит из медного цилиндра ЕЕ диам.



Фиг. 1.
 $\frac{1}{4}$ нат. величины.

12 мм, с насаженной на нижнем конце платиновой трубкой ЕЕ', слегка конусообразной формы, длиной 40 мм. С верхнего конца цилиндра вставляется внутрь медная трубка ССС внутреннего диаметра 3—4 мм, с привинченным платиновым наконечником С'; можно по желанию опустить эту трубку более или менее глубоко в цилиндр ЕЕЕ'E', а затем закрепить ее в нужном положении при помощи вожмывающей гайки Р.

К цилинду Е сбоку, к широкому отверстию, приделан кран Н с широким каналом. Колено трубы С заканчивается другим краном О. Кран Н предназначен для впуска водорода или светиль-

ного газа, который будет гореть в струе кислорода, впускаемого через кран О. Наконечник С' имеет отверстие диаметром от 2 до 3 мм, в зависимости от величины самого аппарата; тот прибор, которым мы чаще всего пользуемся, имеет соответствующее отверстие диаметром около 2 мм.

Печь АВД состоит из трех частей, сделанных из хорошо обожженной негашеной извести, слегка пористой, но достаточно плотной, чтобы можно было ее подвергать механической обработке. Не стоит пользоваться для этой цели очень твердой известью, которая с трудом обрабатывается инструментами.

Мы пользуемся известью, полученной из грубого известняка третичных отложений, которую легко достать в Париже. В первом цилиндре АА просверлен канал слегка конической формы, в который с некоторым трением до середины его толщи вставляется трубка с нижнего конца, при чем наконечник С' не доходит до нижнего конца отверстия на 2—3 см. Во втором цилиндре из извести просверлено цилиндрическое отверстие, значительно шире нежели в первом цилиндре, с таким расчетом, чтобы между внутренней стенкой его и тиглем оставалось пространство не более 3—4 мм в ширину; высота его несколько больше, чем высота тигля. Этот цилиндр стоит на третьем цилиндре D, верхнее основание которого снабжено четырьмя каналами под прямыми углами, служащими для выхода продуктов горения. В центре этого верхнего основания имеется маленькое возвышение D', на которое ставится тигель.

Сам тигель состоит из следующих частей: цилиндра НН из извести, пустого внутри, в который вставляется меньший тигель I из ретортного угля с крышкой; в него-то и вводится взятое для опыта вещество.

Известковый тигель прикрывается конусом G, вершина которого должна находиться под платиновым наконечником С' на расстоянии от 2 до 3 см от него, в зависимости от скорости газовой струи.

Назначение этого конуса G — заставить пламя распространяться равномерно вокруг тигля Н и выходит затем через отверстия КК.

Все цилиндрические части А, В, Д должны быть тую и густо обмотаны мягкой проволокой, чтобы они не развалились вследствие неизбежного при нагревании растрескивания извести.

Необходимые для опыта манипуляции сводятся к следующему: ставят тигли (осмий кладется в меньший угольный тигель) на площадку D, приподымают часть А вместе с трубкой и открывают кран Н, через который проходит водород или светильный газ¹. Зажигают газ, выходящий из С',пускают затем понемногу кислород через кран О, столько, чтобы все же был большой избыток горючего газа, и,пустив пламя в прибор, ставят все на место, как указано на рисунке; наконечник С' подымают или опускают сколько нужно и закрепляют

¹ Кислород должен быть под давлением 3—4 см ртутного столба.

трубку в данном положении при помощи горизонтальной гайки Р. После этого усиливают струю водорода и кислорода, чтобы получить максимальную температуру.

О правильном ходе нагревания можно судить, наблюдая за горением через щели в приборе, а также по шуму в нем, который будет тем слабее, чем правильнее соотношение между количествами впускаемых газов. При удачной регулировке весь тигель успевает прогреться до температуры плавления родия в течение восьми минут¹.

Неплавкость осмия.

Извлеченный из этого прибора осмий имеет сильный металлический блеск, голубоватый оттенок, более слабый, однако, чем когда он подвергнут слабому нагреванию. Плотность его 21,4; остальные свойства были уже описаны. На нем, однако, не удается найти никаких следов плавления; с другой стороны, за все время опыта нельзя уловить запаха осмия в пламени, при условии целости тигля. Можно, следовательно, сказать, что осмий, находясь в закрытом сосуде, при температуре плавления родия не плавится и не изменяется.

Летучесть осмия.

При более высоких температурах, например при температуре плавления рутения, каковая достигается при помощи трубки с газовой смесью, дело уже обстоит совсем иначе.

Если подвергнуть осмий действию полученного таким образом пламени, которое в целях максимального эффекта не должно быть ни окислительным, ни восстановительным, можно заметить, что в момент достижения максимальной температуры значитель-

¹ При продолжительном соприкосновении извести с углем при этих температурах, они разрушают друг друга с образованием окиси углерода и кальция, о присутствии которого можно судить по окрашиванию пламени. Известь восстанавливается там, где она соприкасается с углем, распространяет запах ацетилена и может гореть даже в воде. Мы ограничимся лишь указанием на этот факт, один из многих, изучаемых нами при помощи вышеописанного аппарата и аналогичных трубок, в котором мы производим множество химических реакций при температуре плавления родия. Укажем, что мы надеемся воспроизвести в этих условиях значительное число восстановительных процессов, считавшихся до сих пор невыполнимыми, в частности восстановление барита углем, бором и т. п. Мы хотим оставить за собой право приоритета на эти опыты и заручиться возможностью продолжать их столько времени, сколько это окажется необходимым для полного выяснения этих вопросов.

ное количество осмия быстро исчезает и отлагается затем в виде, подобном саже на холодном предмете, поставленном в непосредственной близости от огня. Осмий может гореть при этих условиях, и частично он действительно сгорает; но в подходящий момент экспериментатор все же увидит, что осмий возгоняется.

Это чрезвычайно интересный опыт, и мы советуем повторить его, приняв, однако, большие меры предосторожности: один из нас, сделавший опыт два раза, почти что ослеп на двадцать четыре часа из-за того, что сквозняк, который должен был защитить его от действия обильных паров осмевой кислоты, внезапно изменил направление и пары неожиданно направились на него; в этом случае в глазах чувствуется боль, как бы от сильного удара. Осмий, восстановленный на поверхности роговой оболочки, не удалается сразу, вызывает воспалительный процесс и помутнение зрения.

Из результатов этих опытов мы заключаем, что при температуре, при которой иридий легко плавится, при которой даже платина испаряется, осмий делается летучим. И все же опытный глаз, внимательно следящий за процессом, не в состоянии уловить никаких следов плавления быстро исчезающих кусков осмия. Для полного разрешения вопроса следовало бы греть осмий в пустоте в пламени мощной вольтовой дуги.

Опыт научил нас, что наивысшая температура при горении гремучих газовых смесей достигается тогда, когда предварительно смешанные газы горят на конце трубки или же на расстоянии не более 3—4 мм от ее конца.

Приводим описание маленького прибора, пользуясь которым экспериментатор может создать благоприятные условия для опыта, не опасаясь несчастных случаев.

Паяльная трубка для гремучих газовых смесей (фиг. 2).

Газы, из газометров поступают в отдельности в* аппарат, внутренний объем которого настолько мал, что звук от взрыва смеси еле слышен, и об опасности говорить не приходится¹. Водород входит через кран Н, через муфту D, проходит в Н', откуда через муфту Е попадает в изогнутую трубку О'ЕВ, где он

¹ Один из нас привез в 1856 г. из Лондона прелестный прибор работы Ансель, давший нам идею для нашего аппарата. Трубка Анселя более сложна по конструкции, менее портативна, но более изящна, чем наша; она прекрасно приспособлена для демонстраций в аудиториях.

и смешивается с кислородом. Кислород же входит через кран О, проходит через муфту D по медной трубке, к которой прикреплена узенькая каучуковая трубка О'О', протянутая внутри трубки Н', и наконец через муфту Е в специальную медную трубку, оканчивающуюся в О'', где кислород смешивается с водородом. Гремучий газ зажигают у В на конце толстого медного наконечника, достаточно массивного, чтобы газ мог остывать.

При достаточной сноровке, можно одной и той же рукой держать трубку у муфты D и регулировать по желанию приток газов через краны О и Н¹.

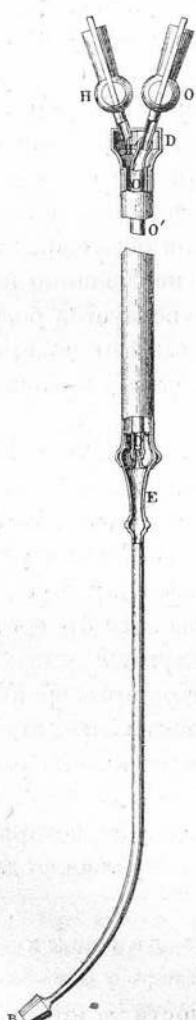
Катализитические свойства осмия.

Тенар и Дюлонг открыли свойство осмия, аналогичное известному свойству платины вызывать соединение веществ друг с другом одним лишь соприкосновением своим с реагирующими веществами.

Мы констатировали эту способность не только у осмия, но также у других платиновых металлов, у которых оно выражено в сильной степени.

Сернистый осмий, разлагающийся при нагревании.

Возможность самопроизвольного разложения сернистого осмия от нагревания вытекает из уже описанного опыта, в котором мы готовили осмий обжиганием сульфида в угольном сосуде. Но так как являлось подозрение, что причина восстановления осмия кроется в средстве угля к сере, мы поместили сульфид в глиняный тигель, находившийся, в свою очередь, в тигле из угля, не выделяющего газов, содержащих водород, как то



Фиг. 2.

1/8 nat. величины.

1 Наивысшая температура получается, когда газовая смесь горит бесшумно. В случае избытка водорода пламя шипит, при избытке кислорода оно свистит.

могло бы иметь место при употреблении древесного угля; тигель этот препятствует обжигу сульфида. В этих условиях диссоциация сернистого осмия протекает с большой легкостью. Такой же случай наблюдается у золота и других платиновых металлов, и на этом любопытном свойстве основан один из методов разделения, применяемый при производстве анализа платиновой руды и остатков.

Осмиевая кислота.

Осмиевая кислота готовится очень легко способом обжигания, указанным Фреми, дающим то хорошие, то плохие результаты, в зависимости от природы осмистого иридия. В тех случаях, когда осмистый иридий легко поддается обжигу, надо пользоваться этим методом, следуя указаниям автора. В противном случае можно сделать его легко окисляющимся, размельчая его следующим образом. Смешивают осмистый иридий с восьми-десятикратным весовым количеством цинка, и выдерживают смесь в течение нескольких часов при температуре красного каления; когда он нацело растворится в цинке, подвергают сплав действию соляной кислоты, при чем остается порошок настолько легко окисляющийся, что из него при обыкновенной температуре выделяется осмиевая кислота, а при 400° он загорается с образованием осмиевой кислоты и окиси цинка. Следует даже, прежде чем помещать этот порошок в аппарат Фреми, прокалить его при температуре темно-красного каления, дабы он не так легко окислялся. Этот порошок представляет собой смесь очень мелко раздробленного осмия и сплава иридия с цинком, от которого осмий совершенно отделен. Результаты, полученные с осмистым иридием с большим содержанием осмия, следующие:

Осмия и иридия	82,6
Сплава цинка с иридием	17,4
	100,0

Потеря осмия при обжиге	30 %
Соответствующее количество осмиевой кислоты	39,7 %

Русский осмистый иридий в зернах, не образующий при обжигании осмиевой кислоты, может дать ее в количестве 18—20% от первоначального веса после дезагрегации цинком. Впрочем, было проверено при помощи самых чувствительных реактивов на осмий, что таким образом обработанный осмистый иридий содержит уже совсем незначительное количество осмия.

Плотность пара осмииевой кислоты.

Осмиевая кислота OsO_4 , будучи настоящей кислотой, по своему составу является исключительной по сравнению с другими известными кислотами; мы сочли необходимым определение плотности ее пара; это — нетрудное дело, так как осмиевая кислота кипит около 100° , с ней легко оперировать и ее можно приготовить совершенно чистой.

Осмиевая кислота была нами приготовлена по способу, указанному Берцелиусом, именно, обжиганием чистого осмия в атмосфере кислорода. Осмий был внесен в длинногорлую колбу, взвешенную и наполненную сухим воздухом, после чего горлышко колбы было оттянуто, лишняя часть его осторожно отрезана и взвешена. Колба была нагрета в масляной бане до температуры $245,2^\circ$ (246° с поправкой); получились следующие результаты:

Температура весов	19°
Атмосферное давление во время опыта	764,55 мм
Температура барометра	16°
Температура масляной бани	245,2°
Увеличение веса	1458 мг
Осталось воздуха	0
Объем колбы	299 кб. см
Вес литра	11,48 г
Плотность пара	8,89

Температура 246° далека от точки кипения осмииевой кислоты, и мы поэтому не сочли возможным ограничиться этим опытом. Мы напали необходимым повторить опыт при более высокой температуре, чтобы убедиться, что с этой кислотой не происходит то же, что с уксусной, и застраховать себя таким образом от ошибки, указанной Кагуром.

Полученные новые результаты следующие:

Температура весов	19,5°
Показание барометра во время взвешивания . . .	762,5 мм
Температура барометра	17,5°
Показание барометра в момент запаивания колбы	762,2 мм
Температура барометра	17,5°
Температура масляной бани	285,0°
Исправленная температура масляной бани . . .	286,0°
Увеличение веса	977 мг.
Осталось воздуха	1 кб. см
Объем колбы	220 кб. см
Вес литра	11,47 г
Плотность пара	8,88 „

следовательно та же, что и в первом определении.

Плотность, вычисленная по формуле $131,5 \times 0,0692$, оказывается равной 9, что очень близко к 8,9. Эти числа доказывают, что осмиевая кислота, $\text{OsO}_4 = 131,5$, представляет собой двойной объем пара,—случай, констатированный у множества летучих неорганических соединений.

Хотя числа 8,9 и 9 и очень близки друг к другу, разница между ними все же удивительна в том смысле, что полученное опытным путем число обычно выше теоретического: приходится допустить либо существование особой причины этого явления, связанной с природой осмиевой кислоты, вызвавшей эту невязку (которой мы свободно могли бы пренебречь), либо то, что эквивалент осмия должен быть несколько меньше. Не было, впрочем, никакого повода сомневаться в правильности опыта: осмий нисколько не восстановился и все, что оставалось в остывшей колбе, было в кристаллическом или газообразном состоянии.

Амальгама осмия.

В момент вскрытия колбы над ртутью можно наблюдать замечательное явление: вследствие соприкосновения с осмиевой кислотой ртуть приобретает способность смачивать стекло и колба оказывается покрытой ровным слоем восстановленного осмия, или, точнее, амальгамы его.

§ 2. Рутений.

Физические свойства.

После осмия рутений является самым тугоплавким из всех известных нам металлов. Для сплавления даже небольшого количества его требуется самый сильный жар, и то приходится держать его на расстоянии 2—3 мм от конца паяльной трубки, в точке с наивысшей температурой, иначе цель не достигается. При этом образуется окись RuO_2 (RuO_4 . *Ped.*), улетающаяся и распространяющая запах, похожий на запах осмиевой кислоты, и отлагающаяся в виде бурого налета. Вынутый из окислительного пламени, он имеет с поверхности черно-коричневый цвет, он вспутивается вроде платины и родия, он хрупок и тверд, как иридий.

Плотность. Плотность рутения, по нашему мнению, единственное действительно характерное его свойство, поскольку

цветные реакции оказываются недостаточными, так как иридий способен давать их все. (Авторы здесь сильно преувеличивают сходство иридия и рутения. Ред.). Отделенный от родия осаждением в виде не растворимой розовой соли ($\text{Ru}_2\text{Cl}_8 \cdot 2\text{KCl}$), растворением в расплавленной смеси селитры с едким кали, рутений отчетливо отличается от иридия¹ лишь только по плотности, примерно вдвое меньшей плотности иридия. Самый чистый из полученных нами образцов сплавленного рутения весил от 11 до 11,4 г; он был многократно обработан сплавом селитры с едким кали, в котором он растворяется, в то время как иридий, при большом избытке рутения, не растворим; благодаря этому обстоятельству, метод этот может служить для очистки рутения.

Приготовление.

Мы приведем здесь описание различных примененных нами способов получения рутения. Выбирают образец осмистого иридия в чешуйках и измельчают его в порошок; но предварительно его сплавляют с четвертым или пятертым весовым количеством цинка, который затем удаляется прокаливанием массы в хорошо защищенном угольном тигле. Делается это таким образом: смесь прокаливают сначала при темнокрасном калении в течение часа, а затем в течение двух часов при светлокрасном калении, доколе пламя не перестанет окрашиваться выделяющимися парами цинка. В тигле остается рыхлая, пористая масса, вес которой в точности соответствует весу взятого осмистого иридия. Эта масса легко и почти нацело растирается в ступке, остаются лишь отдельные блестки, от которых порошок отделяют просеиванием через шелковое сито. Смешивают самым тщательным образом одну часть полученного мелко растертого вещества с 3 частями перекиси бария и 1 частью азотно-бариевой соли, кладут смесь в глиняный тигель и нагревают при красном калении в течение часа (температура должна быть немного ниже температуры плавления серебра). Из охлажденного затем тигля извлекают черное

¹ Иридий растворяется в расплавленной смеси селитры и едкого кали с образованием темносиней жидкости, в которой, возможно, содержится низшая окись иридия (*l'oxydesus-iridique*) Берцелиуса. Заметим, что наиболее определенная окись рутения, RuO_2 , имеет тот же процентный состав, что и неизвестная пока IrO_4 ; последняя может быть и является причиной окрашивания щелочного плавня.

рыхлое вещество; его тщательно растирают в порошок и вводят затем в склянку с притертой пробкой, куда предварительно наливают 10 частей соляной кислоты и 20 частей воды; склянку погружают в холодную воду, во избежание разогревания смеси вследствие выделения тепла от реакции; приготовленный осмиоиридат бария вводят туда маленькими порциями. Этую операцию необходимо производить под тягой, иначе небольшое количество паров осмииевой кислоты, увлеченное выделяющимся хлором и кислородом, распространится по лаборатории. По окончании реакции к содержимому склянки приливают 1 часть азотной кислоты, затем 2 части концентрированной серной кислоты, закрывают склянку пробкой, сильно взбалтывают, а затем оставляют в покое, чтобы осадок сернокислого бария мог отстояться. Жидкость затем сливают, промывают осадок декантацией, промывные воды соединяют с главной частью жидкости, перегоняют ее из реторты с тубулусом пока дестил-лата не соберется в количестве одной четверти по объему взятой жидкости и содержащийся в нем в большом количестве осмий осаждают аммиаком и сернистым аммонием. Оставшуюся в реторте красную жидкость выпаривают до небольшого объема, кладут туда 2—3 части хлористого аммония в кусках и приливают несколько кубических сантиметров азотной кислоты; все это выпаривают досуха при температуре немногим выше 100°. В чашке остается кристаллический черно-фиолетовый осадок, который обрабатывают небольшим количеством 50% водного раствора хлористого аммония и промывают затем тем же раствором, покуда последний не перестанет окрашиваться. Полученную черную соль, представляющую собой хлороиридат аммония с содержанием рутения, вводят в фарфоровый тигель и прокаливают, доводя постепенно до красного каления. Рекомендуется вставлять фарфоровый тигель в глиняный тигель и заполнить пространство между их стенками кусочками угля.

Полученный таким образом иридий, содержащий рутений, сплавляют в серебряном тигле с двумя весовыми частями селитры и одной частью едкого кали и выдерживают сплав в течение от одного до полутора часов при темнокрасном калении. Сплав растворяют в холодной воде и желтовато-оранжевую жидкость, содержащую рутенат калия, фильтруют через воронку с асбестом. Этую жидкость обрабатывают соляной или азотной кислотой до выделения пузырьков углекислого газа,

азотной кислоты или двуокиси азота, при чем желтая окраска должна исчезнуть; жидкость не должна пахнуть осмивовой кислотой. Из нее выделяется осадок окиси рутения с примесью небольшого количества кремнезема. Эту окись сильно прокаливают в тигле из ретортного угля¹, и плавят затем с большими предосторожностями, при помощи паяльной трубки с гремучим газом (устройство ее было выше описано), поместив ее на кусок известни, в котором сделано углубление. Если в рутении содержались в виде примесей осмий, хром или кремний, они испарятся при этой операции, а отчасти соединятся с известием.

Приводим данные одного из опытов:

Осмистого иридия из Колумбии в блестках	34,10 г
Смешано с цинком в количестве	150,00 "
Остается после улетучивания осмия	33,95 "
Не поддалось растиранию	0,50 "
Взято вещества для опыта	80,00 "
Двуокиси бария	90,00 "
Азотно-бариевой соли	30,00 "
Соляной кислоты	300,00 "
Неизменившегося от действия соляной кислоты вещества	0,00 "
Серной кислоты (моногидрата) для осаждения бария	60,00 "
Окиси иридия и рутения	20,50 "
Восстановлено водородом	19,25 "
Едкого кали	20,00 "
Селитры	40,00 "
Восстановленного рутения, свободного от кремния	1,85 "

Полученный рутений должен быть очищен однократным, а в случае надобности и многократным сплавлением с селитрой и едким кали, пока плотность его не станет примерно равной 11,3.

Метод обжига.

Как известно, Фреми предложил очень изящный метод приготовления кристаллической окиси рутения. Однако, он плохо осуществим в случае применения исходных продуктов с малым содержанием рутения, что в большинстве случаев как-раз имеет место: получается ничтожный выход. Он хорош, если исходить из продуктов, богатых рутением, и в таком случае следует отдавать этому методу предпочтение и с помощью его получать

¹ В случае присутствия в рутении окиси хрома, последний переходит в тигле в карбид хрома в виде блестящих и хорошо образованных кристаллов.

желаемый продукт в кристаллическом виде и затем обрабатывать остаток по описанному уже способу.

Способы обжигания, в применении к осмию и рутению, настолько просты, что мы предлагаем пользоваться ими для получения образцов во всех случаях, когда осмистый иридий легко обжигается. Если же, наоборот, обжигание удается с трудом, следует обработать осмистый иридий, как нами уже было сказано при описании способа получения осмневой кислоты, семи- или восьмикратным весовым количеством цинка, растворить затем цинк в соляной кислоте, прокалить порошок в закрытом тигле при темнокрасном калении и лишь после этого подвергнуть вещество обжиганию на платиновой пластинке в фарфоровой трубке при температуре плавления меди.

Нами таким образом были получены прекрасные кристаллы окиси рутения в виде призм с квадратным основанием, вроде кристаллов окиси олова (двуокиси. Ред.).

Окись рутения RuO_2 .

Приготовленная таким образом окись имеет плотность равную 7,2; состав ее следующий:

Осмия	0,7
Иridия	1,0
Родия ¹	1,0
Окиси рутения	97,3
	100,0

Для выполнения анализа окись была переведена в раствор сплавлением с калиевой селитрой и с едким кали, при чем остатки снова подвергались той же обработке, пока сплав не перестал окрашиваться.

Эта окись содержит:

	найдено	вычислено для RuO_2
Кислорода	22,3	23,3
Рутения	77,7	76,7
	100,0	100,0

Те же результаты были получены Фреми. Непосредственный анализ этой окиси указывает на причину расхождения между

¹ Это вещество было отделено от нерастворившегося в сплаве селитры с едким кали иридия обработкой бисульфатом калия. Нейтрализовав кислую жидкость едким натром, мы получили продукт, по свойствам не вполне соответствующий коричневой окиси родия. Не растворился ли иридий в бисульфате? Мы склонны это думать.

числами, выражающими вычисленное и полученное опытом количества содержания кислорода.

Заметим, что иридий дает почти все те же цветные реакции, что и рутений, а также то, что процентный состав RuO_2 почти тот же, что у IrO_4 ; происходит это оттого, что эквивалент рутения примерно вдвое меньше эквивалента иридия. (Соединение IrO_4 неизвестно. Ред.). Мы показали уже, что и окись иридия легко растворяется в сплаве селитры с едким кали.

Надо было следовательно доказать, что описанная окись не представляла собой какой-нибудь новой степени окисления иридия. С этой целью мы произвели следующие опыты.

Из этой окиси мы приготовили розовую соль Клауса, анализ которой дал следующие результаты:

	найдено	вычислено для $2\text{KCl Ru}_2\text{Cl}_2$
Хлористого калия . . .	40,0	40,9
Хлора	30,2	29,6
Рутения	29,7	29,5
	99,9	100,0

Обожженный на воздухе металл превращался в закись следующего состава:

	найдено	вычислено для RuO
Рутения	85,9	86,8
Кислорода	14,1	13,2
	100,0	100,0

Наконец, после всех этих опытов, мы выделили из этого соединения самый металл, и плотность его оказалась близкой к 11,3¹; число это очень характерно для рутения, плотность же иридия равна 21,15.

Состав сырого рутения.

Полученный предыдущим методом сырой рутений, плотность которого равна 14, имел следующий состав:

Рутения	88,7
Иридия	11,3
	100,0

Значение плотности.

Еще раз обращаем внимание на то, что плотность сплавленного металла служит лучшим показателем его чистоты. Сплав

¹ Это число может служить лишь для проверки, так как плотность была определена с очень небольшим количеством вещества.

едкого кали с селитрой растворяет, кроме рутения, еще много разных веществ, так что, желая убедиться в наличии даже нечистого рутения, приходится прибегать к этому способу проверки. Неочищенный рутений всегда содержит иридий и плотность его колеблется от 14 до 17. Более того, если взять, как мы это и делали, зерна осмистого иридия, не содержащие совершенно рутения, и обработать их в сплаве едкого кали с селитрой, получается темносиняя жидкость, из которой может быть легко выделен металл, имеющий, будучи сплавлен и очищен, плотность 21,15, соответствующую плотности чистого иридия. Обработав 32,30 г металлического иридия, полученного из зерненного осмистого иридия, мы получили 4,43 г (т.-е. 14%) металла, растворимого в щелочном плаве и имевшего в сплавленном виде плотность 21,2; он давал все цветные реакции иридия.

Сплавы рутения.

Цинк. Цинк дает с рутением сплав, кристаллизующийся в виде гексагональных призм, повидимому правильных, образующихся после почти полного испарения цинка. Сплав этот воспламеняется на воздухе и горит слабыми вспышками. Состав его не мог быть определен из-за недостаточного количества вещества.

Олово. Сплав рутения с оловом кристаллизуется в виде кубов, углы которого равны в точности 90° . По всей вероятности это самый красивый из всех полученных сплавов. По красоте и величине его кристаллов он может соперничать с лучшими образцами кристаллов висмута. Приготовить этот сплав очень легко: надо греть рутений с десяти- пятнадцатикратным весовым количеством олова в угольном тигле при красном калении и обработать полученное вещество, после охлаждения, соляной кислотой; получается жеода прекрасных кристаллов, состав которых следующий:

	найдено	вычислено для RuSn_2
Рутения	33	31
Олова	67	69
	100	100

В заключение этой главы мы хотим выразить свое восхищение по адресу Клауса, открывшего рутений и изучившего

¹ Взятый для опыта рутений был недостаточно чист, а потому нельзя было ожидать более сходящихся результатов.

его с такой тщательностью и точностью, что ничего бы не оставалось доделывать, имей он в своем распоряжении методы исследования сухим путем, которыми мы, с своей стороны, пользовались почти исключительно. Мы знаем из опыта насколько эта работа трудна, особенно если желательно получить такие же точные результаты, какие приведены в прекрасном сочинении Клауса.

§ 3. Палладий.

Плавкость.

Палладий — самый легкоплавкий из всех платиновых металлов. В печах, служащих для плавления платины, он чрезвычайно легко превращается в жидкость.

Летучесть.

Если подвергнуть его, с помощью паяльной трубки с гремучим газом, нагреванию до температуры плавления иридия, он улетучивается с образованием зеленых паров; пары эти конденсируются в виде пыли цвета сажи, состоящей из смеси металла и его окиси¹. Следует производить этот опыт на куске негашеной извести, в котором сделано углубление для помещения вещества.

Окисляемость.

Если нагревать палладий при доступе воздуха, держать его некоторое время расплавленным в богатой кислородом атмосфере и затем охладить, он вслучивается в момент затвердевания, как серебро. Разница лишь в том, что из серебра кислород выделяется тогда, когда верхний слой уже отвердел, и металл получается гладкий с поверхности, внутри же имеются пустоты; очень родственный серебру палладий легче окисляется при низкой температуре: будучи нагрет, он всегда покрывается с поверхности тонким слоем окиси.

¹ Если нагреть серебро до столь же высокой температуры, вводя в пламя некоторый избыток кислорода, металл закипит подобно ртути и превратится в дым, состоящий из его окиси; ее можно конденсировать на осколке тигля или же на взятом для опыта куске извести с углублением. Полученная таким образом окись серебра — светло-желтого цвета, вроде свинцовой замазки, но менее темная.

Самонакаливание палладия в горючих газах.

Чтобы произвести с палладием опыт с не горящей лампой, надо сначала нагреть его поверхность в восстановительном пламени. Опыт этот выходит очень хорошо, если взять палладий в форме пластинки и поместить его в струю светильного газа с воздухом, выходящую из обычной газовой горелки. Пластинку сначала нагревают в пламени такой горелки, затем тушат ее, закрывая кран; спустя короткий промежуток времени, когда металл еще не успеет остывть, снова пускают газ и палладий при этом раскаляется.

Плотность.

Плотность чистого палладия, сплавленного и непрокованного, равна 11,4 при температуре 22,5°.

Сплавы палладия.

Палладий сплавляется с цинком, но не образует с ним соединения: после обработки такого сплава соляной кислотой, нерастворенным остается чистый палладий.

Иначе обстоит дело с оловом: если сплавить при температуре красного каления палладий с шестикратным весовым количеством олова и, охладивши сплав, обработать его соляной кислотой, получается соединение этих металлов, кристаллизующееся в виде тонких, блестящих пластинок; состав соединения следующий:

	найдено	вычислено для Pd_3Sn_2
Палладия	57,4	57,4
Олова	42,6	42,6
	100,0	100,0

Близкие по свойствам к палладию серебро и медь образуют с оловом сплавы аналогичные по кристаллической форме и составу:

	найдено	вычислено для Ag_3Sn_2
Серебра	73,7	73,3
Олова	26,3	26,7
	100,0	100,0
	найдено	вычислено для Cu_3Sn_2
Меди	44,8	44,9
Олова	55,2	55,1
	100,0	100,0