

## О новом комплексном основании осмия.

Л. Чугаев.<sup>1)</sup>

В настоящее время хорошо известны несколько рядов солей, отвечающих комплексным кислотам осмия, как, напр., хлороосмиаты, осмилоксалаты, осмиаматы и др. С другой стороны известно только одно комплексное основание этого металла, и притом хорошо охарактеризованное. Ряд солей, соответствующих этому основанию, известен под названием солей осмидиамония  $[\text{OsO}_2 \cdot 4\text{NH}_3]\text{X}_2$ .

Недавно мне удалось открыть новый ряд солей комплексного основания, содержащего в своем составе одновременно осмий и тиомочевину ( $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2$ ). Хлористое соединение этого основания было получено следующим образом, при чем исходным веществом служили растворимые хлороосмиаты.

Смешивают 1 гр.  $\text{Na}_2\text{OsCl}_6$  и 1,5 гр. тиомочевины в водной среде, к которой прибавлено несколько капель соляной кислоты, и смесь нагревают до кипения в течение нескольких минут. Жидкость, которая окрашена в интенсивно красный цвет, фильтруется еще тепловатой и при постепенном охлаждении к ней прибавляют концентрированной соляной кислоты и твердого хлористого лития в избытке (прибавление хлористого лития имеет целью увеличить насколько возможно концентрацию ионов хлора,  $\text{Cl}^-$  в жидкости).

Таким образом получается кристаллический осадок, который ведет себя, как смесь двух веществ, очень резко отличающихся друг от друга своей растворимостью в спирте. Вещество, представляющее собою главный продукт реакции хорошо растворимо в 95° спирте, тогда как другое почти нера-

<sup>1)</sup> Последняя посмертная статья.

створимо в этом растворителе. Растворимое вещество есть то соединение, о котором идет речь в настоящей заметке<sup>1)</sup>. Чтобы получить его в совершенно чистом состоянии, конечный продукт обрабатывают спиртом на холоду, фильтруют и окончательно кристаллизуют из фильтрованной жидкости, осторожно прибавляя совершенно чистый эфир. Для большей уверенности лучше повторить эту операцию еще раз. Таким путем получают квадратные таблички, по внешнему виду красно-коричневато-го цвета с металлическим блеском, легко растворимые в воде с великолепной окраской чрезвычайно интенсивного красного цвета.

Определение азота производилось по Кельдалю. Анализ дал следующие результаты:



Вычислено Cl.—13,78<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; S—24,92<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; Os—24,73<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; N—21,78<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.  
 Найдено Cl—13,57<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; S—24,75 и 24,54; Os—25,10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>; N—21,86<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Из этого видно, что результаты хорошо согласуются с валовой формулой  $\text{Os} \cdot \text{OH} \cdot \text{Cl}_3 \cdot 6(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)$ , соответствующей четырехвалентному осмью. Приписывая этому металлу координационное число 6, можно было бы вывести для этого соединения строение основной соли  $\text{Os} \cdot 6(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)\text{Cl}_3\text{OH}$ , отвечающей комплексному основанию  $[\text{Os} \cdot 6(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)](\text{OH})_4$ . Это предположение подтверждается и данными криоскопического определения в водном растворе:

c	$\Delta$	M	i
2,249	0,22	194,3	3,97
4,522	0,40	213,5	3,61

при чем c — концентрация (в вес. ч.),  $\Delta$  — понижение темп. замерзания, M — найденный молекулярный вес, и i — коэффициент ионизации по Вант-Гоффу. Таким образом красный хлорид диссоциирован на 4 иона. Определения молекулярной электропроводности (в воде при 25°) приводят к тому же результату:  $\mu = 407,1$ , при разбавлении в 1000 л. Основной хлорид может

<sup>1)</sup> Другое соединение, которое почти нерастворимо в спирте, напротив, легко растворяется в воде. Судя по данным двух предварительных анализов, оно имеет, повидимому тот же процентный состав, как и хлорид, который легко растворим в спирте.

быть также приготовлен путем двойного обменного разложения. Получается таким образом ряд солей, окрашенных в красный цвет, большая часть которых легко растворима в воде. Наоборот хлороосмиат, хлороиридид, хлорородит, железно- и железисто-синеродистое соединения отличаются гораздо меньшей растворимостью. Они тотчас осаждаются от прибавления растворимых солей комплексных кислот, отвечающих раствору расматриваемого хлорида.

Согласно этому предположению наш хлорид приближается с одной стороны к лутеосолям хрома, кобальта, родия и иридия



а с другой стороны к ряду гексаминовых солей платины



открытому Дрекселем и Гердесом.

Но в то же время следует заметить, что вышеприведенные цифры, а также совокупность свойств хлорида



очень хорошо согласуются и с удвоенной формулой:



причем, действительно, требуется допущение для осмия необычного координационного числа 8.

Для решения выбора между этими двумя возможными гипотезами, необходимость более детального изучения природы соединений, в которые осмий вступает с тиомочевинной, очевидна. Я предполагаю тотчас возобновить эти исследования, лишь только стесненные обстоятельства, в которых находится мое отечество, дадут мне к этому возможность.

Статья эта переведена с иностранного языка, на котором написан оригинал, найденный среди бумаг покойного Л. А. Чугаева и предназначенный для иностранного журнала. В допол-

нение к этой статье прибавим содержание протокольной заметки в Ж. Р. Ф. Х. О. от 1917 г., т. 49, стр. 644.

Образование соли упомянутого комплексного основания может служить характерной реакцией на осмий. Для этого испытуемый раствор, который может содержать осмий (в виде  $\text{OsO}_4$  или же в виде солей  $\text{M}_2\text{OsCl}_6$ ) нагревается с избытком тиомочевины и с несколькими каплями соляной кислоты в течение некоторого времени (обычно 3—5 мин.) до кипения. При наличии осмия появляется ярко-красное (малиновое), при малых количествах — розовое окрашивание. Предел чувствительности реакции лежит при содержании 1 ч. осмия на 100.000 ч. воды.

Напомним здесь и о другой реакции на  $\text{OsO}_4$  (Ж. Р. Ф. Х. О. от 1916 г., т. 48, стр. 1956), открытой Л. А. Чугаевым и И. И. Черняевым. При действии на  $\text{OsO}_4$  некоторых третичных оснований, как-то пиридина, пиколина, хинолина, уротропина, им впервые получены непосредственные комплексные производные четырехокси осмия. Соединение с уротропином хорошо кристаллизуется в виде плоских игл оранжево-желтого цвета, сравнительно прочно и трудно растворимо в воде. 0,05 мгр. уротропина могут быть распознаны с удобством; для этого испытуемый раствор предварительно сгущают выпариванием и к нему прибавляют избыток 1% раствора  $\text{OsO}_4$ . Соединение это, согласно анализам, отвечает формуле  $(\text{C}_5\text{H}_7\text{N})_3\text{OsO}_4$ . Пиридиновое соединение тоже кристаллично, но пока не могло быть изолировано в чистом состоянии.

Э. Фришман.