

## **Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения.**

**К. Клауса<sup>1)</sup>.**

При растворении платиновой руды в царской водке остается смесь различных веществ, которая называется остатком. Этот остаток был исследован *Берцелиусом*, *Велером* и *Озанном*; первые два не нашли в нем никаких новых металлов, последний, напротив, описывает три новые металла: *плуран*, *рутений* и *полин*, которые, по его исследованиям, должны находиться в остатке. В последнее время, однако, существование этих новых металлов оказалось весьма сомнительным, потому что Берцелиус, знаменитый химик и лучший знаток платиновых металлов, не нашел в остатке никакого нового тела и Озанн, исследовав вновь, по совету Берцелиуса, рутений, нашел, что это тело есть смесь уже известных веществ и что полин вероятно ни что другое как нечистый иридий. Только существование плурана осталось вероятным, потому что Берцелиус, получив от Озанна малое количество этого тела, признал его за новое. Но, к сожалению, Озанн не мог впоследствии добить его из остатка той же уральской руды, из которого он его получил только один раз. Желая ближе познакомиться с платиновыми металлами и приготовить главнейшие их соединения для химического кабинета Казанского Университета, я выпросил у господина *Соболевского* 2 фунта этих остатков и в 1841 году приступил к делу.

При самом начале работы я был удивлен богатством моего остатка, ибо извлек из него, кроме 10 процентов платины, не

<sup>1)</sup> Статья впервые была напечатана в Записках Казанского Университета в 1844 г. и затем издана отдельной книжкой в 1845 г. Книжка посвящена знаменитому математику Н. И. Лобачевскому, бывшему тогда ректором Казанского Университета. (*Ред.*)

малое количество иридия, родия, осмия, несколько палладия и смесь различных металлов, особенного содержания, в которой, по моему мнению, должно было заключаться новое тело; но тогда я не успел отделить это тело от примесей.

Неожиданное богатство остатков, находящихся без употребления в значительном количестве в лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора, мне показалось таким важным, что я сообщил мои результаты горному начальству и в 1842 году отправился в столицу.

Начальник главного штаба горных инженеров генерал-лейтенант Чевкин удостоил внимания мое исследование и исходя из этого мне для продолжения занятий значительное количество остатков. Но эти остатки были гораздо беднее первых и надежда, применить мой способ обработки остатков для выгодного добывания из них платины, исчезла; осталось только исследование интересное для науки.

Два года потом занимался я постоянно этим трудным, продолжительным и даже вредным для здоровья исследованием; теперь сообщаю ученыму свету полученные результаты, которые состоят в следующем:

- 1) выводы из анализов богатых остатков;
- 2) новые способы для отделения платиновых металлов из богатых остатков;
- 3) способы обработки бедных остатков;
- 4) открытие нового металла рутения (Ruthenium);
- 5) выводы из анализа бедных остатков, и простейшие способы разложения платиновой руды и остатков;
- 6) новые свойства и соединения известных уже платиновых металлов<sup>1)</sup>;

Все это может служить к дополнению химической истории драгоценного продукта нашего отечества.

## I.

### Разложение богатых остатков.

Разложение чистой платиновой руды подлежит значительному затруднению; отделение различных платиновых металлов, составляющих эту руду, доселе еще не производилось никем

<sup>1)</sup> Эта глава здесь выпущена. (Ред.).

с такою точностию, которая требуется от хорошего анализа. Однаковое химическое содержание платиновых металлов весьма затрудняет отделение их друг от друга.

Еще более труден анализ остатков, которые, кроме платиновых металлов, содержат в себе различные количества посторонних минералов; поэтому результаты разложения не могут представлять точного их состава, но суть только приблизительные итоги составных частей. С такой точки зрения должен каждый смотреть на мои выводы, — и знаменитые химики, занимавшиеся подобными исследованиями, не достигли иной цели.

Остаток, употребленный для анализа, был несколько сыр, имел запах хлора и вид тусклого серовато-черного порошка, который состоял большую частью из хромистого железа, осмистого иридия и ирита, особенного соединения, исследованного г-м *Германном*<sup>1)</sup>; но, кроме этих главных составных частей, в нем заметны при помощи увеличительного стекла зерна кварца и других минералов, также красновато-желтые октаэдры двойной соли хлористой платины с хлористым калием<sup>2)</sup>, зеленые частицы хлористой меди и весьма мелкий порошок окиси иридия. Анализ показал в нем еще присутствие титановой кислоты, гипса и хлористых солей платины, иридия, палладия и железа.

При высушивании запах хлора исчезает и проба остатка, погруженная в пламя спиртовой лампы, окрашивается ее голубым и зеленым цветом. Выварив остаток в воде, получим густой раствор темно-бурого цвета, который после сгущения дает октаэдры двойной соли хлористой платины с хлористым калием, смешанные с кристаллами гипса. Жидкость, из которой отделены эти соли, окрашена бурым цветом и дает с густым раствором хлористого калия обильный осадок двойных солей платины и иридия. После осаждения этих солей жидкость все еще буровата и производит с раствором синеродистой ртути ( $HgCu_2$ ) осадок голубого цвета, — соединение синеродистого палладия

<sup>1)</sup> Journal für praktische Chemie. Erdmann. B. XXII, p. 246.

Ирит содержит во 100 частях:

62,86  $Ir_2O_3$ .

10,30  $OsO$ .

12,50  $FeO$ .

13,70  $Cr_2O_3$ .

<sup>2)</sup> В подлиннике „калий“ и „натрий“ везде названы „потассием“ и „содием“. (Ред.).

с синеродистою медью. Слитая с осадка жидкость окрашена нечистым зеленым цветом и содержит в себе только хлористые соли меди и железа.

Остаток, выщелоченный водою, очень мало растворяется в простых кислотах и царская водка даже мало действует на него; но если смешать его с равным количеством поваренной соли и подвергнуть эту смесь в стеклянной трубке при слабом накаливании действию хлора, то образуются хлористые соединения платиновых металлов, которые легко растворяются в воде. При первом обработывании остатка описанным образом,  $\frac{1}{3}$  часть его превращается в растворимые соединения; повторяя эту операцию несколько раз, наконец остается 32 процента нерастворимых веществ, состоящих из хромистого железа и кремнистых минералов. Этот последний остаток превратится наконец в соединения, растворимые в воде и кислотах, если его прокалить с едким калием и селитрою в серебряном тигле.

Водный раствор остатка, обработанного хлором, имеет красновато-бурый цвет; он содержит в себе следующие тела: более всего хлористого железа, затем хлористую платину, хлористый иридий, родий, осмий и рутений<sup>1)</sup>. Если к раствору прибавим хлористого калия, то в нем образуется кристаллический осадок буровато-черного цвета, — двойные соли платины, иридия, осмия и рутения, а при сгущении этого раствора помошью выпаривания осаждет еще более этих солей. Оставшаяся затем жидкость имеет цвет раствора хлористого железа и содержит действительно много этой соли; но, прибавив достаточное количество истолченного мела, для отделения железа, жидкость примет густой розовый цвет, который показывает присутствие хлористого родия. Цинк и железо, при содействии свободной соляной кислоты, осаждаются из раствора родий в виде черного порошка, который содержит в себе малую примесь иридия, рутения и металла, употребленного для осаждения. Осажденная окись железа заключает в себе также малое количество этих металлов.

После общего взгляда на химическое содержание остатка приступим к частностям анализа.

Для каждого опыта употреблялся 5 граммов остатка, высушенного при  $+100^{\circ}$  С.

1) Рутений при этом исследовании не был еще открыт.

### А. Определение частей, растворимых в воде.

*Первый опыт.* 5 грамм остатка были выварены в достаточном количестве перегнанной воды; раствор выпарен осторожно в фарфоровой чашке почти досуха и остаток выщелочен 85%-ным спиртом. Спирт растворил хлористые соединения платины, иридия, палладия, железа и меди; двойные же соли платины и иридия ( $KCl_2 + PtCl_4$ ) и ( $KCl_2 + IrCl_4$ )<sup>1)</sup> и гипс остались нерастворенными. Смесь последних солей прокалена слабо с углекислым натром в фарфоровом тигле и выщелочена водою, которая растворила сернокислый натр и хлористый калий и натр; в остатке получилась известь, плата и иридиум. Известь была отделена слабою соляною кислотой и раствор ее, насыщенный аммиаком, дал с шавелекислым аммиаком белый осадок, который после каления оставил 0,051 г углекислой извести, что отвечает 0,0825 г гипса. Поэтому 100 частей остатка содержат в себе 1,65 ч. гипса.

*Второй опыт.* Смесь платины и окиси иридия ( $Ir_2O_3$ ), оставшаяся по отделении извести, была настаивана царскою водкою, которая растворила платину, оставляя окись иридия. Раствор платины в царской водке, смешанный с нашатырем и выпаренный досуха, оставил после выщелачивания спиртом нашатырную соль платины, которая дала 0,063 г чистой платины. Нерастворенный иридиум, восстановленный водородом, весил 0,010 г. Эти два металла находились в остатке в виде двойных хлористых солей. Первый соответствует  $KCl_2 + PtCl_4$  равно 3,11 процента; последний  $KCl_2 + IrCl_4$  равно 0,49 процента.

*Третий опыт.* Спиртовый раствор хлористых металлов из первого опыта был смешан с раствором хлористого калия в крепком спирте, отчего образовался осадок двойных солей платины и иридия. Из этого осадка определили я количество металлов по способу, означенному во втором опыте.

Получено платины 0,020 г и иридия 0,013 г. Эти металлы находились в остатке в виде простых хлористых соединений. Первый соответствует  $PtCl_4$  равно 0,68%; второй

<sup>1)</sup> Переводя на современный язык эти формулы, нужно написать так:  $2KCl + PtCl_4$  и  $2KCl + IrCl_4$  или  $K_2PtCl_6$  и  $K_2IrCl_6$ . В 40-х годах пр. ст. соединительные веса многих элементов принимались иные чем теперь. (Ред.).

0,021 г  $\text{IrCl}_4$  равно 0,42%. При этом не обращено внимание на малое количество палладия.

*Четвертый опыт.* Оставшийся спиртовый раствор третьего опыта содержал, после отделения платины и иридия, только хлористую медь и хлористое железо. Спирт отделен от него перегонкою и остаток растворен в воде, содержащей свободную соляную кислоту. Через жидкость был пропускаем сернистый водород, для отделения меди. Сернистая медь была потом окислена царскою водкою и из раствора осаждена окись меди едким кали. Полученное количество окиси меди было 0,231 г, что соответствует 0,338 г  $\text{CuCl}_2$  равно 7,75 процентов.

*Пятый опыт.* Раствор хлористого железа, оставшийся в четвертом опыте, кипячен с царскою водкою для превращения однохлористого железа в высшую степень охлорения. Потом окись железа осаждена из раствора едким аммиаком. Полученная окись железа = 0,105 г, соответствует 0,217 г  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  равна 4,3%.

*Шестой опыт.* Палладий был отделен из особого количества остатка; один раз из 40 г, другой раз из 60 г — Остаток был выварен перегнанной водою до совершенного истощения; он содержал в себе весь палладий в виде хлористого палладия, растворимого в воде. Раствор был выпарен до надлежащей густоты и потом смешан с раствором синеродистой ртути. Смесь оставлена на 48 часов в покое; осевшее в ней вещество, светло-голубого цвета (соединение синеродистого палладия с синеродистою медью), было собрано на цедилке, вымыто водою, высушено и наконец прокалено в платиновом тигле. Оставшаяся смесь палладия и меди была растворена в царской водке; из этого раствора палладий осажден муравейно-кислым раствором. Осадок, для совершенного очищения от меди, обработан едким аммиаком; полученный чистый палладий прокален в струе водорода.

60 г остатка дало.	0,318	} палладия.
40 г . . . . .	0,219	

Во 100 частях остатка находится поэтому 0,53% палладия, или 0,88% хлористого палладия.

Присутствие такого значительного количества растворимых солей могло зависеть, с одной стороны, от несовершенного выщелачивания остатка при приготовлении раствора платино-

вой руды, с другой стороны, — от того, что к остатку может быть прибавили массу, оставшуюся по выпарении маточных рассолов, из которых большая часть платины была уже осаждена. Присутствие же двойных солей хлористого калия с хлористою платиною и с хлористым иридием объясняется тем, что для растворения платиновой руды была употреблена нечистая азотная кислота, содержащая несколько азотнокислого или сернокислого калия, которое легко могло быть перенесено в приемник вместе с парами азотной кислоты, при быстрой и неосторожной перегонке ее.

#### Б. Определение веществ, растворяющихся после обработки хлором.

*Седьмой опыт.* 5 грамм остатка, растертого в мельчайший порошок, были смешаны с 5 г поваренной соли и подвергнуты в разгоряченной стеклянной трубке действию хлора, затем смесь выщелочена горячим водою. Нерастворившаяся часть обработана еще 2 или 3 раза таким же образом, пока наконец хлор более не действовал. Полученные растворы выпарены до суха и остаток промыт спиртом 0,830 удельного веса; спирт растворил хлористые соединения иридия, осмия, железа и меди, двойная же соль хлористого родия с хлористым натрием осталась в виде розового порошка. Спиртовой раствор содержал также немного соли родия, поэтому он был выпарен еще раз досуха и остаток выщелочен вторично спиртом, и так был отделен весь родий. Все полученное количество соли родия было прокалено в стеклянной трубке в струе водорода, потом выщелочено водою, при чем родий остался в виде металлического порошка. Четыре опыта дали в 5 грамм остатка 0,25 г родия, средним числом. — Это количество равно 5% родия.

Из раствора соли родия можно отделить весь металл посредством цинка, железа или муравейно-кислого натра. Осажденный этим способом родий находится в таком мелком состоянии, что царская водка растворяет часть его, между тем как прокаленный родий нерастворим в кислотах.

*Одцмой опыт.* Смесь остатка с поваренной солью была обработана хлором таким же образом как и в седьмом опыте, с тем только изменением, что трубка, в которой накаливалась смесь, была снабжена газоотводной трубкой, погруженною в раствор

едкого калия, для удержания осмииевой кислоты, образующейся при этой операции. Раствор прокаленной массы в воде был смешан с царскою водкою и подвергнут перегонке для совершенного отделения осмия. Жидкость, оставшаяся в реторте, была смешана с крепким раствором хлористого калия и выпарена до тех пор, пока в ней перестали образовываться краснобурые кристаллы. Последние были отделены, высушены, смешаны с углекислым натром и прокалены в фарфоровом тигле; прокаленная смесь выщелочена водою и оставшийся металлический порошок обрабатываем царскою водкою до тех пор, пока кислота ничего более не извлекала из него. Нерастворившаяся часть порошка была окись иридия ( $\text{Ir}_2\text{O}_3$ ). Растворившаяся в царской водке платина содержала еще немногого родия и иридия, потому что осадок, образовавшийся от примеси нашатыря, имел красноватый цвет; для совершенного отделения этой примеси, жидкость была выпарена досуха и сухая соль прокалена. Нечистая платина растворена затем вторично в царской водке, при чем малая примесь (0,012 г Ir и Rh) осталась нераствореною. Раствор, который давал уже довольно чистый платиновый нашатырь, был выпарен досуха, прокален и оставшийся металл вновь обработан царскою водкою, теперь осталось только 0,008 г нерастворенного иридия и родия. Раствор дал 0,528 г чистой платины. Нерастворенная окись иридия с примесью родия была восстановлена водородом и дала всего 0,469 г металла.

*Девятый опыт.* Жидкость, слитая в 8 опыте с кристаллов двойных солей иридия и платины была кипячена с муравейно-кислым натром. Содержащиеся в ней металлы: платина, иридий, палладий и родий, осаждались в виде черного порошка. Железо и медь остались в растворе. Осажденные металлы растворялись легко в царской водке, оставляя только малое количество иридия. Раствор их был смешан с поваренной солью и выпарен досуха; сухая масса, растертая в порошок, была выщелочена крепким спиртом, который извлек прочие металлы, оставляя только родий в виде двойной соли ( $3\text{NaCl}_2 + \text{Rh}_2\text{Cl}_6$ ). Эта соль дала 0,180 г родия. По 6 опыту находилось в остатке 0,25 г родия, следовательно потеря в 0,070 г происходит от того, что родий остался в иридии.

*Десятый опыт.* Спиртовый раствор 9 опыта выпарен досуха, сухая соль смешана с водою, прокалена и выщелочена водою;

для извлечения малого количества палладия металлический остаток выварен азотною кислотою и затем царскою водкою для отделения платины от иридия. Отделение этих металлов производилось вышеописанным способом. Получено 0,006 г платины и 0,020 г иридия; малое количество палладия, извлеченного азотною кислотою, не было определено.

Все количество платины, находящейся в 5 граммах остатка, было по опытам 8,9 и 10—0,534 г, 0,063 г находилось по 2 опыту в виде  $\text{KCl}_2 + \text{PtCl}_4$ , а 0,02 г по 3 опыту в виде  $\text{PtCl}_4$  остается 0,451 г металлической платины; иридия было 0,489; из этого надо вычесть 0,080 г родия, которое должно в нем находиться, потому что по 6 опыту остаток заключает в себе 0,25 г родия, а по 9 опыту получено только 0,18 г, — 0,010 г родия находится по 2 опыту в остатке в виде  $\text{KCl}_2 + \text{IrCl}_4$ , а по 3 опыту 0,013 г иридия в виде  $\text{IrCl}_4$ , следовательно в виде металла 0,396 г — равно 7,92%.

*Одиннадцатый опыт.* Из раствора железа и меди (девятый опыт), смешанного с соляною кислотою, медь была осаждена сернистым водородом, сернистая медь окислена царскою водкою и определена в виде окиси меди. Полученная смесь весила 0,225 г, что соответствует 0,379 г хлористой меди — равно 7,58%.

*Двенадцатый опыт.* Из жидкости, слитой с сернистой меди и окисленной азотною кислотою, окись железа была осаждена едким аммиаком. Полученное количество окиси, в сравнении с количеством прочих металлов, было весьма значительно, именно 1,417 г. Вычитая из нее 0,105 г полученного в 5 опыте, остается 1,312 г, что соответствует 0,9097 г металлического железа, — равно 18,19%.

*Тринадцатый опыт.* После отделения окиси железа прибавлено было к жидкости углекислое кали, при чем осаждалось белое вещество, состоящее из магнезии и известки. Количество прокаленного осадка весило 0,20 г.

*Четырнадцатый опыт.* Из жидкостей, содержащих осмиеевую кислоту, осмий был осажден сернистым водородом в виде сернистого осмия; количество его в сухом состоянии было 0,206 г, это отвечает 0,110 г металла — равно 2,2 процентам.

При этом разложении я заметил, что окись железа содержала в себе особенную примесь, которая сообщила ей особенные свойства; но мне не удалось тогда отделить эту примесь; она была по всем признакам окись металла, отличного совершенно

от всех доныне известных металлов. В последствии времени я узнал, что в этой окиси находилось, действительно, малое количество окиси нового металла, который будет описан под названием рутения. Надлежало еще исследовать нерастворенное вещество, оставшееся после обработывания платинового остатка хлором. Оно состоит из кремнистых минералов, находящихся в платиновой руде. Вещество это было смешано с едким кали и селитрою и прокалено в серебряном тигле; затем выщелочено водою, которая растворила хромокислое кали, глинозем и кремнистое кали, осталась окись железа и титанокислое кали вместе с известью и магнезией. Я не подвергал этого остатка количественному анализу, потому что эта трудная работа не имеет большого интереса ни для науки, ни для практики. Описанное исследование было повторено несколько раз; предлагаю здесь средние результаты:

5 граммов теряли при обработывании хлором и водою. 3,36 г растворимых частей, оставляя 1,64 г нерастворенного остатка; следовательно во 100 частях находится 67,2 частей, растворимых в хлоре, и 32,8 частей, нерастворимых.

Растворимые части состоят из:

Двойной соли хлористой платины . . . . .	8,11	Вещества, растворимые в воде.
"      хлористого иридия . . . . .	—49	
Хлористого палладия ( $PdCl_2$ ) . . . . .	—88	
"      иридия . . . . .	—42	
Хлористой платины . . . . .	—68	
"      меди . . . . .	7,58	
Хлористого железа . . . . .	4,80	
Гипса . . . . .	1,65	
Платины . . . . .	9,02	
Иридия . . . . .	7,92	Вещества, растворимые в хлоре.
Родия . . . . .	5,—	
Оsmия . . . . .	2,20	
Железа . . . . .	18,19	
Извести и магнезии . . . . .	4,—	
	65,44	
Потеря . . . . .	1,76	
	67,20	
Нерастворимого остатка, состоящего из хромистого и титанистого железа, кремнистых минералов и т. д. . . . .	32,80	
	100,00.	

II.

Способ отделения платиновых металлов из богатого остатка.

Главное затруднение при добывании платиновых металлов состоит в превращении этих трудно-растворимых тел в растворимые соединения и в отделении металлов друг от друга,— операция эта утомительна и сложна.

Теннант, Волластон и Вокелен, познакомившие нас с платиновыми металлами, употребляли прокаливание с селитрою, а Велер показал, что остаток делается растворимым от действия хлора в жару на смесь его с поваренной солью. Эти два способа поныне употребляются и не могли быть заменены другими. Пробовали растворять остатки в расплавленном сернистом калии, но этот способ гораздо менее удобен нежели первые.

Каждый из вышеописанных двух главных способов имеет свои преимущества и недостатки; обработка хлором весьма удобно при производстве в малом виде. Полученные растворы платиновых металлов более чисты и не содержат составных частей посторонних минералов, находящихся в платиновой руде; именно этим способом не растворяются ни хром, ни железо хромистого железа, ни титан, ни кремнистая кислота кремнекислых минералов, чем весьма облегчается отделение платиновых металлов. Но хлор действует только на поверхность зерен осмистого иридия, следовательно большая часть их остается без изменения, вследствие чего требуется для совершенного растворения металлов многократное повторение обработки хлором и превращение остатка в мельчайший порошок;— последнее весьма трудно.

При калении платиновых остатков с селитрою не нужно превращать их в порошок, потому что селитра, сильно действуя на зерна, разъедает их и превращает все металлы в окиси, растворимые в кислотах. При обработке селитрою, остаток находится в жидкой массе, которая смывает с поверхности зерен окисленные уже части и обнажает неизмененные еще центры зерен. Прокаленный с селитрою остаток представляет сплошную массу, в которой не видно металлических блесток осмистого иридия и которая, по выщелачивании водою, оставляет мельчайший порошок черного цвета. Здесь вместе с платиновыми

металлами делаются растворимыми и другие минералы, так что при обработке прокаленной массы кислотами, раствор содержит много железа, хрома и кремнистой кислоты; все эти вещества затрудняют отделение платиновых металлов в чистом состоянии; потом отделение вредных испарений осмивой кислоты, от действия которых нельзя защитить себя, составляет также большое неудобство. Не взирая на все, этот последний способ выгоднее предыдущего при работах в большом виде.

При начале моих работ я прибегнул к первому способу и обрабатывал богатые остатки, полученные от г. Соболевского, хлором следующим образом:

Сперва остаток был выщелочен кипящим водою в больших фарфоровых чашках. Раствор был слит с нерастворенного порошка и выпарен до надлежащей густоты. В этой жидкости образовалось значительное количество октаэдров<sup>1)</sup>, весьма чистой двойной соли хлористого калия с хлористою платиною. Они были промыты водою и употреблены для приготовления чистой платины. Жидкость, слитая с кристаллов, была смешана с раствором хлористого калия, отчего образовался красновато-желтый кристаллический осадок двойных солей платины и иридия, который был отделен и прибавлен к другим таким же смесям, употребляемым для извлечения платины и иридия по способу нижеописанному. Осталась жидкость, в которой находились хлористые соединения палладия, меди, железа и небольшое количество хлористой платины и хлористого иридия. К ней прилит был раствор синеродистой ртути; смесь, оставленная в покое на 48 часов, дала слизистый осадок светло-голубого цвета,— соединение синеродистого палладия с синеродистою медью; он был отделен, промыт водою, высушен и прокален в платиновом тигле, после чего остались окись меди, палладий и уголь. Эта смесь была выщелочена царскою водкою, которая растворила палладий и медь. Раствор был выпарен до надлежащей густоты и смешан с водным аммиаком, который произвел в ней осадок мясного цвета,— основную хлористую соль палладия. В растворе остались медь и малое количество палладия.

1) Большие кристаллы этой соли имеют желтовато-бурый цвет, но, будучи растерты в порошок, принимают лимонно-желтый цвет; мелкие же кристаллы всегда бывают светло-желтого цвета.

Жидкость, отделенная от осадка, была насыщена соляною кислотою, вновь смешана с избытком аммиака, при чем отделилось еще малое количество соли палладия. Эта соль оставила при сильном накаливании чистый металлический палладий.

Остаток, вываренный в воде, был превращен, по возможности, в мелкий порошок и смешан с равным количеством поваренной соли; смесь была всыпана в глиняные трубы,  $1\frac{1}{2}$  фута длины и 2 дюйма в диаметре; несколько таких трубок положено было рядом в подвижной железной печи, нарочно для этого устроенной. Трубы были соединены между собою помощью стеклянных, согнутых газоотводных трубок, укрепленных в просверленных пробках, которыми затыкались отверстия глиняных трубок. Переднее отверстие первой трубы было соединено помощью стеклянной трубы со снарядом, в котором отделялся хлор; заднее отверстие последней глиняной трубы было снабжено газоотводною, стеклянною трубочкою, погруженною в раствор едкого кали. В этой жидкости собирались пары осмивовой кислоты. Взамен едкого кали можно употребить известковое молоко. Глиняные трубы для предосторожности были обложены желобами из листового железа и потом разгорячены раскаленными углами. Операция продолжалась при медленном притоке хлора и при слабом калильном жаре около двух часов. Наконец весь снаряд при беспрерывном притоке хлора быстро охлаждали; для сего дно печки было устроено в виде решетки, которая отворялась на петлях и раскаленные угли выпадали из печки в одно мгновение. Если требуется обработать хлором большое количество остатков в один раз, то можно хлороотделительный снаряд соединить с двумя особыми газоотводными трубками и с двумя отдельными печами, в которых находятся глиняные или, лучше, фарфоровые трубы. Каждая отводная трубка хлорного снаряда должна иметь свинцовый кран, чтобы по произволу остановить приток хлора к одной из систем глиняных трубок. Устроив снаряд таким образом, можно производить работу без остановки и без значительной потери хлора. Когда производится работа в одной из печей, кран, ведущий к другой печи, запирается; когда работа кончена, тогда запирают кран, ведущий к ней, обкладывают глиняные трубы другой печи теми же раскаленными углами, которые собраны из первой печи, и отпирают кран, который имеет сообщение с трубками второй печи. Таким

образом производится работа попеременно в этих двух печах, пока хлор перестанет вовсе отделяться.

При этом получаются два вещества: смесь, обработанная хлором в трубках, и щелочная жидкость в приемниках. Эта жидкость употребляется для приготовления осмия, ее насыщают соляною кислотою и потом разлагают сернистым водородом, который осаждает весь осмий в виде черного сернистого осмия. Осадок собирается на цедилке, промывается тщательно водою и высушивается. Сернистый осмий служил мне главным материалом для добывания осмия и всех соединений его. Смешивая сернистый металл с равным количеством хлористого калия и обрабатывая его хлором, получим желтовато-красную массу, состоящую из двойной соли хлористого осмия и хлористого калия ( $KCl_2 + OsCl_4$ ) и из металлического осмия; первая растворяется в горячей воде и кристаллизуется из раствора в виде красно-бурых октаэдров, последний остается нерастворенным. К глиняной трубке, в которой смесь обрабатывали хлором, приставлен был приемник с водою, в котором сгущались пары хлористой серы и хлористого осмия. Через несколько часов жидкость эта приняла темно-синий цвет, хлористая сера и хлористый осмий разлагались на сернистую, хлористоводородную и осмievую кислоты; последняя соединяется с первой и образует синее соединение, замеченное уже Берцелиусом, но еще не исследованное. Вскипятив эту жидкость с достаточным количеством углекислого натра, получится весь содержащийся в ней осмий в виде синевато-черной окиси.

Я получил также осмievую кислоту прямо из сернистого осмия, пропуская через него в стеклянной трубке кислород при слабом накаливании. Осмievая кислота собиралась в сильно охлажденном приемнике в виде жидкости и вместе с нею переходила весьма летучая жидкость темно-синего цвета — вышеупомянутое соединение осмievой кислоты с сернистою кислотою. Этую жидкость можно было слить с осмievой кислоты, когда последняя застывала.

Вышеописанные способы добывания нескольких соединений осмия за один прием мне кажется для практики не маловажными.

Смесь платиновых остатков с поваренной солью, обработанная хлором, была вынута из трубок и облита водою. Вода растворила весьма много платиновых металлов и раствор имел

густой красно-бурый цвет; он содержал в себе хлористые соединения железа, платины, иридия, родия и рутения (этот последний металл, при первой моей работе, мне еще не был известен, а потому я и не мог обратить на него внимания). Я испытал потом в малом виде различные методы отделения этих металлов, употребленные доныне химиками. Сначала я прибегнул к способу Деберейнера, прославленному в новейшее время, который состоит в употреблении известкового молока для отделения платины от других металлов. По мнению Деберейнера, все металлы платиновых руд, кроме самой платины и палладия, осаждаются известью из раствора, если только осаждение производится в темном месте; свет заставляет осаждаться и платину.

Я заметил однако, что этот способ не может быть употреблен для отделения платины из раствора остатка, потому что, даже при самом точном наблюдении всех требований Деберейнера, почти вся платина осаждается из раствора вместе с прочими металлами и очень малое количество ее остается в растворе вместе с иридием и родием.

Этот неожиданный факт побудил меня подвергнуть способ Деберейнера критическому переисследованию и я нашел, наоборот, что платина, иридиум, родий, палладий и осмий в растворах содержатся к извести одинаковым образом; они все частью осаждаются, частью остаются в растворе. Это есть общее свойство всех платиновых металлов, когда на их хлористые соединения действуют сильные основания. Различие состоит только в том, что некоторые платиновые металлы легче, другие труднее осаждаются. Начиная с родия, который легче всех осаждается, способность осаждаться может быть выражена в такой последовательности: родий, осмий, палладий, иридиум, платина. Если эти металлы находятся вместе с другими легко осаждаемыми помощью оснований, то их способность осаждаться увеличивается, и тем более осаждается окиси платиновых металлов, чем более находится в растворе этих посторонних металлов. Справедливо, что раствор нечистой платины дает после обработывания известью, при осаждении нашатырем, весьма чистую нашатырную соль платины, но этот факт не основывается на предположении Деберейнера, что этим способом отделяются прочие металлы известью в виде окисей, но на следующем обстоятельстве: что от действия оснований на хло-

ристые соединения прочих металлов, преимущественно иридия, эти соединения разлагаются и переходят в другие, которые не образуют с нашатырем трудно растворимых двойных солей, в чем и состоит главное действие извести при употреблении способа Деберейнера.

В доказательство моих заключений могут быть приведены следующие опыты, произведенные несколько раз с возможною осмотрительностью.

*Первый опыт.* Обыкновенная платиновая руда была растворена в царской водке и раствор смешан в темном месте с таким количеством известкового молока, что он имел еще кислую реакцию, следовательно не был совершенно насыщен известью. Осадок, отделенный в темноте процеживанием и выщелоченный тщательно водою, был собран для дальнейшего исследования, а процеженная жидкость имела лимонно-желтый цвет и, несколько сгущенная выпариванием, давала с раствором нашатыря светло-желтый осадок, весьма чистой нашатырной соли платины. Жидкость зеленоватого цвета, слитая с осадка, была скипачена с крепкою азотною кислотою, при чем цвет ее сделался красно-бурым и в ней образовался обильный красно-бурый, кристаллический осадок, состоящий большею частью из нашатырной соли иридия с малой примесью двойных нашатырных же солей самой платины, родия, палладия и рутения.

Осадок, произведенный известью, был облит разведенною серною кислотою и растворялся в ней большею частью темно-бурым, почти черным цветом. Нашатырь произвел в этом растворе обильный осадок чистой нашатырной соли платины в растворе же оставались сернокислые окиси иридия, родия и рутения; от примеси последнего жидкость имела темный цвет. Довольно замечательно, что из растворов сернокислых солей платиновых металлов нашатырь осаждает только платину. Это обстоятельство служило мне поводом к испытанию нового способа отделения платины от посторонних металлов.

Изложенные факты доказывают прямо, что известь осаждает вместе с прочими металлами и платину, но ни один из этих металлов не осаждается ею совершенно, потому что в растворе мы находим опять платину так и другие металлы. В лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора производилось несколько времени в виде опыта отделение платины по способу Деберейнера: раствор руды смешивали с известковым

молоком, но не до совершенного уничтожения кислого противодействия. Осадок, полученный при этом производстве, растворяли в серной кислоте и из раствора его, помошью нашатыря, осаждали значительное количество довольно чистой нашатырной соли платины. Этот факт доказывает, что замеченное мною осаждение платины посредством извести не оспоримо.

*Второй опыт.* Раствор хлористого иридия ( $\text{IrCl}_4$ ) и двойной соли иридия ( $\text{KCl}_2 + \text{IrCl}_4$ ) был смешан с избытком известкового молока; жидкость скоро изменялась и красно-бурый цвет, принадлежащий растворам помянутых солей иридия, переходил в желтовато-зеленый и при этом образовался серовато-черный осадок — смесь окиси иридия с известью. Но жидкость по истечении нескольких дней содержала еще значительное количество иридия в растворе и давала при выпаривании обильный осадок темно-синей окиси иридия. Платиновым металлом принадлежит как общее свойство то, что окиси их отделяются из растворов помошью оснований лучше при кипячении, нежели при обыкновенной температуре. Раствор, простояв несколько недель над известью, содержал еще иридий.

*Третий опыт.* Раствор хлористого палладия осаждался также от части известью; желто-бурый осадок содержал водную закись палладия, но значительное количество ее оставалось в растворе.

*Четвертый опыт.* Раствор двойной соли хлористого родия с хлористым натрием был смешан с избытком известкового молока. Сначала не произошло никакого изменения; известь, осевшая на дно сосуда, была совершенно бела и жидкость сохранила густой розовый цвет; через полчаса однако же раствор сделался мутным, принял желтый цвет и над известью собрался слой водной окиси родия лимонно-желтого цвета. В растворе осталось весьма мало родия.

*Пятый опыт.* Водный раствор двойной соли хлористого осмия с хлористым калием сперва не изменяется от действия извести, потом через несколько времени жидкость также начинает мутиться, окрашивается темным и наконец черным цветом, и синевато-черная окись осмия осаждается из жидкости, в которой остается весьма мало осмия.

Возвращаюсь теперь опять к раствору платинового остатка. Испытав многие способы отделения платиновых металлов, я остановился, наконец, на двух следующих:

*Первый способ.* Раствор, смешанный с азотною кислотою и с достаточным количеством хлористого калия, был выпарен до надлежащей густоты. При охлаждении и во время выпаривания образовался в нем: а) кристаллический красно-бурый осадок двойных солей платины и иридия и осталась б) кислая красно-бурая жидкость хлористых солей железа и родия с малою примесью соли иридия. Родий остался в этой жидкости потому, что двойная соль этого металла гораздо более растворима и труднее кристаллизуется, нежели соли платины и иридия.

а) Двойная соль платины и иридия была высушена и смешана с равным количеством безводного углекислого натра и прокалена в платиновом сосуде. Полученная черная масса, состоящая из хлористого натрия, окиси иридия и металлической платины, была выщелочена водою и оставшийся черный, металлический порошок выварен в царской водке, которая растворив платину, оставила иридий в виде окиси<sup>1)</sup>. Платиновый раствор содержал немного иридия и давал при осаждении нашатырем нечистую нашатырную соль платины красноватого цвета. Для отделения этой примеси я употреблял следующий способ: раствор нечистой платины был выпарен в фарфоровой чашке досуха и сухая масса была разгорячена в песчаной бане около  $\frac{1}{2}$  часа до  $+200^{\circ}\text{C}$ , потом растворена в воде. Раствор, смешанный с нашатырем, давал уже более чистую нашатырную соль платины. Этот способ очищения платины основывается на том, что двуххлористый иридий ( $\text{IrCl}_4$ ) превращается от действия жара  $200^{\circ}\text{C}$  в двуххлористый иридий ( $\text{Ir}_2\text{Cl}_6$ ), между тем как хлористая платина не изменяется. Двуххлористый иридий образует с нашатырем двойную соль, легко растворимую, которая при осаждении платины нашатырем не осаждается.

Объяснение это совершенно справедливо и подтверждается следующими фактами. Раствор двуххлористого иридия имеет красно-бурый цвет, раствор же двуххлористого иридия желтовато-зеленый. Раствор нечистой платины всегда окрашен более или менее бурым цветом от примеси двуххлористого иридия, между тем как раствор чистой платины, расожженный водою, имеет желтый золотистый цвет. Выпарив бурый раствор нечистой платины, разгорячив остаток до  $+200^{\circ}\text{C}$  и растворив

1) Этот способ отделения платины от иридия принадлежит Берцелиусу.

в воде, получаем жидкость, имеющую желтый цвет чистой платины, из которой нашатырь осаждает чистую платиновую соль. Оставшаяся затем жидкость имеет слабый зеленовато-желтый цвет, при разгорячении же с азотною кислотою она вскипает, окрашивается красно-бурым цветом и дает кристаллы двойной соли иридия. При растворении синей окиси иридия ( $\text{IrO}_2$ ) в соляной кислоте, получим раствор двуххлористого иридия, который дает при осаждении нашатырем двойную кристаллическую соль  $\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2 \rightarrow \text{IrCl}_4$ <sup>1)</sup>. Если выпарить раствор двуххлористого иридия досуха и сухую соль нагревать около  $\frac{1}{2}$  часа в песчаной бане до  $+200^\circ\text{C}$ , потом растворить в воде, то получим жидкость, мало окрашенную, которая с нашатырем не производит осадка, даже и в таком случае, когда она будет гораздо более сконцентрирована, нежели раствор двуххлористого иридия. Все это доказывает, что бурый хлористый иридий переходит при разгорячении в двуххлористое соединение.

Другой способ отделения малой примеси иридия из раствора платины основывается на вышеупомянутом факте, что иридий не осаждается нашатырем из раствора в серной кислоте. Я прибавлял к раствору нечистой платины несколько серной кислоты, выпарив досуха, растворил остаток в воде и осаждал нашатырем. При этом получил чистую платиновую соль без примеси иридия.

Эти два способа добывания чистой нашатырной соли платины удобны не только при обработке платиновых остатков, но и при добывании чистой платины из руд. Мне кажется что способы эти проще и удобнее всех прочих, доныне употребленных. Надлежит только выпарить растворы платиновой руды до густоты сиропа и выливать в плоские фарфоровые чашки так, чтобы толщина слоя жидкости не превышала  $\frac{1}{4}$  дюйма и подвергать в песчаной бане нагреванию до  $200^\circ\text{C}$ . Потом взять малую пробу и растворить в воде; если раствор будет иметь чистый желтый цвет и даст с нашатырем чистый желтый осадок, то операция кончена и все количество хлористой платины может быть растворено и осаждено; в противном случае, если раствор пробы еще красноват, то необходимо продолжать разгорячение.

Для очищения раствора платины от иридия нельзя употреблять азотной кислоты, как советуют некоторые химики,

1)  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ . (Ред.).

потому что здесь последует совершенно противное: чем более свободной кислоты находится в растворе нечистой платины, тем более осаждается иридия вместе с платиной.

Описанными выше способами отделяются из раствора платиновых остатков главные составные части: платина в виде напшатырной соли, которая при накаливании дает чистую платину, и иридий в виде окиси, из которой металл получается также посредством прокаливания. Этот иридий содержит еще малую примесь родия, осмия и рутения, отделение которых чрезвычайно затруднительно. При этих операциях остаются маточные рассолы; они содержат еще малое количество металлов, которое можно осадить цинком или железом.

Иследуем теперь жидкость *b*, в которой остается большая часть родия, заключающегося в платиновом остатке. Присутствие родия узнается следующим образом: если малую пробу раствора смешать с мелко-растолченным мелом, то осаждается все железо в виде окиси и жидкость показывает чистый розовый цвет хлористого родия; если же она имеет буровато-желтый цвет, то в ней еще много иридия, и для отделения этого металла она должна быть выпариваема до тех пор, пока проба будет показывать помянутые свойства. После отделения иридия осаждают родий из раствора помощью цинка или железа. Родий, полученный в виде черного порошка, обрабатывают слабою соляною кислотою и потом промывают водою. Он содержит теперь только малую примесь иридия и рутения. Для совершенного очищения его, смешивают одну часть его с двумя частями поваренной соли и обрабатывают хлором в фарфоровой или стеклянной трубке при слабом разгорячении. Полученную массу растворяют в воде, прибавляют несколько парской водки и выпаривают до надлежащей густоты, но не досуха, остаток обливают алкоголем, который растворяет соли иридия и рутения и оставляет соль родия ( $3\text{NaCl}_2 + \text{Rh}_2\text{Cl}_6$ ). Из этой соли получают металл, накаливая ее в платиновом тигле при содействии водорода; вымыв прокаленную массу водою, получим чистый родий в виде серого металлического порошка.

*Второй способ* отделения платиновых металлов из раствора платиновых остатков основывается на действии буры на их хлористые соединения. Рассмотрим сперва это действие, потом приступим к описанию самого способа.

*Первый опыт.* В растворе двуххлористой платины бура не производит при обыкновенной температуре никакого изменения; но, выпарив жидкость до достаточной густоты, заметим, что желтый цвет раствора платиновой соли превратится в зелено-оливковый, при чем однако не образуется никакого осадка. Цвет жидкости имеет сходство с цветом раствора однохлористой платины, как будто бы бура превратила двуххлористую платину в однохлористую.

*Второй опыт.* Красно-бурый раствор двуххлористого иридия ( $\text{IrCl}_4$ ) содержит при обыкновенной температуре к раствору буры точно так, как раствор платины: сначала не происходит никакого изменения, потом цвет жидкости делается более светлым, как бы двуххлористая соль иридия перешла в двутреххлористую, даже после нескольких недель не оказалось никакого осадка. Но при продолжительном выпаривании жидкость мутится и образуется темно-синий осадок, который, по мере сгущения раствора, делается более обильным. Осадок этот есть окись иридия  $\text{IrO}_2$ , которая однако содержит немного хлора.

*Третий опыт.* При смешении раствора соли родия ( $3\text{NaCl}_2 + \text{Rh}_2\text{Cl}_6$ ) с бурою, сначала также не произошло никакого осадка, но через несколько часов жидкость мутилась, изменила розовый цвет в желтый и после 24 часов в ней образовался обильный осадок желтого цвета водной окиси родия,  $\text{Rh}_2\text{O}_3 + \text{aq}$ . В жидкости осталась еще часть родия. При нагревании раствора соли родия с бурою образуется весьма скоро осадок водной окиси родия, а в жидкости остается только малая часть родия.

*Четвертый опыт.* В растворе хлористого палладия от прилития раствора буры образуется весьма скоро осадок водной окиси палладия, нечистого желтого цвета, который делается обильнее при кипячении. Часть палладия все-таки остается в растворе.

*Пятый опыт.* Раствор двойной соли осмия ( $\text{KCl}_2 + \text{OsCl}_4$ ) не изменяется при обыкновенной температуре от действия буры, но при слабом даже нагревании весь осмий отделяется в виде черной окиси.

Это замечательное содержание<sup>1)</sup> платиновых металлов показывает, что окиси их имеют слабое сродство к кислородным

1) Свойство. (Ред.).

кислотам. При действии буры на хлористые соединения этих металлов вероятно образуется кислый, борнокислый натр, и отделенная свободная щелочь производит осаждение окисей. Трехосновной, фосфорнокислый натр ( $2\text{NaO} + \text{H}_2\text{O} + \text{P}_2\text{O}_5$ ) действует подобно буре.

Вследствие этого содержания бура может быть употреблена для отделения родия от иридия. Хотя этот способ отделения не совершенен и не может быть употреблен для анализа в некоторых случаях, но он весьма прост и не хуже всех доныне предложенных способов.

Раствор платиновых металлов, смешанный со значительным количеством горячего раствора буры и оставленный на 48 часов в покое, дал много черно-бурового осадка, который был собран на цедилке и промыт водою. Осадок состоял из борнокислой окиси железа, окисей родия и рутения. Из раствора его в соляной кислоте цинковая пластинка осаждала родий и рутений. Промытую смесь этих металлов настаивали в слабой соляной кислоте, для отделения примеси цинка и железа, и потом, смешав с поваренной солью, обрабатывали хлором в фарфоровой трубке, при слабом калильном жару<sup>1)</sup>. Полученную массу растворяли в воде и, выпарив раствор до надлежащей густоты, настаивали в крепком спирте, который извлекал соль рутения и оставлял розовую соль родия ( $3\text{NaCl}_2 - \text{Rh}_2\text{Cl}_6$ ).

Здесь, равно как и в других местах этой статьи, я упоминаю о рутении; но должно заметить, что при первых работах он был еще неизвестен мне и потому принят мною за иридий. Только впоследствии, когда мне удалось узнать свойства этого любопытного тела, я мог верно судить о результатах первых опытов.

Раствор, слитый с осадка, состоящего из борнокислой окиси железа и окисей родия и рутения, содержал хлористые соединения иридия и платины. При выпаривании его в фарфоровых чашках осело значительное количество темно-синей окиси иридия, которая была отделена от жидкости процеживанием и давала, при сильном накаливании, довольно чистый

1) При обработывании металлов хлором на все количество их соединяется с этим галоидом всегда  $\frac{1}{3}$  или  $\frac{1}{4}$ , часть металлов остается, при обливании массы водою, нераствореною. Для совершенного растворения остаток должен быть несколько раз обработан точно таким же образом.

иридий. В жидкости, смешанной с хлористым калием и азотною кислотою и выпаренной снова, образовался красно-бурый кристаллический осадок, двойных солей иридия и платины. Этот осадок, для отделения платины от иридия, был обработан описанным выше способом.

Металлы, полученные здесь, именно платина и родий, весьма чисты, но иридий упорно удерживает, исключая палладия, малую примесь платиновых металлов, преимущественно платины, которая не может быть открыта обыкновенными реагентами и не извлекается царскою водкою. Для возможного очищения иридия от этих примесей обрабатывают его снова хлором при содействии поваренной соли, растворяют массу в воде и осаждают хлористым аммонием. Повторяя несколько раз эту операцию, наконец отделяется весь осмий; рутений и родий остаются в растворе, но платина все-таки осаждается вместе с иридием. Если растворить осадок в кипяченой воде и остудить раствор, то в нем образуются большие, черные октаэдры хлористого иридия с хлористым аммонием, которые имеют алмазный блеск. Эта соль не содержит никаких посторонних примесей, кроме весьма малого количества платины, которая может быть отделена следующим образом: растирают соль иридия в мелкий порошок и обливают 8-ю частями воды и пропускают серную кислоту; соль иридия весьма легко растворяется в этой кислоте, а соль платины с примесью соли иридия остается в виде красновато-желтого порошка. Этим только способом открыл я присутствие платины в иридии, которое никаким другим образом не обнаруживалось. Выпаривая раствор соли иридия в серной кислоте досуха и прокаливая массу, получим химически чистый иридиев, который во многих случаях показывает свойства, отличные от свойств иридия, приготовленного другими химиками. Мне кажется, что от присутствия этих примесей, преимущественно рутения, произошло то, что многие факты, относительно свойств иридия, не верны. Далее я приведу примеры, которые подтверждают это мнение.

Замечу наконец, что платиновый остаток был обрабатываем по два, а иногда по три раза хлором, потому что за один раз не все количество платиновых металлов делается растворимым.

III.

Обрабатывание бедных остатков.

Эти остатки получил я в 1842 году по ходатайству господина генерал-лейтенанта Чевкина из Лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора; они различались по наружному уже виду от прежних, представляя тяжелый металлический порошок, состоящий, большею частью, из хлористого железа и осмистого иридия. Одна проба, по весу 10 фунтов, имела более тусклый вид и содержала в себе малую часть платиновых солей, растворимых в воде (около одного процента), с малою примесью хлористого палладия и гипса. Другая проба, по весу также 10 фунтов, показывала более металлических блесков, но не содержала ни мало тел, растворимых в воде.

Для обработки этого значительного количества остатков я употребил другой, более простой способ разложения — накаливание их селитрою. 15 фунтов остатка были обработаны следующим образом.

Смесь из 1 части платиновых остатков и 2 частей селитры подвергается, в продолжение 2 часов в глиняном тигле сильному накаливанию, и сплавившаяся, почти жидккая масса выкладывается на железный лист. При дальнейшей ее обработке, я должен был оставить обыкновенный способ и употребить другой, более сложный, для отделения вышеупомянутого нового металла. При выщелачивании массы водою получается окрашенный раствор и нерастворимое вещество; а потому и работы мои я изложу в двух статьях; первая А будет состоять в исследовании водного раствора, а вторая В — нерастворимого остатка.

A. Исследование раствора.

Полученная при выщелачивании жидкость по отстойке имеет буро-красный цвет и содержит в себе, кроме небольшого количества свободной осмевой кислоты, еще много других тел в следующем по количеству порядке: хромистое кали, осмьево-кислое кали, основное кремнекислое кали; эту последнюю соль почитал я сначала за соединение окиси иридия с кали. При прилитии к такому раствору небольшого количества какой-либо

минеральной кислоты, отделяется довольно много осмиевой кислоты и оседает зеленовато-черный осадок, состоящий из окисей осмия и рутения с малой примесью хромовой и кремнистой кислот.

Выщелоченную жидкость, которой у меня было более 100 литров, нужно подвергать, без прибавления кислоты, в большом чугунном котле выпариванию до тех пор, пока ее остается весьма немного; при чем получается зеленовато-черный осадок весьма подобный тому, который образуется и при прилитии кислоты.

Для большей ясности почитаю нужным и эту статью подразделить на два отдела: в первом изложу мои работы с осадком, полученным при выпаривании щелочного раствора; а во втором работы с оставшееся затем жидкостью.

а) *Исследование осадка, получаемого при выпаривании щелочного раствора.* Осадок этот имеет вид хлопчатого зеленовато-черного порошка, в котором содержатся весьма малые гранатово-красные октаэдры, растворимые в кипящей воде и кристаллизующиеся в холода. При продолжительном охлаждении получаешь это тело в довольно больших, черных, блестящих кристаллах, при ускоренном охлаждении в гранатово-красных октаэдрах; взбалтывая же раствор, поставленный в холодную воду, стеклянною палкою, замечал я осаждение розового кристаллического порошка. Но несмотря на такое различие цвета, кристаллы эти имеют совершенно одинаковые свойства; при растворении обращаются они в красновато-белый порошок, сладковяжущего вкуса, весьма трудно растворимый в холодной воде и окрашивающий ее цветом марганцовокислого калия ( $KO_4 + Mn_2O_7$ ). В кипящей воде соль эта легко растворяется, разлагаясь отчасти на осмиевую кислоту и на черную окись осмия; при прилитии же к такому раствору небольшого количества серной или селитряной<sup>1)</sup> кислоты происходит тотчас совершенное разложение, при чем отделяется весьма много осмиевой кислоты и оседает черная окись осмия. Эта окись имеет бархатистый лоск и при высушивании весьма ссыхается и представляет вещество похожее видом на умбру со слабым металлическим блеском. Тело это есть гидрат и разлагается при нагревании в стеклянной трубке на водную осмиевую

1) Азотной (Ред.).

кислоту и на металл осмий. Оно легко растворяется в соляной кислоте, окрашивая ее темным буро-зеленым цветом; в этом растворе нашатырь дает осадок бурой кристаллической соли ( $\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + \text{OsCl}_4$ ).

Раствор окиси в соляной кислоте дает при выпаривании зеленый растворимый хлористый осмий. Оксись всегда упорно удерживает часть кислоты, которой была осаждена; так, осадив ее селитряною кислотою и пропуская через нее при нагревании водород, получим желтое металлическое вещество, вероятно азотистый осмий. Я не мог сделать анализа этой окиси по причине вспышки, которую производит она при нагревании.

Свойства гранатово-красной соли осмия заставили меня подозревать, что она содержит соединение неизвестной еще степени окисления осмия с калием, именно  $\text{KO} + \text{OsO}_3$ , но результаты анализов, всегда почти одинаковые, убеждают, что это соединение весьма близко по составу к осмievокислому калию. При разложении гранато-красной соли в сухом водородном газе и при сбирании образующейся воды, получал я всегда последней 4 атома на один атом металла и на один атом гидрата калия<sup>1)</sup>.

1) Анализ осмievокислого калия очень труден и сопряжен всегда со значительной потерей осмия, потому что уже при высушивании соли часть осмия улетучивается в виде осмievой кислоты. При восстановлении водородом, даже и в краснокалильном жару остается часть соли неразложенная. Анализ производился следующим образом: высушенная при 100°С соль взвешивается в маленькой желобообразной чашечке из чистого серебра и кладется в стеклянную трубку, вес которой уже предварительно определен; эта трубка сообщается, как при органическом анализе, с приемником хлористого кальция, потом кладется в жестяной жолоб, обсыпанный магнезией. Устроенный таким образом аппарат нагревают в Либиховой печи и пропускают через него сухой водородный газ. По окончании анализа приемник хлористого кальция и трубка, содержащая соль, взвешиваются, при чем определяется количество образовавшейся воды; черная же масса, оставшаяся в серебряной чашке, тщательно вымывается водой. При этом получается раствор, содержащий в себе немного неразложившегося осмистокислого калия, но в весьма незначительном количестве. При прибавлении к этому раствору серной кислоты и выпаривании, разлагается осмистокислое кали на осмievую кислоту и на окись осмия. Это отделяется от жидкости, и последняя выпаривается досуха и прокаливается. Из полученного количества сернокислого калия вычисляют количество калия. Оставшийся за всем этим металл собирается на предварительно высушенный фильтр, тщательно вымывается, высушивается при 100°С

Это мнение подтверждается еще тем, что при смешении осмиевой кислоты и раствора кали в избытке и при выпаривании смеси в реторте получается такая же соль, при чем однако нельзя предполагать расщепления осмиеевой кислоты. Но, прочтя многим позже опубликованную после моих работ статью Фреми (*Comptes rendus*, 1844, p. 144 — 147) и повторив его исследования, я уверился в моей ошибке и в том, что соль имеет состав  $\text{KO} + \text{OsO}_3 + 2\text{aq}$ . Я заметил, что осмиевая кислота при соединении с кали превращается в осмистую без содействия какого-либо расщепляющего средства. При насыщении жидкой осмиеевой кислоты едким кали и прибавлении потом азотной

и взвешивается. Подобным образом анализировал я осмистокислый барит, при чем определил барит в виде сернокислого барита.

Результаты анализов следующие:

	Оsmистокислое кали.	в 100 частях.
I) 1,315 г его дают . . . . .	0,678 осмия . . . . . 0,236 кислорода . . . . . 0,623 сернокисл. кали . . .	51,57 осмия. 17,19 кислор. 24,45 кали.
II) 1,272 г . . . . .	0,657 . . . . . 0,220 . . . . . 0,617 . . . . .	51,80 17,29 26,18
III) 1,299 г . . . . .	0,672 . . . . . 0,281 . . . . . 0,630 . . . . .	51,68 17,90 26,18
IV) 1,821 г . . . . .	0,680 . . . . . 0,228 . . . . . 0,625 . . . . .	51,65 17,— 25,63
V) 1,982 г . . . . .	1,024 . . . . . 0,889 . . . . . 0,940 . . . . .	51,65 17,15 25,63

Формула  $\text{KO} \cdot \text{OsO}_3 + 2\text{aq}$  требует по вычислению следующего состава в 100 частях:

52,74 осмия
16,95 кислорода
25,— кали
4,77 воды
0,54 водорода одного атома (молекулы. Ред.) воды.
100,00

В этой формуле причислен к кислороду осмистой кислоты еще кислород одного атома воды, который при анализе переходит в приемник хлористого кальция.

кислоты не происходит отделения окиси осмия; нагревая же эту жидкость несколько времени, увидим, что она окрашивается красно-бурым цветом и по прибавлении азотной кислоты дает теперь черный осадок окиси осмия.

Это раскисление осмиеевой кислоты при содействии кали тем более замечательно, что также окись осмия (а даже и самый металл) на воздухе наоборот окисляются, при чем образуется кислота осмия.

Осмистокислый барит ( $\text{BaO} \cdot \text{OsO}_3 \text{-aq}$ ) получается, если к водной осмиеевой кислоте прилить горячий раствор барита в воде и оставить жидкость в закрытой склянке на долгое время в покое. Сначала образуется тут зеленый хлопчатый осадок, который обращается мало-по-малу в черные блестящие призмы. Соль эта нерастворима в воде и дает при анализе<sup>1)</sup> четыре атома воды, один атом металла и один атом барита.

Раствор осмистокислого кали дает с растворами металлических солей, как-то: с сернокислою окисью меди, цинка и железа, — черные или бурые осадки.

Возвратимся теперь к осадку *a*, из которого извлечено уже осмистокислое кали. Если облить его царскою водкою и подвергнуть в реторте перегонке, то в приемник перейдет много осмиеевой кислоты; доведя перегонку досуха и настаивая осадок разведенною соляною кислотою, получим раствор, и что остается нерастворимым содержит в себе кремниевую кислоту с малою примесью окисей металлов и титановую кислоту; а то, что растворилось, будучи подвергнуто перегонке с прибавле-

1) Анализ осмистокислого барита дал следующие результаты:

В 100 частях.

I) 1,065 г соли дают . . . . .	0,499 осмия . . . . .	46,95 осмия.
	0,165 кислорода . . . . .	15,52 кислор.
	0,702 сернокисл. барита . .	37,15 барит.
II) 0,830 г . . . . .	0,386 . . . . .	46,54
	0,128 . . . . .	15,40
	0,472 . . . . .	37,25

Формула  $\text{BaO} \cdot \text{OsO}_3 \text{-aq}$  требует по вычислению следующего состава в 100 частях:

47,61 осмия  
16,30 кислорода  
30,61 барита  
0,48 водорода

нием азотной кислоты, дает только одни следы осмиевой кислоты. Если смешать оставшуюся при этой перегонке в растворе жидкость с избытком хлористого калия, то получим осадок, который я почитал прежде за двойную соль хлористого иридия и калия, и прибавил его к другой части соли того же металла. Но я узнал после, что эта соль была двойное соединение хлористого рутения с хлористым калием. Оставшаяся жидкость, по отделении вышепомянутой соли, имеет густой зеленый цвет и дает с аммиаком много нечистого гидрата окиси хрома, содержащего в себе кремнезем.

б) Исследование щелочного раствора. Весьма сконцентрированную жидкость нужно смешать в реторте с разведенною серною кислотою до тех пор, пока окажется слабая кислая реакция; при этом отделяются с сильным вскипанием угольная и азотная кислоты, а осмиевая делается свободною. Перегоняя такую жидкость, получим в приемнике весьма чистую осмиевую кислоту в виде белого, кристаллического возгона; перегонка продолжается до тех пор, пока не кончится отделение осмиевой кислоты.

В реторте остается желтая жидкость и черный осадок, сходный по составу с тем осадком (*a*), который имели мы при выпаривании выщелоченной из платиновых остатков жидкости, но отличающийся отсутствием осмистокислого кали. Этот осадок был обработан точно так, как черный порошок *a*.

При этих и последующих моих работах с платиновыми остатками, открыл я осмий из раствора осмиевой кислоты сероводородом в виде сернистого осмия, и это уже соединение употреблял для приготовления других соединений осмия, по вышеписанному способу.

#### Б. Исследование той части сплава с селитрою, которая нерастворима в воде.

Два фунта ее подвергались перегонке в реторте с одним фунтом царской водки и надлежащим количеством перегнанной воды до тех пор, пока содержащееся в реторте сделалось почти сухим. Дестиллят содержал много осмиевой кислоты. Масса в реторте была растворена в кипящей воде и перелита в большие банки, для отстаивания, и потом жидкость слита с осадка; этот последний был выщелачиваем водою до тех пор,

пока ничего уже из него не растворялось. Я смешал тогда жидкость с раствором поташа до щелочной реакции и] получил обильный осадок водной окиси железа, желто-бурового цвета, который я оставил на несколько дней в жидкости, при чем он получил черно-бурый цвет. Это окрашивание приписывал я осадившейся окиси иридия, но подозревал в нем также присутствие некоторого количества окиси родия, и потому я собрал нечистую окись железа, растворил ее в соляной кислоте и получил темный, пурпуро-красный, почти черный, непрозрачный раствор. Это явление удивило меня потому, что ни одна из известных мне окисей не растворяется в кислотах таким цветом. Из этого раствора получил я через прибавление цинка металлический порошок, который содержался <sup>1)</sup> не так, как иридий и родий, а именно: смешанный с поваренной солью и обработанный хлором, при калильном жаре, он дал черно-бурую массу, растворившуюся в воде померанцево-желтым цветом. Этот раствор, которого цвет очень легко можно было различить от растворов иридия и родия и смеси растворов обоих металлов, дал с аммиаком черный бархатный осадок и, обработанный сероводородом, при отделении черного сернистого металла, получил густой сафирно-синий цвет. Ни иридий, ни родий и ни один из других металлов не содержатся <sup>1)</sup> таким образом. Хлористый калий и аммоний дают с раствором этого металла трудно-растворимые кристаллические соли, которые трудно различать от двойных солей двуххлористого иридия. Такое большое сходство побудило меня сначала принять металл за нечистый иридий, которого необыкновенные реакции могли произойти от неизвестного мне тела. Теперь я старался отделить это тело от иридия, однако же труды мои были напрасны. Тогда начал я сравнивать это тело с иридием во всех возможных отношениях и нашел при этом такие большие различия, что мне не оставалось ни малейшего сомнения об его особенности. При этом обстоятельстве я так удостоверился в его качествах, что мне легко было придумать верный способ получения его из платиновых остатков и отделения его от других металлов. До сих пор я получил его очень мало, потому что из раствора нечистой окиси железа он не осаждается совершенно ни цинком, ни сернистым водородом. Позже я нашел еще некоторое количество

1) Вел себя. (Ред.).

его в нерастворимых остатках В. После возвращусь снова к этому металлу.

Раствор, из которого окись железа была осаждена раствором поташа, терял в деревянных сосудах, в которых он стоял долгое время, почти совершенно свой бурый цвет и был почти бесцветен. При смешении его с сильно насыщенным раствором поташа, происходил белый осадок, который по отделении из жидкости или буреет, или делается розово-красным, а при сушении принимает опять свой белый цвет. Это тело имело все свойства описанной Озанном окиси рутения и я удостоверился в тождественности обоих тел. Соляная кислота извлекала окись металла зеленым порошком, которая, будучи сварена с азотною кислотою, давала померанцево-желтый раствор, окрашиваемый сероводородом в синий цвет. Таким образом она содержала вновый металл, но в растворе находил я еще иридий и железо. Нерастворимая часть состояла из кремнезема, содержащего титановую кислоту и вероятно цирконовую землю. Озанн также, для очищения своей нечистой окиси рутения, несколько раз обрабатывал ее соляною кислотою, однакож не исследовал подробно этот раствор; таким образом он лишился этого открытия. Так как этот металл в окиси рутения Озанна встречается в малом количестве, я предлагаю назвать его рутением; если же в продолжение моего исследования окажется, что мой рутений есть плюран (Pluran) Озанна, то я мог бы оставить избранное мною название, потому что Озанн сначала имел намерение назвать плюран рутением. Легко может быть, что плюран Озанна есть высшая, мне еще неизвестная степень охлорения моего рутения, но, к сожалению, мы почти ничего не знаем о плюране — соединение его, исследованное Берцелиусом, летуче и дает с сернистым водородом серый осадок.

Вышеприведенный раствор иридия, которого имел я около 150 литров, был только отчасти употреблен для получения рутения, потому что этим образом, при весьма неприятной и трудной работе, выигрывается очень мало и добывание прочих металлов очень затрудняется; большая часть была выпариваема в чугунном котле до незначительного объема; при этом осаждалось много синей окиси иридия, которая отделяется посредством процеживания от жидкости, содержащей азотнокислое кали и хлористый калий с малою примесью иридия. Синюю окись иридия растворил я в царской водке, выпарил до надлежащей густоты и

смешал с раствором хлористого калия, при чем получил значительное количество кристаллического осадка двойной соли хлористого иридия с хлористым калием. Посредством промывания и многократного перекристаллизования получил я эту соль в чистом состоянии, в виде больших черных блестящих октаэдров. Все маточные шелочки, полученные при очищении иридия, были выпариваемы досуха и сухой остаток был прокален. Облив его водою, растворялись соли и осталась смесь металлов в виде серовато-черного порошка. Из этого остатка извлек я рутений по способу, описанному далее.

#### В. Обработка остатка, после первой плавки селитрою и после извлечения водою и кислотами.

Остаток весил  $11\frac{1}{2}$  фунтов и представлял мелкий, черный порошок, в котором нельзя было заметить никаких металлических блесток осмистого иридия. Он был почти свободен от осмия но содержал еще много иридия, хромистого железа, кремнистых соединений и несколько рутения и родия. В этом остатке отыскивал я особенно последний металл, потому что до сих пор встречался он в едва заметных следах, между тем как при обработании хлором получалась всегда значительная часть его. Я начал свои опыты в малом виде. Обрабатывая часть этого остатка хлором, я смешал раствор с кипящим сконцентрированным раствором буры и отделившийся при этом темно-бурый осадок, который состоял большею частью из борнокислой окиси железа, растворил в соляной кислоте (раствор имел темно-пурпуровый цвет) и осадил металл цинком. Часть полученного металла была обработана хлором, масса растворена в воде, выпарена почти до суха и облита спиртом. Он растворил двойную соль рутения и оставил соль родия. Другая часть металла расплавлена в серебряном тигле с едким кали и селитрою и потом выщелочена водою, родий остался в виде окиси, рутиевокислое кали растворилось оранжевым цветом.

Другая часть остатка была дважды сплавлена с едким кали и селитрою и выщелочена водою; нерастворимая часть обработана хлором, раствор осажден бурою. При этом произошел не бурый, но желтый осадок, состоящий из борнокислой окиси железа и окиси родия. Весь рутений был следовательно выщелочен совершенно селитрою. Раствор этого осадка в соляной

кислоте не окрашивался как прежде, когда он содержал рутений, черно-пурпурным цветом, но светло-желтым и, осажденный цинком, дал чистый родий, не содержащий в себе никаких следов иридия и рутения.

Эти и прежние опыты доставляют следующие, для анализа платиновых остатков весьма важные факты: 1) что рутений, расплавленный с селитрою и едким кали, превращается в рутениевокислое кали, легко растворимое в воде; 2) что пурпурно-красный цвет раствора нечистой борнокислой окиси железа зависит от присутствия рутения; 3) что родий и рутений осаждаются из растворов бурою очень легко, а иридий трудно и только после продолжительного выпаривания; 4) что прокаленный с селитрою родий превращается в окись, вовсе нерастворимую в кислотах; 5) что двойная соль хлористого рутения с хлористым натрием растворяется в крепком спирте, между тем как та же соль родия трудно растворима.

Теперь мне легко было получить из остатка находящийся в нем рутений простым способом. Весь остаток прокаливается с селитрою в равных частях, и в продолжение двух часов в глиняном тигле подвергается белокалильному жару. Сплавленную, еще не остывшую массу вынимают на железный лист, а по охлаждении обливают ее перегнанной водою (простая вода при этом не годится) и оставляют в покое, пока хорошо настоится; затем сливают с нерастворенной массы (фильтровать нельзя), обрабатывают новым количеством воды и т. д., продолжают эту операцию до тех пор, пока уже более ничего не растворяется. Раствор имеет померанцевый цвет и содержит в себе хромокислое, рутениевокислое и кремнекислое кали. По добавлении к этому раствору весьма небольшого количества азотной кислоты, получим хлопчатый, черный осадок, нечистой окиси рутения, содержащий в себе кремнистую кислоту и весьма мало хрома. Этот осадок растворяется в соляной кислоте, сначала зеленым, а потом, при выпаривании, померанцевым цветом. Раствор этот выпаривают досуха, причем нужно наблюдать, чтобы всегда находилась свободная кислота в избытке. При расжижении раствора значительным количеством воды отсыдает кремнистая кислота в виде студени; профильтрованную затем жидкость выпаривают до тех пор, пока останется ее весьма немного и смешивают потом с насыщенным раствором хлористого калия; при этом оседает двойная соль хлористого рутения.

с хлористым калием (Kalium-Ruthenium Chlorid), и щелочная жидкость дает при выпаривании еще довольно много соли, которую очищают посредством вымывания со спиртом, в котором она вовсе не растворяется, между тем как хлористый хром и хлористое железо<sup>1)</sup> выщелачиваются. Эта соль служила мне материалом для приготовления как рутения так и его соединений.

#### Г. Окончательное обработывание остатка после всех прежних операций.

Количество остатка, по извлечении рутения, было еще значительно, в нем находился весь родий и еще много иридия. Для отделения этих двух металлов оставалось только одно средство, именно обработка хлором, потому что родий, от прокаливания с селитрою, находится в таком состоянии, в каком он уже не может быть иначе превращен в растворимое соединение, как только высказанным способом. Эта трудная и медленная работа была необходима для получения родия.

Водные растворы обработанной хлором массы были смешаны с большим количеством густого, горячего раствора буры, нагреваемы в фарфоровых чашках и процежены. На фильтрах остался осадок желтого цвета, состоящий из борнокислой окиси железа и из окиси родия; из него можно получить родий тремя способами.

1) Растворить осадок в соляной кислоте, осадить родий цинком и полученный черный металлический порошок, для очищения от примесей цинка и железа, настаивать в слабой соляной кислоте. Этот способ был бы самый выгодный и легкий, если бы он не имел двух недостатков: во-первых, цинк не осаждает всего родия из раствора и, во-вторых, при очищении соляною кислотою, малая часть родия растворяется вместе с цинком и железом. Последний недостаток может быть устранен: вместо того, чтобы очищать родий соляною кислотой, его смешивают с хлористым калием, обрабатывают хлором, растворяют в воде, выпаривают досуха и выщелачивают спиртом, который растворяет хлористые соединения цинка и железа.

1) Железо находится случайно в осадке нечистой окиси рутения, потому что в жидкости, из которой осаждается окись, плавают весьма мелкие частицы окиси железа.

2) Осадок смешать с поваренюю солью и обрабатывать хлором.— Вода растворяет из этой смеси только хлористый родий и оставляет борнокислую окись железа, которая, после прокаливания, не разлагается хлором и вовсе не растворяется в воде.

3) Смесь окиси родия с борнокислою окисью железа обрабатывать расплавленным кали и селитрою в серебряном тигле; массу выщелачивают сперва водою, потом растворяют ее в соляной кислоте.— Окись железа растворяется, а родий, в окисленном состоянии, остается нерастворенным. Для узнанния, не растворилось ли в соляной кислоте вместе с окисью железа немного и окиси родия, поступают следующим образом: раствор железа смешивают с хлористым калием, выпаривают до тех пор пока останется густая соляная масса и выщелачивают крепким спиртом. Малейшая часть родия остается здесь не раствореннаю в виде двойной соли. Но обыкновенно окись железа не содержит в себе родия. Этот последний способ давал мне всегда лучшие результаты.

Жидкости, из которых родий и железо были осаждены бурою, употребляются для добывания иридия, который находится в них в значительном количестве; их выпаривают в фарфоровых чашках досуха, смешивают с сухим очищенным от кремнезема поташем и прокаливают. При выщелачивании прокаленной массы водою остается окись иридия, смешанная с металлическим иридием. Его очищают настаиванием в слабой соляной кислоте.

#### IV.

#### О рутении (Ruthenium) Ru = 651<sup>1)</sup>.

Представляю здесь химическую историю этого весьма замечательного металла в таком виде как я, по возможности, успел ее обработать; малое количество полученного материала,— не более 6-ти граммов совершенно чистого металла,— не позволило мне продолжать мои исследования, но я надеюсь, однако, что и этот краткий обзор будет уже достаточночен для познания важнейших химических свойств его и для убеждения в его самостоятельности.

1) По предложению Берцелиуса атомный вес кислорода принимался за 100. (Ред.).

Металл, восстановленный посредством водорода из окиси  $\text{RuO}_2$ , представляет мелкие кусочки серовато-белого цвета с металлическим блеском. Он по наружному виду походит на иридий, но цветом немного темнее. Восстановленный из других соединений рутений имеет вид светлосерого порошка, без металлического блеска. Удельный вес порошкообразного рутения = 8,6 при  $+16^\circ\text{C}$ , но вероятно, действительный вес этого металла может простираться до 20, потому что вес такого же порошковатого иридия, полученного таким же образом, найден равным только 9,8, между тем как истинный относительный вес его = 23.

В более плотном состоянии он нерастворим в простых кислотах и в царской водке; но порошок, восстановленный водородом из различных соединений, растворяется только отчасти в царской водке.

Для растворения его служат те же самые средства, которые употребляются для растворения иридия, именно: обработка смеси рутения с поваренной солью, при слабом накаливании, хлором или прокаливание металла с едким кали или с селитрою. В первом случае получают черно-бурую массу, легко растворимую в воде, в последнем — зеленовато-черное вещество, которое также растворяется в воде оранжевым цветом.

Раствор хлором обработанной массы содержит в себе хлористый рутений с поваренной солью и оказывает при действии реагентов следующее содержание:

*Основания* — кали, натр, аммиак, как едкие так и углекислые — производят в нем, при обыкновенной температуре, черно-бурый осадок окиси рутения; но не весь металл осаждается, значительная часть остается в растворе.

Раствор буры не производит при обыкновенной температуре никакого осадка, жидкость принимает только слабый зеленовато-желтый цвет, но при кипячении осаждается черная окись и жидкость делается бесцветною.

*Фосфорнокислый натр* действует почти как бура, но производит при обыкновенной температуре черно-бурый осадок.

*Щавелевая кислота* не производит осадка, но жидкость теряет оранжевый цвет и окрашивается желтым цветом.

*Железисто-цинеродистый калий* сначала не действует, потом обесцвечивается раствор и, наконец, окрашивается зеленым цветом хлористого хрома.