

Синеродистая ртуть производит черновато-синий осадок и жидкость окрашивается синим цветом.

Сернистый водород сначала не действует, потом осаждается бурый сернистый металл, который, при продолжении действия реагента, чернеет, между тем как жидкость окрашивается темно-синим цветом. Сернистый водород, при отделении серы и сернистого металла, превращает оранжевый хлористый рутений в другую степень окисления, содержащую менее хлора. Это соединение имеет густой синий цвет и не разлагается более сернистым водородом. При прилитии аммиака к этой жидкости отделяется черный осадок и она делается бесцветной, но содержит еще немного металла.

Сероводородный сернистый аммоний осаждает оранжевый раствор черным цветом, малая часть металла остается в растворе.

Цинком осаждается рутений из раствора в виде черного порошка, но не весь.— Жидкость окрашивается при начале действия цинка темно-синим цветом индиго, наконец делается бесцветной, но все-таки содержит малое количество рутения.

Муравейникисль натр не восстанавливает рутения и при кипячении, жидкость только изменяет оранжевый цвет в зеленовато-желтый.

Хлористый калий и аммоний производят в густом растворе хлористого рутения осадки, состоящие из весьма мелких кристаллов довольно трудно растворимых двойных солей рутения с хлористым калием или с хлористым аммонием.

Из этого содержания видно, что рутений принадлежит к любопытному ряду платиновых металлов. Это подтверждает трудная осаждаемость его из раствора сернистым водородом и основаниями, а преимущественно способность образовать с хлористым калием и аммонием кристаллические двойные соли.

Сернистая кислота, пропущенная в виде газа через раствор хлористого рутения, действует весьма медленно, но наконец почти обесцвечивает жидкость, которая делается слегка желтоватою.

Раствор прокаленного с селитрою рутения (рутениевокислого кали) имеет особенный запах и оранжевый цвет, подобный цвету его хлористого соединения; он разлагается от действия органических щелочей: от спирта, бумаги, кожи и осаждает черную окись. Разложение происходит и без содействия постоянных тел, хотя гораздо медленнее, оно совершается в одно-

мгновение от прилития какой-либо кислоты. При этом осаждается весь рутений в виде черной окиси и жидкость делается бесцветною. Окись растворяется легко в соляной кислоте, образуя оранжевый раствор, содержащийся¹⁾ как хлористое соединение, полученное прокаливанием металла с поваренnoю солью при действии хлора. Азотная и серная кислоты растворяют его трудно и не весь, растворы имеют розовый цвет, как растворы солей родия.

Рутений отличается от всех прочих металлов отношением хлористых соединений к сернистому водороду. Синий цвет который при этом оказывается, ему одному свойственен. Отношения его к расплавленной селитре и едкому кали также служат характеристическим признаком.

Берцелиус в своем руководстве к химии (том 3, стр. 218) говорит, что иридий, при накаливании с селитрою или с углекислым калием, дает бурую массу, которая отчасти растворяется в воде желто-бурым цветом, что этот раствор разлагается при кипячении и отделяет черную окись; но, по моим исследованиям, это содержание не свойственно чистому иридию и показывается только тогда, когда иридий содержит в себе рутений. Чистый иридий, прокаленный с селитрою, дает также зелено-вато-черную массу, из которой вода растворяет только часть, другая, более значительная часть остается не растворенной. Раствор имеет густой синий цвет и содержит в себе иридиево-кислое кали. Поэтому соединение, которое Берцелиус описал под названием трехдвуххлористого иридия (Ir_2Cl_6), содержалось¹⁾ совершенно как соединение рутения. Весьма вероятно, что и соединение, которое Берцелиус описывает под именем треххлористого иридия (Ir Cl_6), есть ничто другое как соединение рутения.

Хотя рутений двумя вышеупомянутыми свойствами достаточно отличается от прочих платиновых металлов, но я полагаю не излишним рассмотреть здесь и другие свойства, отличающие его еще более от иридия и родия, к которым он по химическому содержанию весьма близок. Хлористый рутений и двойная соль хлористого рутения с хлористым калием в водном растворе разлагается медленно при обыкновенной температуре; они мутятся от образования черного осадка. При этом разлагается

1) Ведущий себя. (Ред.).

вода; с одной стороны, водород соединяется с хлором соли и образует соляную кислоту, с другой, кислород соединяется с рутением и превращает его в окись, которая осаждается, соединяясь с малым количеством хлористого рутения, в виде основного соединения.— Это разложение происходит весьма скоро при нагревании.

Соли иридия и родия очень постоянны и не разлагаются при подобных условиях.

Хорошим реагентом для различия хлористого рутения от хлористого иридия может служить азотнокислая окись серебра. В растворах хлористых солей первого металла происходит от прилития азотнокислой окиси серебра черный осадок, состоящий из окиси рутения и хлористого серебра. В продолжение 24 часов черный осадок превращается в белый, и жидкость принимает розовый цвет раствора окиси рутения в азотной кислоте.— Азотнокислая окись серебра действует подобным образом на растворы двойной соли хлористого иридия ($KCl_2 + Ir Cl_4$), но явления, при этом замечаемые, различны: сначала происходит темно-синий осадок, который весьма скоро превращается в серовато-белый; жидкость совершенно бесцветна и прозрачна и не содержит более иридия в растворе, но в осадке находится весь иридиев в виде двойной соли хлористого иридия с хлористым серебром. При этом переходит, что весьма замечательно, $Ir Cl_4$ в $Ir_2 Cl_6$.

От родия рутений отличается еще тем, что он не растворяется в расплавленном кислом сернокислом кали, между тем как родий растворяется. Едкое кали дает в растворе хлористого родия желтый осадок окиси родия, в растворах хлористого рутения черную окись.

Рутений при накаливании легко поглощает кислород и превращается в черную окись. При испытании перед паяльной трубкой металл принимает в восстанавливающем пламени цвет серебра, и в окисляющем он переходит в черную окись. Расплавленный с фосфорнокислую солью он не окрашивает сплава, и металл остается в виде металлического скелета внутри бесцветного и прозрачного сплава.

В заключение приведу еще один способ, посредством которого можно весьма легко убедиться в самостоятельности рутения. Надобно взять несколько миллиграммов металла или какого-нибудь из его соединений, прокаливать их с избытком селитры

в платиновой ложечке при сильном жаре до тех пор, пока раскаленная масса не будет более пениться и станет плавиться спокойно, тогда дать ей остить и растворить в небольшом количестве перегнанной воды; две капли азотной кислоты дают в этом померанцево-желтом растворе черный осадок окиси рутения. Прилив к жидкости с осадком соляную кислоту и нагрев в фарфоровой чашке, окись растворится и мы получим при сгущении оранжевый раствор. Если пропускать через этот раствор сернистый водород до тех пор, пока раствор почертнеет и потом профильтровать его, то сквозь фильтр проходит жидкость лазурно-синего цвета.

Определение веса атома рутения.

Для этого была употреблена двойная соль хлористого рутения с хлористым калием, как более постоянное соединение этого металла.

Добытие соли годной для анализа, имеющей постоянный состав, подвержено многим затруднениям, зависящим от разложимости хлористого рутения. При выпаривании смеси хлористого рутения с хлористым калием кристаллизуется соль, представляющая после промывания и высушивания однообразный кристаллический порошок, в котором лупа не открывает никакого постороннего тела, но рассмотрев ее при увеличении в 400 раз, замечаем кристаллы трех различных видов; большая часть из них оранжевые прозрачные кубы или квадратные четырехсторонние прямоугольные таблицы; другие прозрачные октаэдры, далее видны призмы с ромбоидальным основанием. Все эти кристаллы одинакового цвета и прозрачности перемешаны с темными некристаллическими частицами. Эти три различные кристаллические формы, может быть, принадлежат трем различным степеням оклорения рутения, а бесформенные тела суть основная соль, образующаяся при промывании. Чтобы получить кубическую соль в возможной чистоте, обливают смесь водою, смешанную с небольшим количеством соляной кислоты. При этом растворяются октаэдрические и призматические кристаллы, основной порошок разделяется равномерно по всей жидкости, между тем как кубическая соль оседает на дно сосуда плотным слоем, с которого легко сливаются раствор вместе с порошком, в нем находящимся. Кристаллы промываются кислова-

тою водою и высушиваются при обыкновенной температуре. Очищенная таким образом соль показывает под микроскопом только кубические или листоватые кристаллы; без посторонних примесей. Для анализа высушивают ее в струе хлора при $+200^{\circ}\text{C}$.

Анализы этой соли произведены были для большей верности тремя способами: во-первых, соль была прокаливаема в шарике, вынутом посередине трубы, через которую протекала струя сухого водорода; потом определен был вес потери и смесь металла с хлористым калием вымыта водою; металл собран на предварительно взвешенной цедилке, высушен и определен количественно. При некоторых анализах фильтры были сожжены и прокалены вместе с металлом в платиновом тигле в струе водорода. Раствор же хлористого калия выпарен досуха в платиновой чашке, а соль слабо прокалена и взвешена.

Другой способ, назначенный преимущественно для определения хлора, состоит в следующем: взвесив в платиновом тигле соль, смешивают ее с достаточным количеством едкого барита и облив водою, медленно высушивают. Потом прокаливают смесь в струе сухого водорода. Прокаленную массу вымывают сначала чистою горячую водою, а потом водою, к которой прибавлено малое количество азотной кислоты. Из этой жидкости определяют хлор обыкновенным способом, посредством азотнокислого серебра, потом отделяют избыток серебра соляною, а барит серною кислотами и определяют количество кали из сернокислой соли, количество же металла обыкновенным способом.

Для определения всех составных частей соли вдруг, употребляя следующий снаряд: небольшая стеклянная трубка, с вынутым на средине шариком для помещения соли, была соединена одним концом с снарядом, из которого отделялся сухой водородный газ, а другим с Либиховым приемником, наполненным раствором едкого кали. К этому приемнику присоединялись еще два такие же, в которых был налит едкий аммиак. Отделение водорода производилось весьма медленно из цинка и очень разведенной серной кислоты, и соль рутения была нагреваема спиртовою лампою, при начале опыта слегка, а потом сильнее. Восстановление металла и отделение хлора в виде соляной кислоты происходило постепенно. При этом осталась в трубке смесь хлористого металла с рутением и в приемниках соляная

кислота, образовавшаяся из хлористого рутения. Эти тела были определены обыкновенным способом.

Таким образом анализирована соль первого приготовления, высушеннная при 100° С.

I. 0,975 г соли дали . . .	0,275 г рутения.
	0,397 хлористого калия.
	0,282 хлора.
	0,021 воды.
II. 1,030 г соли дали . . .	0,290 рутения.
	0,420 хлористого калия.
	0,296 хлора.
	0,024 воды.

Соль второго приготовления, высушенная в струе хлора при + 200° С.

III. 1,090 г соли дали . . .	0,316 рутения.
	0,445 хлористого калия.
	0,329 хлора.
IV. 0,990 г соли дали . . .	0,281 рутения.
	0,409 хлористого калия.
	0,300 хлора.

Соль третьего приготовления, высушенная в хлоре.

V. 1,008 г соли дали . . .	0,290 рутения.
	0,412 хлористого калия.
	0,301 хлора.

Соль четвертого приготовления, высушенная без хлора при 180° С.

VI. 1,230 г соли дали . . .	0,356 г рутения.
	0,511 хлористого калия.
	0,363 хлора.

Вычисляя эти результаты, получим в 100 частях соли:

I. 28,65 рутения	
41,61 хлористого калия	{ 21,86 калия
29,74 хлора	{ 19,75 хлора } 49,50% хлора
II. 28,82 рутения	
41,74 хлористого калия	{ 21,94 калия
29,48 хлора	{ 19,80 хлора } 49,28% хлора
III. 28,96 рутения	
40,80 хлористого калия	{ 21,43 калия
30,24 хлора	{ 19,37 хлора } 49,61% хлора

IV. 28,38 рутения

41,30 хлористого калия	{ 21,70 калия 19,60 хлора
30,32 хлора	
	} 49,92% хлора

V. 28,38 рутения

41,09 хлористого калия	{ 21,58 калия 19,50 хлора
30,04 хлора	
	} 49,50% хлора

VI. 28,94 рутения

41,60 хлористого калия	{ 21,82 калия 19,78 хлора
29,45 хлора	
	} 49,23% хлора

Сравнивая эти анализы с анализами двойной соли хлористого родия и калия, сделанные Берцелиусом, видим значительное сходство (Poggendorff's Annalen. Band XIII, p. 442. 1828). Соль родия содержит во сте

I. 28,99 родия	II. 28,96 родия
41,45 хлористого калия	41,64 хлористого калия
29,56 хлора	29,40 хлора.

Поэтому весьма вероятно, что вес атома рутения одинаков с весом атома родия, именно = 651,4¹⁾, и что состав разложенной соли = 2 KCl₂ + Ru₂ Cl₆²⁾.

О степенях окисления рутения.

Рутений имеет значительное сродство к кислороду, хотя этот металл не окисляется ни при обыкновенной температуре в сухом воздухе, ни при влиянии влажности; но при накаливании он поглощает весьма скоро кислород и превращается в черную или темносинюю окись.

Весьма вероятно, что рутений может соединяться в четырех пропорциях с кислородом и образовать закись Ru O, первую окись Ru₂ O₃, вторую окись Ru O₂ и кислоту Ru O₃. Некоторые из этих окисей могут соединяться между собою. Из всех соединений рутения с кислородом я получил, в отдельном состоянии, только Ru₂ O₃ и Ru O₂.

¹⁾ Переводя этот вес на современный, т.-е. принимая O = 16, а не 100, получим 104,2. (Ред.).

²⁾ На теперешнем языке эта соль пишется K₂ Ru Cl₆ и должна содержать (ат. в. Ru = 101,7) 28,5% Ru, 49,6% Cl и 21,9% K, что совпадает с анализами Клауса. (Ред.).

Первая окись Ru_2O_3 , а) *безводная*. Если рутения будем около часа накаливать докрасна в прикосновении с атмосферным воздухом, то он превращается в синевато-черное тело, нерастворимое в кислотах. В белокалильном жару он теряет часть кислорода и превращается в 3 $\text{RuO} + \text{Ru}_2\text{O}_3$.

0,863 г металла дали при накаливании . . 1,056 окиси.

б) *Водная окись*. $\text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{aq}_3$ получается при осаждении хлористого рутения Ru_2Cl_6 едким или углекислым кали; ее должно тщательно вымыть водою и потом высушить при 100°C . В таком виде она представляет черное тело, легко растворимое в соляной кислоте, но трудно в азотной и серной кислотах. Окись содержит всегда несколько процентов кали и восстанавливается только при нагревании в струе водорода. Нагретая в струе углекислоты, она вдруг начинает калиться, светит ярко и превращается в безводную нерастворимую окись¹⁾.

Определение состава окисей рутения производилось следующим образом: определенное количество окиси было всыпано в шарик, вынутый на середине стеклянной трубки, которая была соединена одним концом со снарядом для отделения газа, а другим с приемником, наполненным хлористым кальцием. Через трубку с окисью, нагретою посредством спиртовой лампы, была пропускаема струя сухой углекислоты. При достаточном жаре окись начинает калиться, при чем вся вода из нее отделяется и собирается в приемнике. После определения веса приемника и трубки, окись восстанавливается водородом и металл взвешивается. Его выщелачивают потом водою, собирают на фильтре, вымывают водою, высушивают и взвешивают после накаливания в струе сухого водорода. Таким образом можно было определить количество металла, кислорода, воды и кали.

Результаты анализов были следующие.

I. Окись первого приготовления:

1,251 г дали	0,810 металла.
	0,190 кислорода.
	0,216 воды.
	0,038 кали.

1) Это интересное явление, — рекалесценция, открыто Берцелиусом на водной окиси хрома и позднее изучено на водных окислах железа, циркона и др. См. А. А. Байков. Ж. Р. Х. О. 39. 660 (1907); L. Wöhler. Koll. Zeit 2. 249. (1912); Н. С. Курнаков и Е. Я. Родэ. Изв. И-та Ф.-Х. Анализа 3. в. 1. 325. (1926). (Ред.).

II. Окись второго приготовления:

1,082 г дали	0,684 металла.
	0,161 кислорода.
	0,195 воды.
	0,042 кали.

III. Окись третьего приготовления:

1,060 г дали	0,650 рутения.
	0,161 кислорода.
	0,199 воды.
	0,060 кали.

Вычисляя этот состав на сто, за исключением кали, имеем:

I.	II.	III.
66,61	65,76	65,00 рутения.
15,61	15,48	15,10 кислорода.
17,78	18,76	19,90 воды.
100,00	100,00	100,00

Формула $\text{Ru}_2\text{O}_3 + \text{aq}_3$ требует во сте

67,14 рутения.
15,46 кислорода.
97,40 воды.
100,00

Незначительная разность в анализах происходит от трудности отделить гигроскопическую воду, которая удерживается весьма сильно.

Вторая окись рутения Ru_2O_2 . Если прокалим металл с силицием и едким кали, растворим массу в воде и прибавим малое количество азотной кислоты, то окись рутения Ru_2O_2 осаждет в виде черного порошка. Ее собирают на фильтре, вымыв хорошо, высушивают. Окись эта с виду похожа очень на первую окись; осажденная из раствора в виде студенистой массы, подобно глинозему, она содержит в себе много воды. При высушивании сильно уменьшается в объеме, оставляя малое количество твердых кусочков черного цвета с щелковистым отливом; излом кусков раковист. Она легко растворяется в соляной кислоте при отделении хлора и дает хлористый рутений Ru_2Cl_6 . В азотной и серной кислотах она растворяется трудно и в малом количестве; растворы имеют розовый цвет, подобный растворам солей родия. При накаливании она теряет часть своего кисло-

рода и в бело-калильном жаре не восстанавливается. При малом накаливании она сама по себе сильно калится и делается нерастворимою. Она содержит всегда малую примесь азотной или вообще той кислоты, помощью которой ее осадили из раствора рутениевокислого кали.

Анализы окиси, высущенной при 100° С.

I. Окись первого приготовления:

1,450 г	0,870 рутения.
	0,256 кислорода.
	0,282 воды.
	0,042 азотной кислоты.

Окись второго приготовления:

II. 1,252 г	0,750 рутения.
	0,224 кислорода.
	0,246 воды.
	0,082 азотной кислоты.
III. 1,098 г	0,652 рутения.
	0,200 кислорода.
	0,218 воды.
	0,028 азотной кислоты ¹⁾ .

Вычисляя из этих анализов состав окиси во 100, за исключением азотной кислоты, получим:

	I.	II.	III.
Рутения	61,78	61,47	60,93
Кислорода	18,17	18,36	18,69
Воды	20,05	20,17	20,88
	100,00	100,00	100,00

Поэтому состав окиси близко подходит к следующей формуле $\text{Ru O}_2 + \text{aq}_2$, которая требует во сте:

Рутения	60,52
Кислорода	18,50
Воды	20,47
	100,00

¹⁾ Количество азотной кислоты, содержащейся в окиси, было определено следующим образом: окись смешана с баритом и прокипячена в воде. В раствор впущена углекислота до совершенного осаждения едкого барита, потом жидкость после пропаривания осаждена серной кислотою. Из количества сернокислого барита было вычислено количество азотной кислоты.

Рутениевая кислота ($\text{Ru O}_3?$). Оранжевое соединение кислоты рутения сカリ я имел только в растворе. Все опыты получить ее в кристаллическом или твердом виде и в чистом состоянии были неудачны. При выпаривании раствора в безвоздушном пространстве над серной кислотою не получалась кристаллическая соль и жидкость отчасти разлагалась. — Для произведения такого опыта требуется значительное количество металла, но я имел его немного. Вероятно, что степень окисления, соединенная сカリ, есть кислота и имеет вышеуказанный состав.

Закись рутения ($\text{Ru O}?$) должна образоваться при разложении однохлористого рутения Ru Cl_2 едкимカリ или натром; но я получал всегда при таком разложении первую окись Ru_2O_3 . Это показывает, что закись рутения поглощает, как многие другие закиси, напр. закиси железа и мангана, кислород и переходит в высшую степень окисления.

При накаливании рутения добела он поглощает кислород и переходит в черную окись, нерастворимую в кислотах. Вот результаты двух опытов:

I. 0,823 г рутения поглощала при накаливании	0,153 г кислорода.
II. 0,888 " " "	0,155 "

В этом соединении мы находим атомистическое соотношение металла к кислороду как 5 к 6-ти Ru_5O_6 . Эта формула требует во 100 по вычислению:

Металла	84,45
Кислорода	15,55
	100,00

По опытам оказалось:

	I.	II.
Металла	84,34	84,23
Кислорода	15,66	15,77
	100,00	100,00

Соединение это можно представить следующим образом: $3 \text{ Ru O} + \text{Ru}_2\text{O}_3$. Здесь оказывается опять большое сходство рутения с родием, который по исследованию Борцелиуса, содержится точно так же.

О соединениях рутения с серою.

Рутений имеет малое средство с серою и не соединяется прямо с нею. Я брал губчатый рутений и серу в отношении веса как один атом первого к трем атомам последней и нагревал смесь в трубке, наполненной углекислотою. Сера растопилась без всякого признака химического действия, начинала кипеть и возгонялась, между тем как рутений остался в чистом виде без перемены.

Сернистые соединения образуются при действии сернистого водорода на раствор хлористого рутения и двойных солей его. При этом, однако же, не получаются соединения определенного состава, но всегда смеси сернистых металлов с более или менее значительным количеством серы. Сернистый водород превращает сначала двутреххлористый рутений, при осаждении серы и сернистого металла, в однохлористый или вообще в низшую степень охлорения, после чего он уже более не действует на это соединение.

Полагаю лишним приводить здесь в подробности выводы анализов сернистых соединений рутения, потому что ни один анализ не дал мне удовлетворительного результата; отношение металла к сере было почти всегда непостоянно, именно один атом рутения к $2, 2\frac{1}{4}, 2\frac{1}{2}, 3$ и $3\frac{1}{2}$ серы. В сыром состоянии эти соединения легко окисляются на воздухе и отделяют серную кислоту; в сухом виде они труднее окисляются. Дымящаяся азотная кислота действует так сильно на них, что они в прикосновении с нею калятся и окисляются со взрывом.

О хлористых соединениях рутения.

Хлор легко соединяется с рутением: ежели пропустить через слабо раскаленный металл струю хлора, то образуются различные степени охлорения, малая часть переходит в двутреххлористый рутений и уносится от тока хлора в переднюю часть трубки и в приемник, большая часть остается в виде черного кристаллического порошка, нерастворимого в воде и кислотах. Этот порошок — вероятно смесь однохлористого рутения с металлом. При анализе оказалось, что количество хлора в нем почти равно количеству хлора в однохлористом рутении.

Хлористый рутений, употребленный для анализа, был приготовлен из мельчайшего порошка рутения. Два раза сряду он

был обработан хлором при слабом накаливании и каждый раз снова размельчаем.

1,230 г его дали при восстановлении водородом:

0,765 металла

0,465 хлора.

Формула Ru Cl_2 требует на

0,765 металла

0,512 хлора.

Однохлористый рутений RuCl_2 . Это соединение еще не получено в чистом виде, но я полагаю¹⁾, что оно находится в голубом растворе, который получается при действии сернистого водорода на оранжевое хлористое соединение рутения. Если отделить из раствора, пропуская в него струю атмосферного воздуха, сернистый водород, то в растворе остается свободная соляная кислота и синее соединение, которое легко разлагается при выпаривании. Все старания, получить это соединение в сухом состоянии, оказались безуспешными. Я осадил металл из нерастворенного раствора в виде окиси с помощью едкого кали, дабы из анализа окиси узнать состав хлористого соединения; но этот состав соответствовал всегда составу оранжевого хлористого соединения и был Ru_2O_3 . Это могло происходить от того, что отделенная закись рутения поглощает, подобным образом как закись железа, кислород и превращается в высшую степень окисления. Предположение это делается вероятным, если припомнить как легко рутений окисляется при накаливании и при действии оснований соединяется с кислородом.

Двуххлористый рутений Ru_2Cl_6 . Получается при растворении окиси рутения RuO_2 в соляной кислоте, здесь отделяется хлор и получается оранжевый раствор, который, после медленного выпаривания, оставляет желто-бурую, не кристаллическую, легко растворимую в воде и спирте массу, которая сыреет на влажном воздухе. При растворении в воде остается однако малое количество желто-бурого порошка,— основное соединение.

¹⁾ Обстоятельство, что сернистый водород, будучи пропущен через растворы хлористых платиновых металлов, превращает их соединения, содержащие в себе менее хлора чем сначала, и что двуххлористый рутений при медленном и продолжительном нагревании, теряя хлор, превращается отчасти в синее хлористое соединение, подтверждает это мнение.

Раствор имеет вяжущий не металлический вкус, мутится при нагревании, делается черным и отделяет черный осадок. Этот осадок мне показался сперва основною солью, потому что он содержит хлор, но при анализе я узнал, что он почти чистая окись Ru_2O_8 ¹⁾, смешанная с несколькими процентами хлористого соединения. Жидкость, отделенная с осадка, содержит в себе свободную соляную кислоту и немного хлористого рутения. Цвет ее розовый; прибавляя несколько капель аммиака и нагревая, осадится весь рутений.

При медленном и продолжительном нагревании в фарфоровой чашке сухая соль отделяет хлор и окрашивается сначала зеленым, а потом синим цветом. Это доказывает переход двуххлористого рутения в однохлористое соединение. Но всю массу невозможно превратить в последнюю соль, потому что, при продолжительном нагревании до 140°C , одна часть переходит, конечно, в однохлористый рутений, другая превращается в основную соль, а третья остается вовсе без разложения. Я не анализировал двуххлористого рутения, потому что он трудно получается в сухом состоянии и легко разлагается, при том же я знал состав его из анализов при определении веса атома рутения.

Двойные соли.

Двуххлористый рутений с хлористым калием, $2\text{KCl}_2 + \text{Ru}_2\text{Cl}_6$. Если растворим окись рутения в соляной кислоте и прибавим к раствору достаточное количество хлористого калия, потом выпарим до надлежащей густоты, то отделяется двойная соль в весьма мелких кристаллах, бурого цвета с фиолетовым отливом. Кристаллы собирают на фильтре и промывают спиртом, содержащим несколько соляной кислоты. Другой способ состоит в следующем: 2 части металла смешивают с 3-мя частями хлористого калия и обрабатывают хлором, при нагревании, в стеклянной или фарфоровой трубке.

1) Приведу здесь результаты двух анализов окиси, высущенной при 200°C .

I.	II.
0,690 г ее дали	0,764 г
0,550 г мет.	0,615 мет.
0,180 г кислор.	0,136 кислор.
0,010 хлора	0,013 хлора.

Соль эта представляет весьма мелкие кристаллы от $\frac{1}{100}$ до $\frac{1}{10}$ линий в диаметре. Под микроскопом они представляются, большею частию, в виде оранжевых, прозрачных октаэдров, кубов или четырехсторонних, квадратных таблиц. Прежде заметил я между ними синие призмы, но это была ошибка при наблюдении под микроскопом, и я узнал потом, что синий цвет происходит от отражения света блестящих плоскостей кристаллов, лежащих косвенно в отношении оси микроскопа. Позже узнал я также, что кристаллы, принадлежащие, повидимому, к различным системам, имеют одинаковый химический состав.

Соль имеет вяжущий вкус и легче растворяется в воде, нежели двойные соли иридия и платины; она нерастворима в 80% спирте. При растворении в воде малая часть соли разлагается на желтое основное соединение, которое отделяется в виде осадка; при разогревании раствора происходит также совершенное разложение и образуется черная окись, которая трудно оседает в жидкости и окрашивает ее на подобие чернил. Эта окись отделяется в таком размельченном состоянии, что несколько миллиграммов соли, распущенные в 3 унциях воды, дают при кипячении непрозрачную жидкость, совершенно черного цвета.

Двуххлористый рутений с хлористым аммонием, $2\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2 + \text{Ru}_2\text{Cl}_6$, получается таким образом как и предыдущая соль; к раствору окиси рутения в соляной кислоте прибавляют хлористый аммоний и выпаривают, или обрабатывают смесь металла и поваренной соли хлором, растворяют в воде, прибавляют немного азотной кислоты¹⁾ и достаточное количество хлористого аммония и выпаривают. Полученные кристаллы собирают на фильтре и, для отделения примеси поваренной соли, промывают сперва густым раствором нашатыря, который потом вымывается спиртом.

Соль эта по внешнему виду совершенно подобна соли калия; форма кристаллов, цвет, растворимость, содержание раствора при нагревании одинаковы. Она вовсе не растворяется в густом растворе хлористого аммония. Кристаллы этой соли однако несколько крупнее кристаллов соли калия и имеют значительный блеск. Под микроскопом они также представляются в раз-

1) Прибавление свободной кислоты необходимо, потому что без этого раствор разлагается при выпаривании и отделяет черную окись.

личных формах, принадлежащих, повидимому, различным системам: большая часть их однако же имеет вид квадратных таблиц или кубов различной величины от $\frac{1}{100}$ до $\frac{1}{5}$ линий в диаметре, потом прямоугольных октаэдров, ромбоэдров и ромбоэдрических призм.

По вычислению соль эта должна содержать в себе 32,79 процентов металла.

По опыту оказалось, что она содержит 32,25 процентов, потому что 0,927 г хорошо высушенной соли дали при накаливании в струе водорода 0,298 г металла.

Двутреххлористый рутений с хлористым натрием. Соль эту не удавалось мне получить в чистом виде, потому что у меня не было достаточного количества металла для приготовления ее в более значительном количестве. При опытах в малом виде невозможно было выбрать чистых кристаллов этого соединения, и я очень сожалею об этом, потому что не мог сравнить эту соль с соответствующею солью родия, что было бы весьма важно для подтверждения сходства рутения с родием.

Я обработал хлором смесь 2 г рутения с 4 г поваренной соли, растворил массу в воде, прибавил несколько азотной кислоты и выпарил. При сгущении раствора образовались кристаллы, которые были отделены от жидкости помощью фильтрования. Кристаллы были — поваренная соль, проникнутая раствором хлористого рутения. При выпаривании слитой жидкости образовались снова кристаллы нечистой поваренной соли. Наконец жидкость делалась весьма густою и в ней образовались темно-оранжевые кристаллы, которые, судя по форме, мне, также показались поваренюю солью, напитанную густым раствором хлористого рутения. При высушивании всей соляной массы осталось бурое тело, которое содержалось как смесь поваренной соли с хлористым рутением. Оно притягивало весьма скоро влагу из воздуха, сырело и делалось клейким. При продолжительном нагревании окрашивалось на поверхности зеленым и синим цветом и разлагалось при сильном нагревании, значительно вздуваясь. Оно растворяется в 95% спирту при отделении желтой основной соли. Точно также содержится хлористый рутений; поэтому можно заключить, что хлористый рутений не соединяется с хлористым натрием в двойную соль. Хлористый барий содержится к хлористому рутению точно так, как

поваренная соль, и не образует кристаллического двойного соединения. Впрочем этот вопрос могут решить только опыты со значительным количеством рутения.

V.

Анализ бедных остатков.

Открыв рутений, я желал знать сколько его находится в остатках; при общих работах получилось его очень мало, именно, не более двух золотников нечистого, который по очищению дал только 6 грамм чистого металла. После того как я узнал подробно свойства платиновых металлов, мне можно было придумать более легкие и простые способы разложения остатков. Основанием этих способов могли служить следующие качества платиновых металлов: 1) рутений, осмий и родий осаждаются из хлористых соединений помошью буры в виде окисей и тем отделяются от иридия; 2) хлористый рутений легко разлагается от действия воды при нагревании и тем отделяется от иридия и прочих металлов; 3) родий, прокаленный с селитрою, не растворяется в кислотах и тем отделяется от рутения и железа; 4) рутений, прокаленный с селитрою, растворяется легко в воде и тем отделяется от прочих металлов.

Анализ остатков был произведен следующим образом:

10 грамм высушенных остатков были смешаны с равным весу количеством поваренной соли и мелко истертая смесь три раза подвергаема, при накаливании, действию хлора. Количество растворившихся, после этой обработки, в воде веществ,— равно и улетучивавшегося осмия,— равняется = 3,6675 г; следовательно почти две трети платиновых остатков остались нерастворенными. Для большей ясности мы разделим описание этого анализа на две статьи; первая будет содержать исследования тех веществ, которые от действия хлора сделались растворимыми в воде, а вторая — тех, которые не растворялись в этой жидкости.

А. Исследования веществ, растворившихся в воде.

После каждой из трех обработок остатков хлором, получается, при выщелачивании перегнанною водою, оранжево-бурый раствор. Слив все растворы вместе, прибавив значительное ко-

личество горячего раствора буры и подогрев, получим обильный бурый, хлопчатый осадок, который собирается на фильтре, тщательно промывается водою и высушивается. О составе профильтрованной жидкости мы скажем при конце этой статьи, а теперь обратимся к исследованию полученного осадка. Он состоит из борнокислой окиси железа, окисей рутения и родия и из малой части кремнезема и окиси хрома; его кладут вместе с пеплом сожженного фильтра в серебряный тигель, и, прибавив значительное количество едкого кали и селитры, подвергают продолжительному действию краснокалильного жара. При выщелачивании сплавленной массы перегнаною водою получается оранжевый раствор рутениевокислого калия и нерастворимый бурый остаток. Раствор этот скоро мутится от разложения соли рутения и осаждения окиси этого металла; окись эту впрочем посредством смывания легко отделить от бурого осадка, потому что она гораздо легче его. От прибавления нескольких капель азотной кислоты оседает из раствора весь рутений в виде черной окиси. Полученную окись рутения собирают на фильтре, промывают, высушивают и вместе с пеплом сожженного фильтра восстанавливают водородом. Вес металла был = 0,047 г. Протекшая при фильтровании жидкость окрашена слабым желтым цветом и содержит весьма незначительное количество хромокислого кали; ее смешивают вместе с другими жидкостями, содержащими хром. Бурый осадок, состоящий из окиси железа и родия, содержал еще рутений; он был настаиван соляною кислотою, которая растворила окись железа и рутения, оставляя окись родия нерастворимую; последняя была собрана на фильтре, тщательно промыта водою, высушена и вместе с пеплом фильтра восстановлена водородом. Вес полученного металла был = 0,160 г.

Этот родий был подвержен дальнейшему очищению: его смешивали с повареною солью, обрабатывали хлором и получили массу, которая частью растворилась в воде розовым цветом, частью же осталась нерастворенною. Раствор этот не содержал ни железа ни ирида, в нем было только немного рутения. Он давал с едким аммиаком, при кипячении, желтый осадок окиси родия с примесью аммиака. Нерастворенная часть нечистого родия, обработанного хлором, весила = 0,085 г и представляла серовато-белый порошок. Этот остаток не растворялся ни в кислотах, ни в щелочах и, смешанный с повареною солью

еще раз и подвергнутый действию хлора, не делался растворимым. Наконец узнал я, что это вещество было смесь хлористого серебра с родием, потому что едкий аммиак извлек из него хлористое серебро и оставил черный порошок родия. Из раствора получено при осаждении соляною кислотою 0,065 г хлористого серебра. Следовательно количество родия = 0,095 г.

Примесь серебра произошла от прокаливания в серебряном тигле с едким кали, которое окисляет и растворяет малую часть серебра; эта окись отделяется при растворении прокаленной массы в воде и остается вместе с окисью железа и родия. Окись серебра превращается в хлористое серебро при обработывании соляною кислотою.

Солекислый раствор окиси железа и рутения, отделенный от окиси родия, был смешан с небольшим количеством хлористого калия, выщарен почти досуха и выпелочен крепким спиртом. Эта обработка производилась для отделения хлористого железа от нерастворимой в спирте двойной соли рутения. Спирт выщелачивал всю соль железа и оставил черно-бурые кристаллы соли рутения. При растворении их в весьма разведенной кислоте осталась малая часть кремнезема. Раствор соли рутения не содержал посторонних примесей и дал, после выпарения досуха, восстановления и выщелачивания хлористого калия, 0,066 г рутения.

Спиртовый раствор хлористого железа подвергали перегонке, остаток растворяли в воде с небольшим количеством кислоты и осаждали железо едким аммиаком. Полученная окись железа была собрана на фильтре, вымыта и после высушивания прокалена в платиновом тигле. Вес ее был 0,828 г. Большая часть этой окиси находилась в остатке вероятно в виде закиси, как составная часть ирита. Количество полученной окиси соответствует 0,743 г закиси.

Жидкость, слитая с окиси железа, давала со щавелево-кислым аммиаком невесомое количество извести.

Так определен мною состав осадка, полученного из растворов платиновых металлов бурою. Разложение показывает, что при действии буры на раствор смеси этих металлов не осаждается ни малейшей части иридия, если только операция была произведена с надлежащею осторожностью и нагревание жидкости, при осаждении бурою, не продолжалось долго.

Жидкость, оставшаяся по отделении осадка, полученного от действия буры, окрашена буро-желтым цветом и при продолжительном нагревании видимо изменялась: сначала она обесцвечивается, потом мутится и дает наконец темносиний осадок окиси иридия, которая была собрана на фильтре, промыта водою, высушена, восстановлена водородом и выщелочена водою. Вес металла был 0,553 г. Профильтрованная с окиси иридия жидкость содержала еще много иридия и всю платину; она была выпарена в фарфоровой чашке и полученная смесь хлористых металлов, поваренной соли и буры смешана с сухим углекислым натром и прокалена в платиновом тигле. Сплавленная черная масса была выщелочена водою, при чем остался черный порошок, состоящий из окиси иридия, платины и малого количества извести и магнезии. Сначала выщелачивали его соляною кислотою, которая извлекала известь и магнезию. Эти тела были определены из солянокислого раствора обычным способом и получено 0,115 г углекислой извести и 0,045 г магнезии.

Потом нечистая окись иридия была настаиваема с царскою водкою, которая растворила платину вместе с малым количеством иридия. Раствор был выпарен досуха и нагреваем в продолжение $\frac{1}{4}$ часа в песчаной бане до 200° С; потом вновь растворен в воде и раствор смешан с нашатырем. Нашатырная соль платины, отделяющаяся, сначала, имела чистый лимонно-желтый цвет, а жидкость дала, при выпаривании досуха, красноватый остаток, показывающий на примесь иридия. Вся платиновая соль была прокалена и полученная губчатая платина снова растворена в царской водке, при чем осталось несколько иридия нерастворенным, а в растворе находилась чистая платина, которая по восстановлении весила 0,250 г.

Оставшаяся затем окись иридия была восстановлена водородом и дала вместе с полученными прежде 0,553 г иридия, всего 1,590 г металла.

Для очищения этого иридия от могущих находиться в нем примесей, его прокаливали в серебряном тигле с едким кали и селитрою, и обливали массу водою, которая окрашивалась темно-синим слегка зеленоватым цветом, между тем как кристаллическое черное соединение окиси иридия с кали оставалось нерастворенным. Зеленоватый цвет раствора произошел от весьма малой примеси рутения, которая однако не могла быть

определена количественно. Совершенно чистый иридий дает при подобной обработке раствор темно-индигоового цвета. Иридий, восстановленный из соединения окиси с кали, был потом прокален с кислым сернокислым кали в платиновом тигле и расплавленная масса выщелачивается водою. Водный раствор был совершенно бесцветен и не содержал ни малейшего следа металла. Следовательно иридий не содержал родия и был, кроме весьма малой примеси рутения, совершенно чист.

Это исследование показывает, что помошью буры весь родий был отделен из раствора платиновых металлов и что этот способ отделения не только весьма выгоден для добывания родия, но даже может быть употреблен для анализа, что мне прежде казалось невозможным. Правда, что раствор чистого родия не осаждается совершенно бурой и малая часть металла остается всегда в растворе, но если в нем находится значительное количество другого металла, легко осаждаемого бурою, как, например, железа, то родий осаждается совершенно.

Б. Исследование веществ, нерастворившихся в воде после действия хлора.

Вес остатка, не изменившегося от действия хлора, был 6,3375 г; смешав его с одним унцом едкого кали и полуунцом селитры, подвергают в серебряном тигле продолжительному краснокалильному жару. Сплавленную массу выщелачивают перегнанной водою, при чем остается не растворенное бурое вещество, состоящее преимущественно из окиси железа; водный же раствор имеет желтый цвет и содержит в себе хромокислое кали. Окись железа собирают на фильтре, промывают водою, растворяют в соляной кислоте и выпаривают раствор досуха. Сухую массу обливают водою с небольшим количеством соляной кислоты и жидкость процеживают; на фильтре остается не чистая кремнистая кислота, а протекший раствор железа имеет оранжевый цвет, что доказывает примесь рутения; для отделения этой примеси прибавляют несколько хлористого калия и, выпарив досуха, выщелачивают крепким спиртом; тут остается нерастворенное черная кристаллическая смесь двойных солей хлористого иридия и рутения. Если разогреем раствор этих солей в чашке и прибавим к нему несколько капель едкого аммиака, то отделяется окись рутения, а иридий останется в

растворе, который сливается вместе с другими растворами, содержащими в себе иридий.

Окись рутения дала при восстановлении 0,053 г металла. Всего получено 0,166 г рутения, который для очищения был еще раз прокален в серебряном тигле с селитрою и едким кали. Масса облиты холодною перегнанною водою и оставлена в хорошо закупоренной склянке на несколько часов для осветления; когда оранжевый раствор отстоялся и нерастворенные желтые частицы оселись на дно, тогда совершенно светлая жидкость слита с осадка, осадок промыт водою и посредством азотной кислоты из жидкости осаждена окись рутения, которая при восстановлении дала 0,115 г металла. При этом очищении терялась малая часть рутения, но я полагаю, что количество будет довольно близко к истине. По крайней мере оно не больше настоящего количества рутения, находящегося в платиновых остатках.

И так эти остатки содержат в себе более одного процента рутения, между тем как я получил только 0,13 процента. Этот неудачный результат произошел от того, что я при обработке не знал еще свойств рутения.

Спиртовый раствор хлористого железа подвергался для отделения спирта перегонке; остаток был растворен в кислой воде и осажден аммиаком; собранная на фильтре окись железа вымыта тщательно водою, прокипячена с густым раствором едкого кали, снова собрана на фильтре и хорошо промыта. После накаливания она весила 2,663 г.

Для совершенного очищения ее растворили в соляной кислоте, прибавили достаточное количество виннокаменной кислоты и едкого аммиака и обработали потом сернистым водородом, при чем все железо осаждалось в виде сернистого железа. Жидкость, отделенная от осадка, была выпарена досуха и сухой остаток был накаливаем в платиновом тигле при содействии азотной кислоты до тех пор, пока обугленное вещество сделалось белым. Остаток этот, по весу 0,102 г, состоял из глинозема с весьма малою примесью ретуния; он не содержал ни циркона, ни титановой кислоты. Следовательно количество окиси железа было 2,561 г но эта окись находилась в остатке вероятно в виде закиси, соединенной с окисью хрома; 2,561 г окиси соответствует 2,3 г закиси.

Раствор едкого кали, кипяченный с окисью железа, дал при осаждении напатырем 0,245 г глинозема, который при даль-

нейшем исследовании не показал присутствия ни цирконовой, ни берилловой земли.

Жидкость, оставшаяся по отделении окиси железа, была обработана сперва щавелевокислым, потом фосфорнокислым аммиаком, дала — 0,027 г углекислой извести и 0,065 г магнезии.

Обратимся теперь к раствору хромокислого кали; он был смешан с малым количеством азотной кислоты и нагрет, при чем осело черно-буровое вещество, которое отделили, высушили и прокалили в платиновом тигле при содействии водорода, оно весило 0,16 г и составляло весьма легкое рыхлое порошковатое вещество серого цвета с едва заметным металлическим блеском. Оно состояло большей частью из глинозема с малою примесью железа и рутения. Раствор хромокислого кали был смешан с соляною кислотою и спиртом, потом выпарен досуха и сухая масса растворена в воде, при чем осталось весьма мало кремнезема и растворился хлористый хром. Раствор его был еще раз выпарен досуха и остаток вымыт спиртом, который растворил все без остатка. Это служило доказательством тому, что в растворе хлористого хрома не находилось платиновых металлов. Раствор хлористого хрома был подвержен перегонке и из остатка окись хрома была осаждена аммиаком; после прокаливания она весила 2,881 г.

Полученное при различных операциях количество кремнезема равнялось 0,887 г. При дальнейшем исследовании оказалось, что она содержит малое количество иридия и титановой кислоты.

Осмий был определен из особого количества остатков. 10 г его, смешанные с 30 граммами селитры, подвергались в железной реторте сильному жару. Шейка реторты была снабжена газоотводной трубкой, погруженною в склянку с едким аммиаком, в котором поглощались пары осмиевой кислоты. Прокаливание продолжалось 2 часа, потом, по охлаждении, влита в реторту вода для растворения расплавленной массы. Раствор был влит в стеклянную реторту, смешан с достаточным количеством азотной кислоты и подвержен перегонке. Перегнанная жидкость, содержащая в себе осмиеевую и азотную кислоты, была смешана с едким аммиаком, насыщенным осмиевою кислотою при первом производстве, и в эту еще кислую жидкость впущен сернистый водород, осаждавший весь осмий в виде сернистого

металла, который был собран на фильтре, тщательно промыт, высушен и взвешен. Количество его было 0,512 г, которые дали, при накаливании в стеклянной трубке, проводя через нее водород, 0,248 г металлического осмия.

Из оставшейся в растворе массы определил я количество рутения, не обратив внимания на прочие составные части, следующим образом: она была обработана соляною кислотою и полученный раствор процежен и выпарен досуха; оставшаяся соляная масса была настаивана с крепким спиртом, который растворил хлористый хром и хлористое железо, между тем как остались нерастворимыми двойные соли иридия и рутения и кремнистая кислота. Смесь солей была растворена в воде, процежена и вскипачена с густым раствором буры, при чем осаждалась окись рутения, а иридий остался в растворе. Собранная окись, потом восстановленная, дала 0,103 г металла¹⁾.

Итак, 10 г платиновых остатков содержат следующие тела:

Рутения	0,115	Вещества, растворенные в хлоре ²⁾ .
Родия	0,095	
Осмия	0,248	
Платины	0,250	
Иридия	1,591	
Закиси железа	0,743	
Извести	0,065	
Магнезии	0,045	
Окиси хрома	2,881	Вещества, растворенные после обработывания с селитрою и едким кали.
Закиси железа	2,300	
Глинозема	0,505	
Кремнезема с титан. кисл. .	0,887	
Извести	0,015	
Магнезии	0,065	
	9,805	

1) При осаждении бурою или едким аммиаком остается малая часть рутения в растворе.

2) Здесь находится менее 3,661 г потому именно, что кремнезем и окись хрома, полученные при разложении той части остатка, которая растворилась в хлоре, были прибавлены к хрому и кремнезему, полученным из нерастворенного остатка.

В 100 частях находится:

Рутения	1,15
Родия	0,95
Осмия	2,48
Платины	2,50
Иридия	15,91
Закиси железа	7,43
Извести	0,65
Магнезии	0,45
Окиси хрома	28,81
Закиси железа	28,—
Глинозема	5,05
Кремнезема (с титан. кисл.)	8,87
Извести	0,15
Магнезии	0,65
	98,05
Потеря	1,95 ¹⁾

Анализ доказывает, что более половины, или около 52 процентов, платиновых остатков состоит из хромистого железа и что они содержат около 15 процентов кремнистых соединений, 33 процента осмистого иридия и ирита.

За неимением платиновых руд, я не мог узнать, находится ли рутений в платиновых зернах, в осмистом иридии, в ирите, или в особенных самородных зернышках.

Разложение это показывает также, что для получения всех платиновых металлов из остатков можно употреблять способ, означенный в анализе. Но этот способ очень труден для производства в большом виде и требует, чтобы остатки были предварительно превращены в мельчайший порошок и чтобы обработка хлором производилась по крайней мере три раза. Если же мы обрабатываем остатки селитрою, то получим, при более легкой работе, все количество рутения, иридия платины и часть осмия, но не получим родия, для извлечения которого требуется всегда обработка хлором.

Анализ дает нам также повод к простому и легкому способу разложения платиновой руды, которое до сих пор было очень трудно и весьма сложно.

1) Надобно заметить, что остаток, употребленный к анализу, не содержал в себе веществ, растворимых в воде.

Я предлагаю поэтому здесь следующий способ: платиновую руду растворяют, как обыкновенно, в царской водке и выпаривают до значительной густоты, приливают воды, процеживают и выпаривают в фарфоровой чашке досуха, сухую массу подвергают около $\frac{1}{2}$ часа нагреванию до 180°C , растворяют в воде и прибавляют густой раствор хлористого аммония, которым осаждается платина в виде весьма чистой нашатырной соли. В растворе остаются, вместе с малым количеством платины, все прочие металлы. Этим способом отделяется большая часть платины в чистом виде. К жидкости прибавляют раствор синеродистой ртути, которой осаждается палладий вместе с малым количеством меди, находящейся в руде. Оставшуюся затем жидкость выпаривают досуха и сухой остаток прокаливают для отделения ртути. Смесь металлов обрабатывают хлором, при действии поваренной соли. Раствор этой массы обрабатывают по способу, который был описан при анализе бедных платиновых остатков под лит. А. При исследовании платиновых руд эта операция будет несколько проще, потому что в той части руды, которая в царской водке растворяется, не находится столь значительного числа различных тел, как в остатках.

Прибавление.

Во время печатания этой статьи, получены были из Парижа Американская платиновая руда и остатки этой руды; я поспешил приступить к исследованию этих веществ и помещаю здесь результаты моих анализов.

Остатки платиновой руды из Барбакоаса в Колумбии весьма походят наружным видом на остатки Гороблагодатской руды, представляя серый металлический порошок, состоящий большей частию из блесток и кристаллов осмистого иридия; в нем находится более этого тела и кварцевых зерен и менее хромистого железа нежели в остатках Уральской руды. Присутствие в них рутения узнал я следующим образом: смесь остатков с поваренной солью была обработана хлором, и горячий раствор полученной массы был осажден бурою, черно-бурый осадок растворен в соляной кислоте и раствор, для отделения избытка кислоты, выпарен и осажден сероводородом, который пропускался через него около $\frac{1}{2}$ часа; сцеженная с остатка жидкость имела характеристический голубой цвет, которым окрашивается хлористый рутений в прикосновении с сероводородом.

Анализ этого остатка был произведен по способу, означен-
ному при разложении бедных остатков Уральской платиновой
руды, но, кроме того, количество рутения было определено из
10 г остатка, при чем не обращено внимания на прочие
составные части. Эти 10 г были смешаны с 15 г едкого
кали, и 20 г селитры прокалены в серебряном тигле;
после 2-часового действия жара расплавленная масса растворе-
нена в холодной пергнанной воде; прозрачная оранжевая жид-
кость слита посредством сифона с отсевшегося нерастворенного
осадка. Этот раствор содержал в себе все те тела, которые я
заметил в водяном растворе остатков Уральской руды, прока-
ленных с селитрою; но, в этот раз, я заметил еще, что от дей-
ствия селитры на осмий образуется, кроме осмievокислого
кали, еще значительное количество осмистокислого кали, ко-
торое частью растворяется в воде, частью остается в нераство-
ренном остатке; от образования этого соединения происходит,
что при накаливании с селитрою теряется через улетучивание
очень мало осмия в виде осмевой кислоты. Прибавляя к озna-
ченному раствору разведенной серной кислоты до уничтожения
основной реакции, получим хлопчатый, черный осадок, состоя-
щий из окиси осмия, рутения и иридия и содержащий в себе
малое количество хромокислых солей этих окисей, также кре-
мнезема, глинозема, следы титановой кислоты и неразложенного
осмистокислого кали, присутствие которого узнается, во время
вымывания осадка, тем, что фильтр окрашивается розовым цве-
том. Присутствие окиси осмия в осадке доказывает, что в жид-
кости, осажденной серною кислотою, находится осмистокислое
кали, потому что только эта соль отделяет, при действии кислот,
окись осмия, между тем как осмievокислое кали не дает с ки-
слотами никакого осадка.

Нерастворенная часть остатка, обработанная с селитрою,
была еще 2 раза прокалена с едким кали и селитрою, выщелочена
водою и растворен осажден серною кислотою. Все осадки промыты
водою и растворены в соляной кислоте, раствор спущен выпа-
риванием, потом разбавлен водою и процежен. При этой опе-
рации отделился кремнезем в виде студенистой массы. Жидкость,
содержащая хлористые соединения рутения, осмия, иридия,
глинозема и хрома, смешанная с малым количеством нашатыря,
была выпарена досуха, сухая масса выщелочена 75% -ным
спиртом, в котором растворились хлористый хром и глинозем,

а двойные соли платиновых металлов остались нерастворенными. Они были растворены в воде, прибавлено несколько капель едкого аммиака и жидкость нагрета до тех пор, пока образовался обильный черный осадок окиси рутения, его отделили посредством фильтрования от раствора солей иридия и осмия. Эти последние не разлагаются при кипячении их раствора.

Оксись рутения была восстановлена в платиновом тигле при накаливании в струе водорода и дала 0,157 г металлического рутения, следовательно 1,57 процента. Он был совершенно чист и не содержал в себе ни иридия ни осмия.

Другие 10 г остатков были исследованы по способу, описанному при статье о разложении бедных остатков, при чем должно заметить, что посредством обработки хлором можно было растворить не более 5,262 г.

Сто частей остатков Барабакоаской руды содержат в себе следующие тела:

Рутения	1,22	Вещества, растворимые в хлоре.
Осмия	4,50	
Платины	2,30	
Иридия	31,00	
Родия	0,85	
Закиси железа	6,12	
Оксиси хрома	1,25	
Меди	0,17	
Кремнезема	2,75	
Глинозема	0,85	
Извести	0,90	
Магнезии	0,44	
Рутения	0,35	
Иридия	0,80	
Осмия	0,30	
Закиси железа	17,99	
Оксиси хрома	6,98	
Кремнезема с титан. кисл. . .	13,20	Вещества, растворенные после про-кашивания с едким кали и селитрою.
Извести	0,60	
Магнезии	0,90	
Глинозема	4,98	
	97,95	
Потеря	2,05	
	100,00	

Анализ Барбакоаской платиновой руды.

Главная цель этого анализа состояла в том, чтобы узнать содержит ли та часть руды, которая растворима в царской водке, рутений или нет; при этом я мог поверить предложенный мною способ разложения, который был применен только с малым изменением.

Для точнейшего определения количества тех веществ, которых находится очень мало в этой руде, я брал для анализа 15 г¹⁾ ее и обрабатывал царскою водкою в реторте с приемником. Нагревание продолжалось до тех пор, пока в реторте осталась густая жидкость, и кислота почти вся, вместе с осмивой кислотою, перешла в приемник. Раствор руды в реторте был облит перегнанной водою, слит с нерастворенных частиц и процежен. На нерастворенный остаток налита была жидкость из приемника и перегонка повторена еще раз, при чем последние частицы руды растворились, за исключением осмистого иридия и кремнистых минералов, которые весили 0,66 г. Это значительное количество остатка — 4,4% — побудило меня обработать его еще раз крепкою царскою водкой, но из него ничего более не растворилось. Другой анализ дал 0,720 г нерастворимого остатка.

Перешедшая при растворении руды жидкость содержала в себе весь осмий в виде осмивой кислоты; она была смешана с таким количеством едкого кали, которое оставляло еще свободную кислую реакцию, и потом насыщена сероводородом; осевший при этом сернистый осмий дал при продолжительном и сильном накаливании в струе водорода 0,144 г осмия.

Раствор платиновой руды был выпарен досуха и сухой остаток, в продолжении $\frac{1}{2}$ часа, подвержен действию жара до 180° С в песчаной бане; потом растворен в перегнанной воде и процежен. При этом осталось весьма мало черного порошка (а), происшедшего из хлористого родия и иридия. Мелко растертая синеродистая ртуть образовала в растворе зелено-вато-желтый осадок синеродистого палладия с синеродистою

1) Я брал руду как она есть, не отбирая платиновых зерен, потому что для практики необходимо знать, сколько находится чистой платины именно в этой руде, а не в каком-либо роде зерен.

меди¹). Осадок был собран на цедилке, тщательно вымыт водою, высушен и прокален в платиновом тигле вместе с пеплом сожженного фильтра. Для окисления угля синерода прокаленные металлы были смочены несколько раз азотной кислотою и снова прокалены. Наконец металлы были восстановлены при содействии водорода, они весили 0,216 г.

Для отделения палладия от меди смесь металлов была растворена в царской водке и выпарена с небольшим количеством хлористого аммония досуха, сухая масса выщелочена спиртом, который растворил соль меди, оставляя соль палладия нерастворенную. Эта соль дала при накаливании в струе водорода 0,140 г палладия.

Раствор соли меди, выпаренный досуха и прокаленный в струе водорода, дал 0,076 г меди.

Жидкость (б), отделенная от нечистого синеродистого палладия, была смешана с достаточным количеством густого раствора хлористого аммония, которым осаждалась большая часть платины из раствора, в виде весьма чистой платино-нашатырной соли лимонно-желтого цвета. Она была собрана на взвешенном фильтре, хорошо промыта раствором хлористого аммония до тех пор, пока протекла бесцветная жидкость, потом хорошо высушена и взвешена; количество ее 27,204 г 3,405 г этой соли дали при весьма осторожном накаливании 1,486 г чистой платины. Следовательно из 15 г платиновой руды получено 11,87 г металла, — равно 79,13 процентам.

Выгоды этого простого способа отделения платины от прочих примесей очевидны как для технического производства, так и для анализа.

По отделении палладия и платины в жидкости (б) остаются все прочие составные части платиновой руды с малым количеством платины вместе с веществами, прибавленными при анализе; но все эти летучие тела легко могут быть отделены от составных частей руды. Это обстоятельство облегчает весьма

1) Жидкость, из которой осаждался палладий, была совершенно нейтральна, как уже из способа добывания видно, но тем не менее осаждалась медь вместе с палладием. Этот факт совершенно противоположен выводам г-на Озанна, который утверждает, что медь не осаждается с палладием, если только жидкость нейтральна (Poggendorffs Annalen, B. LXIV, 1845, p. 200).

дальнейший ход анализа. Жидкость была смешана с небольшим количеством азотной кислоты для превращения хлористых солей родия и иридия в высшие хлористые соединения, а потом выпарена почти досуха, при чем остались черно-бурые двойные соли помянутых двух металлов, которые почти не растворимы в густом растворе хлористого аммония. Соляная масса была собрана на фильтре и тщательно промыта раствором помянутой соли: на фильтре осталась смесь двойных солей родия, иридия и платины, которую означим буквою (в), протекшая же жидкость (б) содержала, большую частью, хлористое железо и хлористую медь, вместе с хлористою ртутью. Едкий аммиак дает в этой жидкости светло-желтый осадок, состоящий из окиси железа и ртутной соли (*mercurius praeципитатус алbus*). Этот осадок был промыт водою и потом прокален в платиновом тигле, при чем ртутная соль разлагалась и металл улетел, а окись железа осталась; она весила 1,745 г, имела вид совершенно чистой окиси железа; но я подозревал в ней малую примесь родия и потому подверг ее дальнейшему исследованию. При растворении ее в соляной кислоте осталось почти невесомое количество родия, но за то в растворе также немного этой окиси. Раствор был смешан с небольшим количеством хлористого аммония, выпарен досуха и сухой остаток выщелочен крепким спиртом, к которому была прибавлена соляная кислота для растворения основного хлористого железа, могущего образоваться при высушивании соляной массы. Спирт растворил все хлористое железо и оставил двойную соль родия, которая при накаливании дала 0,033 г родия. Вычитая это количество из количества полученной окиси железа, остается 1,712 г окиси железа. Это отвечает 1,187 г железа = 7,91%.

Слитая с окиси железа зеленовато-желтая жидкость (б) была выпарена досуха и сухая соль понемногу бросаема в раскаленный платиновый тигель, для отделения хлористого аммония, и затем сильно прокалена. Остаток имел вид черного порошка и весил 0,195 г.

Его настаивали азотною кислотою, которая растворила медь и оставила нерастворимую часть (г). Раствор азотнокислой окиси меди дал, после выпаривания и каления остатка, 0,020 г окиси меди, соответствующей 0,016 г металлической меди.

Смесь солей (в), черный порошок (а) и металлический остаток (г) были вместе подвержены особенной обработке, которая

составляет вторую часть анализа, назначенного для определения количества родия, иридия и рутения. Смесь этих веществ была прокалена и потом настаиваема царскою водкою, которая растворила часть платины и малую часть иридия и родия. Раствор нечистой платины был обработан точно так, как и прежний, и полученная чистая нашатырная соль дала 0,204 г металлической платины. Оставшаяся затем жидкость была выпариваема досуха, сухая соль прокалена и металлический остаток смешан вместе с веществом, нерастворенным в царской водке. Эта смесь была прокалена в серебряном тигле с едким кали и селитрою и выщелочена пергнанною водою. Раствор имел синий цвет от иридиевокислого кали. Это обстоятельство показывает, что в той части платиновой руды, которая в царской водке растворяется, или вовсе не находится рутения, или он встречается в таком малом количестве, что присутствие его трудно открыть.

Нерастворимая в воде часть прокаленной с селитрою массы была обработана соляною кислотою, которая растворила осталенную часть иридия и оставила смесь окиси родия, платины и хлористого серебра. Этот раствор был прибавлен к раствору иридиевокислого кали, выпарен досуха и сухая соль прокалена в струе водорода и выщелочена водою. Оставшийся иридий весил 0,148 г, он был обработан царскою водкою, которая извлекала только едва заметное количество платины.

Смесь окисей родия и платины с хлористым серебром была промыта едким аммиаком, для отделения хлористого серебра, потом смешана с поваренnoю солью и подвержена действию хлора в жару. Полученная масса была растворена в воде, раствор выпарен, при слабом нагревании, досуха и сухая соль выщелочена крепким спиртом, который растворил платиновую соль, оставив соль родия. Но спиртовый раствор содержал еще несколько соли родия, он был выпарен еще раз, с прибавлением царской водки для уничтожения элаильного соединения платины, и сухая соль второй раз выщелочена спиртом; спиртовый раствор имел теперь цвет раствора чистой хлористой платины и дал 0,08 г платины.

Полученная соль родия была прокалена в струе водорода, оставшаяся масса выщелочена водою и нерастворенный металл, после прокаливания в струе водорода, взвешен,—его было 0,264 г.

По этому анализу во ста частях Барбакоаской платиновой руды содержится:

Платины	81,02
Родия	1,98
Иридия	0,98
Осмия	0,95
Палладия	0,98
Железа	7,91
Меди	0,61
Извести	{ слабые признаки
Остатка, состоящего из осмистого иридия, кремнистых минералов и хромистого железа	4,40
	98,78
Потеря	1,22
	100,00

Другой анализ дал весьма сходные с первым результаты.

Между анализами Барбакоаской платиновой руды, произведенными г. Берцелиусом и мною, оказывается значительная разность. Это могло зависеть от того, что г. Берцелиус выбирал из своей руды кусочки чистой платины для анализа, а я брал неочищенную руду в таком виде, как она встречается в торговле; я имел техническую цель узнать, сколько получается чистой платины из руды. Этим объясняется, что я получил более нерастворимого остатка, более железа и менее платины и других платиновых металлов; но этим не объясняется разность в количестве родия. Разница эта не зависит от ошибки в анализе, потому что я употребил всевозможное старание для верного определения родия и в двух анализах получил почти одинаковые результаты. Потом, все металлы, полученные при анализе, были исследованы в отношении их чистоты. Родий был совершенно чист, он растворился, хотя трудно, в расплавленном кислом сернокислом кали, образуя массу, которая в горячем состоянии имела темно-розовый цвет, при охлаждении — желтый. При этих опытах я убедился в том, как труден этот способ растворения родия, потому что я обрабатывал малое количество этого металла четыре раза со значительным количеством кислого, сернокислого кали в стеклянной трубке, при краснокалильном жаре, и едва мог растворить его. При

том этот способ имеет еще то неудобство, что при малом жаре весьма мало растворяется, при сильном — растворенный металл восстанавливается. Расплавленная масса растворяется в горячей воде желтым золотистым цветом и дает с едким кали и другими основаниями светло-желтый осадок, водную окись родия, (во всех химических сочинениях упоминается, что этот осадок имеет или бурый цвет окиси железа, или зеленовато-серый; этот цвет, не свойственный чистой водной окиси родия, зависит от примесей иридия и рутения).

Другая реакция на чистоту родия бывает следующая: обрабатывают металл с расплавленным едким кали и селитрою при сильном жаре и обливают водою; если вода не окрашивается, то родий чист; примесь рутения дает оранжевый раствор, примесь иридия — синий.

Для объяснения разности количества родия, по анализам г. Берцелиуса и моим, можно предполагать, что платиновая руда, одного и того же прииска, может быть различна в отношении состава, так, например, г. Берцелиус не нашел иридия в той части Гороблагодатской руды, которая в царской водке растворяется, между тем как я нашел в ней значительную примесь этого металла. Доказательством здесьлагаю результаты анализа Гороблагодатской руды.

Во ста частях находится:

Платины	85,97
Родия	0,96
Шалладия	0,75
Осмия	0,54
Иридия	0,98
Железа	6,54
Меди	0,86
Извести	0,42
Остатка	1,68
	98,70
Потеря	1,30

В этой руде также не найдено рутения.

Я предлагаю здесь еще весьма простой способ, помошю которого, при обработке платиновой руды в большом виде, можно получить, как посторонние продукты, все прочие платиновые металлы, находящиеся в этой руде.

Для добывания этих посторонних металлов наиболее выгодны платиновые руды Гороблагодатских и Барбакоаских приисков, потому что они заключают в себе более родия, нежели прочие, и этот весьма редкий металл, в химическом отношении, любопытнее других, потому что он менее исследован.

Способ этот состоит в следующем: платиновую руду растворяют, как обыкновенно, в царской водке, выпаривают раствор досуха и нагревают около $\frac{1}{2}$ часа при 180—200° С. Потом растворяют сухую массу в воде и процеживают. К жидкости прибавляют достаточное количество густого раствора хлористого аммония, при чем отделяется чистая напшательная соль платины, с которой, после отстаивания, сливают зеленовато-желтый маточный рассол, содержащий в себе все прочие металлы руды с малою примесью платины и несколько железа и меди. Эту жидкость выпаривают в фарфоровых чашках, прибавив немного азотной кислоты; кислота окрашивает вскоре раствор красно-бурым цветом от превращения низших хлористых соединений металлов в высшие; вместе с тем отделяется черный кристаллический осадок, — двойная соль двуххлористого иридия с хлористым аммонием, с малою примесью двойной же соли платины. После охлаждения и отстаивания сливают жидкость с кристаллического осадка, промывают кристаллы малым количеством холодной воды и прибавляют эту воду к выпаренной жидкости. Эта подвергается еще несколько раз выпариванию и отделению образующегося черного, кристаллического осадка до тех пор, пока его более не образуется и вместо него начинает осаждаться красно-бурая, кристаллическая соль. Теперь выпаривают жидкость до значительной густоты, до перемены красного цвета раствора в желтый цвет и процеживают жидкость еще горячую. На фильтре остаются двойные соли родия и палладия, а протекшая жидкость содержит в себе хлористое железо и хлористую медь. Соль, находящаяся на фильтре, промывается густым раствором напшатыря.

Содержание маточного рассола платиновой руды делится таким образом на три части: *в первых*, на чёрный кристаллический осадок, отделяющийся при начале выпаривания и состоящий, большей частью, из двойной соли иридия с малой примесью платиновой соли; *в вторых*, на красно-бурый осадок, полученный при конце выпаривания, который состоит из двойных солей родия и палладия, и, *в третьих*, на жидкость, содер-

жащую в себе хлористое железо и хлористую медь с малою примесью хлористых соединений родия и палладия.

Из смеси солей иридия и платины отделяют металлы обыкновенным способом: ее прокаливают и потом настаивают оставшийся металлический порошок царскою водкою, которая растворяет платину и оставляет иридий.

Смесь солей родия и палладия обрабатывают таким же образом, с той однако разницей, что смесь металлов сперва настаивают соляною кислотою, для отделения меди и железа, могущих находиться в малом количестве, а потом царскою водкою, которая извлекает палладий, оставляя родий нерастворенным. Раствор палладия содержит в себе немного родия, от которого он очищается тем, что к нему прибавляют углекислый натр, выпаривают досуха и сухой остаток прокаливают, потом выщелачивают прокаленную массу водою и извлекают палладий настаиванием с слабою царскою водкою, при чем остается примесь родия.

Жидкость, содержащая преимущественно хлористое железо, заключает в себе еще малое количество родия и палладия, которые могут быть отделены осаждением через железо.

Этот способ основывается, как видно, на различной растворимости в воде двойных солей платиновых металлов. Соли родия и палладия очень легко растворяются и, потому, труднее кристаллизуются, между тем как соли платины и иридия трудно растворимы. Способ этот очень прост и так мало требует издержек, что он может быть предпочтителен всем способам доныне предложенным. Этим способом, из раствора Гороблагодатской руды, из которого палладий предварительно был осажден синеродистою ртутью, я получил однажды совершенно чистую соль родия ($2\text{N}_2\text{H}_8\text{Cl}_2 + \text{Rh}_2\text{Cl}_6$), которая растворялась малиновым цветом и давала, осажденная основаниями, чистую окись родия светло-желтого цвета.

Анализ осмистого иридия.

Не находя в чистой платиновой руде, растворимой в царской водке, рутения, я приступил к исследованию чистого осмистого иридия, который был получен посредством промывания значительного количества платиновых остатков и тщательного промывания совершенно чистых блестков кристаллических и не кристаллических кусочков осмистого иридия. Относительный вес этого вещества был = 18,106. При первых

качественных опытах я нашел в нем рутений в таком значительном количестве, что осмистый иридий может служить лучшим материалом для получения рутения при весьма простой, несложной работе.

Главное неудобство при анализе этого тела зависит от трудности превратить его в порошок. Осмистый иридий, исследованный мною, был так тверд и так мало хрупок, что я с трудом мог его растирать толчением и растиранием в стальной ступке в крупноватый порошок, при чем весьма много железа применялось к осмистому иридию. Это железо было отделено помошью настаивания с соляною кислотою до совершенного истощения.

Для превращения его в более мелкий порошок я поступал следующим образом: 10,565 г осмистого иридия были накаливаемы, около часа, в выдутом в стеклянной трубке шарике в струе хлора. При этом отделилось несколько хлористого осмия, который собирался в приемнике с раствором едкого кали. Осмистый иридий потом был высыпан в агатовую ступку и осторожно растерт, без всякой потери. Потом его пересыпали опять в трубку и отделяли соединенный с ним хлор при накаливании в струе водорода и обрабатывали еще раз хлором, высыпали и растирали. Повторяя эту операцию четыре раза, осмистый иридий мог быть растерт в весьма мелкий порошок, в котором едва заметны мелкие металлические блестки.

Этим способом можно было бы анализировать осмистый иридий, если бы производство не требовало весьма много времени и большой осторожности, потому что при каждом накаливании с хлором отделяется не более одного процента осмия и чем далее продолжается операция, тем менее отделяется его. Поэтому я приступил к другому способу разложения: остальная часть осмистого иридия была смешана с равным количеством поваренной соли и прокалена в фарфоровой трубке в струе хлора, при чем отделяющийся однохлористый осмий и осмневая кислота были собраны в трех Вульфовых приемниках, соединенных между собою и с фарфоровою трубкою. Приемники содержали в себе слабый раствор едкого кали. Прокаленная масса была выщелочена перегнанною водою¹⁾ и нерастворенный ме-

1) При этом растворении оказывается весьма любопытное явление: сначала протекает через фильтр красно-бурая жидкость двуххлористых солей иридия, осмия, родия и рутения, потом, когда уже эти соли извлечены совершенно водою, следует синий раствор более трудно растворимой соли.

тальческий остаток обработан еще 2 раза хлором. Наконец осталось нерастворенных 2 г более крупных частиц осмистого иридия, которые не были более обрабатываемы.

Раствор осмистого иридия был нагрет несколько минут с густым раствором борнокислого натра, при чем образовался черный хлопчатый осадок, состоящий из окисей осмия, рутения и родия. Разложение разделяется теперь на три части: на анализ осадка (А), на анализ жидкости (Б), обработанной борнокислым натром, и на исследование жидкостей (В), содержащих осмий и полученных перегонкою.

А) *Анализ осадка.* Он был собран на фильтре, вымывая тщательно водою и подвержен перегонке в реторте с азотной кислотою. При этом перешла осмивая кислота и в реторте остались азотокислые окиси рутения и родия. Оставшаяся в реторте жидкость была выпарена досуха и сухая соль прокалена 2 раза в серебряном тигле с достаточным количеством едкого кали и селитры и потом выщелочена перегнанною водою, которая извлекла значительное количество рутениевокислого кали. Оранжевый раствор этого соединения был смешан с малым количеством разведенной серной кислоты, при чем образовался обильный осадок, черный, окиси рутения. Этот осадок был промыт водою, высушен и сухая окись прокалена в струе водорода. Теперь остался чистый рутений в виде мелких кусочеков с металлическим блеском; количество его было 0,419 г.

Вода оставила, после растворения с селитрою прокаленной массы, нерастворимый черный осадок,— окись родия с малою примесью окисей рутения и серебра (из тигля). Этот порошок был настаиван слабою соляною кислотою, которая растворила окись рутения и оставила хлористое серебро и окись родия. Раствор окиси рутения дал, после выпаривания досуха и прокаливания сухого остатка в струе водорода, 0,082 г рутения. Всего получено рутения 0,501 г. Смесь окиси родия с хлористым серебром была вымываема едким аммиаком, при чем рас-

Эта синяя жидкость принимает вскоре затем фиолетовый и наконец розовый цвет, разлагается при нагревании и дает осадок, черную закись рутения. Раствор этот состоит вероятно из однохлористых соединений осмия и рутения, потому что при разложении нагреванием отделяется закись осмия и рутения и жидкость издает запах осмивои кислоты.

творилось хлористое серебро и оставшаяся окись родия была восстановлена и взвешена. Полученный металл весил 0,130 г.

Б) Исследование жидкости, обработанной борнокислым натром. Она была смешана с достаточным количеством азотной кислоты и перегнана почти досуха. Оставшаяся в реторте густая жидкость была смешана с водою и осаждена густым раствором хлористого аммония, и образовавшийся черный кристаллический осадок собран на фильтре и вымыт раствором хлористого аммония. Этот осадок дал при накаливании 5,112 г нечистого иридия. Оставшаяся затем жидкость была выпарена досуха, сухая соль смешана с углекислым натром, накалена и выщелочена водою, которая оставила 0,575 г нечистой окиси иридия. Каждая часть полученного иридия была обработана особо, потому что первая могла содержать в себе примесь платины, последняя — примесь, бурою не осажденных, родия и рутения.

Первая несколько дней была настаиваема в тепле слабою царскою водкою, и из полученного раствора осаждена чистая нашатырная соль по способу, описанному уже несколько раз. Соль эта дала при накаливании 0,864 г чистой платины. Оставшийся иридий весил 4,248 г.

Последняя часть нечистого иридия была настаиваема соляною кислотою, которая извлекала весьма мало окиси меди, всего 0,006 г.

Иридий был потом нагрет с царскою водкою, при чем растворилось также весьма мало платины с примесью иридия, обоих тел не было более как 0,01 г, оставшийся иридий весил 0,566 г.

Весь иридий был смешан с малым количеством едкого кали и селитры и прокален в серебряном тигле, масса облита водою; водяной раствор не имел цвета рутениевокислого кали, следовательно иридий не содержал более рутения, но в нем была малая примесь осмия, который находился в жидкости в виде осмievокислого кали. Из этой жидкости получалась осмиеовая кислота помощью перегонки с азотною кислотою.

Прокаленный иридий был потом выщелочен соляною кислотою, при чем растворилась окись иридия, но самая большая часть ее осталась нерастворенною. Эта часть была смешана с поваренной солью и слабо прокалена в струе хлора. Растворенная масса была выпарена почти досуха и оставшаяся соль выщелочена крепким спиртом. При этом все растворилось и поэтому в ней не было родия. Весь иридий весил 4,731 г.

В) *Определение осмия из всех жидкостей, полученных перегонкою.* Жидкости эти были смешаны вместе и подвергены еще раз перегонке, чтобы отделить осмиевую кислоту от избытка других кислот,—она переходит прежде нежели азотная и соляная кислоты. Эта перегонка необходима, потому что из жидкостей, в которых находится много свободных кислот, осмий не может быть осажден совершенно ни аммиаком при нагревании, ни сернистым водородом, даже и в том случае, когда свободную кислоту насытят предварительно основаниями. Чем более находится солей в жидкости, тем труднее разлагается осмиевая кислота и осаждается помянутыми реагентами. При перегонке теряется малая часть осмия, но потеря эта не бывает так значительна, как та, которая происходит от несовершенного осаждения при избытке кислот и солей.

Раствор осмиевой кислоты был осажден сернистым водородом и образовавшийся черно-бурый осадок сернистого осмия высущен и взвешен: его было 3,923 г; 1,2 г сернистого осмия дали при продолжительном накаливании в струе водорода 0,675 г металлического осмия, следовательно всего осмия было 2,205 г.

Из 10,565 г осмистого иридия растворены 8,565 г, которые разложились за исключением нерастворенных 2 г остатка.

В этих 8,565 г осмистого иридия находились следующие вещества:

Осмия	2,205
Иридия	4,731
Рутения	0,501
Платины	0,864
Родия	0,130
Слабые признаки палладия, железа и меди	
Потеря	0,134

Во ста частях:

Осмия	25,74
Иридия	55,24
Рутения	5,85
Платины	10,08
Родия	1,51
Слабые признаки палладия, меди и железа.	
Потеря	1,58

Итак, по этому разложению, рутений есть составная часть осмистого иридия и был найден в платиновых остатках или потому, что эти остатки содержат в себе всегда более или менее осмистого иридия, или потому, что между блестками и зернами осмистого иридия могут находиться отдельные зерна самородного рутения, которые, по значительному удельному весу, могли бы быть вымываемы из платиновых остатков вместе с осмистым иридием. К этой мысли побуждает разность руды осмистого иридия в отношении формы и цвета. Одна часть этой руды состояла из весьма блестящих таблиц, другая из зерен с серебристым блеском, третья из ноздреватых, более тусклых зерен, четвертая из желтовато-серых металлических частиц.

Чтобы решить этот вопрос, я выбрал из моего осмистого иридия самые большие, блестящие таблицы, в которых находилось несколько шестисторонних листочек, и подвергнул их качественному анализу, при чем оказалось, что действительно осмистый иридий содержит в себе значительное количество рутения. Этот факт не подлежит никакому сомнению.

Присутствие рутения в осмистом иридии весьма важно для добывания этого любопытного металла в более значительном количестве, потому что осмистый иридий содержит его довольно много, и из этого минерала легко получить его в чистом состоянии, без трудного и сложного производства.

Одно только неудобство, как я уже помянул, состоит в трудности превратить осмистый иридий в мелкий порошок. Способ размельчения, означенный при анализе, не может быть применен к производству в большом виде и, потому, я предлагаю здесь следующий способ, который мне показался удобным. Осмистый иридий подвергается в тигле продолжительному белокалильному жару и потом выбрасывается из тигля в холодную воду; его растирают потом в крупноватый порошок в чугунной ступке и подвергают вторичному накаливанию и мгновенному охлаждению. Теперь он легко превращается в мелкий порошок, к которому примешиваются частицы чугуна от ступки. Эта примесь может быть отделена слабою соляною кислотою или серною, впрочем примесь эта не производит никакого неудобства при добывании чистого рутения.

Одну часть этого порошка смешивают с двумя частями селитры, прибавляют одну часть едкого кали и расплавляют

в белокалильном жару, в большом железном тигле¹⁾. Расплавленную массу выливают в чугунные или железные чашки, превращают охлажденную массу в крупный порошок и обливают холодною перегнанною водою, которая растворяет рутениевокислое, осмиевокислое и осмистокислое кали, окрашиваясь темно-оранжевым цветом. Порошок выщелачивается свежею водою до тех пор, пока эта, последняя, более не окрашивается. Растворы вливают в большие склянки и оставляют их закупоренными для осветления, часа на 4, в покое; потом светлую жидкость сливают с осадка помошью сифона в другие склянки и прибавляют понемногу разведенную серную кислоту до тех пор, пока основная реакция жидкости уничтожится, закупоривают склянки и оставляют стоять несколько дней. Теперь на дне сосуда собирается черный осадок, и на ней находится светлая жидкость, содержащая в себе много свободной осмиевой кислоты; ее сливают посредством сифона и подвергают перегонке, при чем получается раствор чистой осмиевой кислоты, из которой легко можно получить осмистокислое кали в кристаллах, если прибавить избыток едкого кали, немного спирта и потом выпарить. Осадок собирают на фильтрах, промывают водою, обливают азотною кислотою и подвергают перегонке. Он состоит из окиси рутения и осмия и иногда содержит малую примесь иридия. При перегонке переходит осмий в виде осмиевой кислоты, а в реторте остается окись рутения с азотною кислотою. Она вынимается из реторты, высушивается и прокаливается. Из этой окиси приготовляют металл таким образом: кладут ее в большую фарфоровую трубку и накаливают в струе водорода.

Для добывания чистого рутения без примеси иридия обрабатывают окись рутения, полученную вышеупомянутым способом, еще раз с едким кали и селитрою, растворяют в воде, осаждают серною кислотою и полученную черную окись рутения собирают на фильтр, вымывают и высушивают. При высушивании окись сжимается и, совершенно высущенная, представляет тяжелые, твердые кусочки черно-бурового цвета с восковым блеском. При восстановлении этой окиси в фарфоровой

1) Это накаливание может быть произведено также весьма удобно, в железных цилиндрических сосудах, в которых продают ртуть.

трубке, в струе водорода, остается металл в виде блестящих кусочков светло-серого цвета.

При работах с осмистым иридием надо остерегаться паров осмииевой кислоты. Это весьма летучее вещество принадлежит к самым вредным телам и действует преимущественно на легкие и глаза, производя сильные воспаления. Я много терпел от нее. Товарищ мой, г. профессор Брауэль, производит ряд опытов над действием осмииевой кислоты и осмистокислого кали на животных и в скором времени сообщит свои наблюдения ученыму свету.

Для предостережения от паров осмииевой кислоты, при работах в большом виде, необходимо производить расплавление осмистого иридия в особенно на то устроенной печи, в которой все пары уносятся в трубу. При выливании расплавленной, раскаленной массы надо привязывать ко рту мокрую губку. При растворении расплавленной массы в воде отделяется немного осмииевой кислоты, но при осаждении жидкости серною кислотою большое количество ее делается свободным; поэтому надо производить осаждение в больших склянках, которые закупориваются вскоре после прибавления кислоты.

Получение платины и иридия в химически чистом состоянии.

Брох, Сен-Клер-Девилль и Стас¹⁾.

Перевод Е. и О. Звягинцевых.

I. О платине.

1. О приготовлении химически-чистой платины.

Здесь не место излагать полностью металлурию платины и кроме того это было бы не деликатно по отношению к г. Маттей, который доверил нам свои заводские приемы. Мы здесь должны дать принципы получения платины в химически-чистом

1) Извлечено из статьи: „Des types en platine, en iridium et en platine iridie à différents titres“, par M. M. Broch, Sainte-Claire-Deville et Stas. „Procès-verbaux du Comité international des Poids et Mesures“, Séances de 1878 г. Paris, 1879.