

К вопросу о сущности перегонки четырехокиси осмия из водных растворов и окисления осмия и его соединений в связи с регенерацией осмия¹).

Статья I.

Э. Фрицман.

До настоящего исследования были известны две работы по регенерации осмия. Более старая работа В. Гулевича²) относительно регенерации осмивых остатков от гистологических работ состоит в том, что остатки восстанавливают цинком, если они имеются в более чистом и жидким виде; менее же чистые сперва подвергают перегонке с царской водкой, отгон снова дестиллируют, затем кристаллы отфильтровывают, а раствор восстанавливают цинком; полученный в обоих случаях восстановленный осмий сжигается в токе кислорода. Другая, более новая работа Гутбира³) по регенерации осмия из остатков, загрязненных углеродом, состоит в том, что вещество сжигается в токе сухого кислорода, по Кнопре⁴), полученная четырехокись восстанавливается смесью спирта, амиака и нашатыря, по Палю и Амбергеру⁵), прокаливается в токе водорода и таким путем получают чистый металлический осмий с выходом в 94%.

1) Работа по генерации осмия выполнена в течение 1921 г. и доложена И-ту по изучению платины и др. благор. металлов (протокол засед. И-та от 17 ноября 1922 г.), позднее сделаны лишь некоторые дополнения количественного характера, приведшие к разъяснению природы процессов.

2) Ж. Р. Ф.-Х. О. (2) 101. 1893.

3) Chem. Zentralblatt. III. 752. 1913; Chem. Ztg. 37. 857 (1913).

4) Chem. Zentralblatt. I. 1838. 1902; Zeitschr. f. angew. Chemie. 15. 893 (1902).

5) Chem. Zentralblatt. I. 1895. 1907; Ber. 40. 1878. (1907). См. II отд. этого вып.

Последний метод пригоден для относительно чистых, не очень загрязненных углеродом остатков, так как иначе могут происходить опасные вспышки; если же в остатках присутствует сера, азот и т. п., то метод совершенно не пригоден. В 1922 г. появилась работа О. Боссе и Г. Вартенберга¹⁾, во многих отношениях аналогичная одному из моих (II) методов, но я о ней узнал лишь гораздо позднее, когда результаты этой работы были уже налицо.

Так как имелись в нашей лаборатории осмиеевые остатки различного происхождения и загрязнения, то все они были обработаны разными способами.

I метод. Остатки от студенческих работ, которые содержали много железа и азотной кислоты, после неудачных попыток регенерации. Эти остатки, в виде 20 л жидкости, были помещены в две широкогорлые большие (15 л) банки, обработаны большим избытком щелочи (NaOH), жидкость слита с образовавшегося осадка, снова помещена в банки и к ней прибавлены большие куски тонкой алюминиевой жести²⁾. Смесь оставалась стоять при комнатной температуре в течение 2 месяцев, при чем время от времени снова прибавлялись новые количества алюминия. Полученный осадок восстановленного осмия (азотная кислота перешла в аммиак) отделен от жидкости, промыт, высушен и впоследствии подвергнут окислению: часть с помощью хромовой смеси по методу IV, часть марганцевокислым калием с серной кислотой по методу III, что подтвердило наблюдение Л. Вёлера и Л. Метца³⁾, появившееся в конце 1925 г.

II метод. Осмиеевые остатки от работ Л. А. Чугаева, содержащие углеродистые вещества, фильтровальную бумагу, значительные количества калиевых и натриевых солей и немного цезиевых и рубидиевых соединений, были предварительно прокалены с безводной содой, чтобы вызвать разрушение органических радикалов и фильтровальной бумаги, а также омыление или разложение осмиеевых комплексов. Дальнейшая обработка, имевшая целью скечь углерод и уголь и окончательно окис-

1) Chem. Zbl. III. 119. 1922. Zeitschr. f. Wiss. Mikroskopie, 38, 346 (оригинал мне неизвестен).

2) Leydié и Quennessen. Chem. Zbl. I. 218. 1903; Bull. soc. chim. (3) 29. 805 (1903).

3) Chem. Zbl. I. 1884. 1926; Zeitschr. f allg. und anorg. Chemie. 149. 297. 1625.

литъ осмий, состояла в том, что смесь с содой подвергалась прокаливанию (до темно-красного каления) с калийной селитрой, причем последняя прибавлялась порциями до тех пор, пока не прекратились мелкие вспышки и самораскаливание массы, происходившие от свободного углерода. Нагревание производилось на керосиновой горелке в чугунном¹⁾ котелке при помешивании. После прокаливания к еще теплой массе прибавлено горячей воды, причем смесь подогревалась, чтобы скорее извлечь щелочные соли; некоторое время спустя вода сливалась и эта операция извлечения водой повторялась до тех пор, пока не остался мелкий нерастворимый осадок.

Щелочные вытяжки были нейтрализованы азотной кислотой до слабо щелочной реакции, выпарены досуха и подвергнуты действию царской водки²⁾, немного разбавленной водой. Для этой цели сухой остаток растворен в горячей воде и помещен в двух-литровую реторту с тубусом и пришлифованной пробкой; конец реторты всажен возможно глубже в верхний расширенный конец холодильника, а оставшееся между ними свободное пространство тщательно заткнуто азбестовой ватой. Пары воды и осмия не проходили через эту вату, но полностью скапливались в холодильнике, не приходя в соприкосновение с органическими телами, легко восстанавливающими четырехокись осмия. Приемником служил длинногорлый баллон, в который входил нижний конец холодильника настолько глубоко, что падающие капли перегона попадали сразу в 25% водный раствор едкого натра.

Мелкий нерастворимый осадок тоже был подвергнут перегонке с царской водкой, но она шла очень плохо и с сильными толчками; поэтому в тубус реторты на особой азбесто-силикатной замазке, впоследствии замененной плотно намотанным азбестовым шнуром, вставлена капельная воронка, доходившая до дна реторты и через которую пропускался ток воз-

1) Ср. Боссе и Вартенберг (I. c.); никелевого тигля в то время нельзя было достать, а масса была значительна; при умеренном нагревании из чугуна и стали не переходит так много железа, чтобы оно в дальнейшем мешало работе.

2) Здесь и в дальнейшем, всюду, применена царская водка, состава 1 ч. $\text{HNO}_3 + 8$ ч. HCl .

духа для механического взмучивания осадка. Оказалось, что не только прекратились толчки, но и перегонка осмия ускорилась; но так как такой ток стал увлекать с собою пары осмия, то он был заменен током перегретого¹⁾ пара, что сильно благоприятствовало перегонке четырехокиси осмия и что очень следует рекомендовать при перегонках из слабых растворов.

Сильно щелочные отгоны как от нерастворимого осадка, так и от водных вытяжек, были смешаны вместе. Часть их затем подкислена азотной кислотой и снова подвергнута перегонке, чтобы получить более концентрированные и свободные от кислот растворы четырехокиси осмия, которая составляла конечную цель регенерации и была необходима для дальнейших работ лаборатории. Совершенно неожиданно оказалось, что довольно концентрированные солевые растворы с сравнительно незначительным содержанием осмия при перегонке стали давать значительные налеты твердой четырехокиси в холодильнике, грозившие закупорить последний. Поэтому остальная часть отгонов была сконцентрирована выпариванием, подкислена азотной кислотой и подвергнута перегонке: получился великолепный налет кристаллической четырехокиси осмия, составлявший, примерно, три четверти всего количества осмия.

Эти явления заставили меня остановиться на более подробном изучении ряда солей относительно влияния их на изменение скорости перегонки осмия. Наилучшими в этом отношении оказались селитры — натриевая и калиевая, затем хлористые, и гораздо хуже сернокислые натрий и калий. Если сравнивать эти соотношения с физико-химическими данными о понижении упругости пара растворителя, вызываемого этими солями, то получается полный параллелизм, как это видно из следующей таблицы²⁾, где D обозначает понижение упругости пара растворителя в мм; С $\frac{100}{100}$ — количество соли в граммах в 100 граммах воды при 100° ; С₁₀₀ — количество соли в граммах в 100 граммах воды; точка кипения — температура кипения раствора.

1) Обыкновенный пар сгущается легко, образует большие количества воды и хуже взмучивает осадок.

2) Числа взяты из таблиц Ландольта и округлены; ср. также работу M. Prud'homme: Chem. Zbl. I. 975. 1927; Bull. soc chim. (4) 39. 1708 (1926).

Таблица

Вещество	D при С $\frac{100}{100}$		Точка кип. при С 100	
	мм	г	°Д	г
NaNO ₃	313	181	120	222
KNO ₃	273	246	115	350
NaCl	206	89	110	40
KCl	186	56	110	56
Na ₂ SO ₄	70	42	104	47
K ₂ SO ₄	36	26	103	31
NaHSO ₄	179	90	—	—
KHSO ₄	137	86	—	—
NH ₄ NO ₃	824	198	—	—
NH ₄ Cl	245	62	—	—
(NH ₄) ₂ SO ₄	141	79	—	—
NH ₄ HSO ₄	196	100	—	—
NaNO ₂	818	111	—	—
KNO ₂	241	110	—	—
Na ₂ CrO ₄	178	126	—	—
K ₂ CrO ₄	25	79	—	—

Из таблицы видно, что всегда выгоднее применять всюду натриевые соли, чем соответствующие калиевые.

Кроме того далее описанные опыты показали, что *всякое незначительное понижение упругости пара растворителя всегда вызывает значительное повышение упругости пара четырехокиси осмия*.

Дестиллированная вода кипела при 100° при 763 мм; четырехокись осмия кипит при 129°, по Вартенбергу¹⁾, белая неустойчивая модифи-

¹⁾ Chem. Zbl. 1. 480. 1925; Lieb. Ann. 440. 97. 1925.

кация кипит при 184° , плавится при $39,5^{\circ}$, $P_{370} = 9$ мм; желтая, устойчивая плавится при 41° , $P_{380} = 8,5$ мм, по Крауссу и Вилькену¹⁾.

Опыт 1. Приготавливают насыщенный раствор четырехокиси осмия, растворяя 1 г OsO_4 в 16 г воды при 15° . Такой раствор начинает кипеть при 89° и отгоняется кристаллическая четырехокись (б. ч. всего осмия); только при $91\text{--}92^{\circ}$ появляется первая видимая капля воды с кристаллами. Следовательно — понижение темп. кип. OsO_4 очень значительное, равное $40\text{--}45^{\circ}$.

Опыт 2. Если взять 3 кб. см насыщенного осмиеевого раствора и прибавить 9 г натронной селитры, чтобы получить насыщенный при 100° раствор, затем постепенно нагревать, пока вся селитра не растворится, то перегонка начинается тоже при 89° и получается твердая четырехокись.

Опыт 3. Если взять 1 кб. см насыщенного осмиеевого раствора, разбавить 2 кб. см воды и прибавить 9 г селитры, то, несмотря на три раза меньшее содержание осмия в растворе, перегонка тоже начинается при 89° с появлением твердой четырехокиси.

Опыт 4. Если 1 кб. см насыщенного осмиеевого раствора разбавить 5 кб. см воды, то перегонка начинается при $96\text{--}97^{\circ}$, и в самом начале получается зернышко твердой четырехокиси, величиною с зернышко пшена.

Опыт 5. Если к 6 кб. см такого в шесть раз разбавленного осмиеевого раствора прибавить 1 г селитры, т.е. в 18 раз меньше, чем в опытах 2 и 3, то перегонка все-таки начинается при 91° , причем получено в 4 раза больше твердой четырехокиси, чем в опыте 4.

Эти опыты показывают, что упругость пара четырехокиси осмия при перегонке из более или менее насыщенных солевых растворов равна или близка таковой при насыщенных водных растворах. Следовательно, мы имеем здесь очень интересный случай тройной системы, в которой один из компонентов очень легко и почти нацело выделяется.

Еще более интересны аналогичные явления, наблюдаемые в сернокислотных растворах.

Опыт 6. Приготовлен насыщенный раствор (15°) четырехокиси осмия в серной кислоте, для чего взято 1 г OsO_4 (Кальбаум) на 8 кб. см серной кислоты уд. в. 1,84; таким образом, объемный процент растворимости здесь в два раза больше, чем в случае воды.

Если такой раствор нагреть на глицериновой бане до $180\text{--}190^{\circ}$, то вовсе не отгоняется четырехокись; при оставлении горячей колбочки в холодном месте, на стенках ее горла появляется мелкий кристаллический налет, что доказывает, что упругость пара OsO_4 при 190° еще так мала, что перегонка происходит не может. Раствор при этом почернел

¹⁾ Chem. Zbl. III. 1020. 1925; Zeitsch. f. allgem. u. anorg. Chemie. 145. 151. 1925.

(с красноватым оттенком), что указывает на примесь четырехокиси рутения, легко разлагающейся¹⁾.

Опыт 7. Если к предыдущему почерневшему раствору (8 кб. см) прибавить 1 кб. см воды, то не происходит перегонки при 190° (баня), как и в опыте 6.

Опыт 8. При прибавлении к предыдущему раствору (опыта 7) 1 кб. см 20% водного раствора хромового ангидрида, перегонка начинается при 91° с появлением твердой четырехокиси; здесь сказывается влияние кислорода.

Снова был приготовлен раствор из 1 г OsO₄ (Тентелевского завода) и 10 кб. см серной кислоты при 15°. Нагревание производилось не на глицериновой бане, а на голом огне.

Опыт 9. В баллон с впаянным капилляром помещено 3 кб. см осмивого раствора и в него пущена тонкая струя воздуха: перегонка четырехокиси началась при 100°, а главная масса переходила между 100—120°, причем получилась сухая твердая четырехокись осмия; затем температура стала быстро подниматься до 200° и выше, после того как, повидимому, весь осмий был отогнан.

Опыт 10. Если взять 2 кб. см осмивого раствора и прибавить 1 кб. см воды, то перегонка начинается уже при 87—88° с образованием твердого налета OsO₄ в холодильнике.

При всех опытах (1—10) термометр находился в парах перегоняющегося вещества.

Для полноты картины приводим упругости пара воды из сернокислотных смесей:

74%	серная кислота, при 100°	p = 31,5	мм
64 "	" " " 95°	p = 105,8	"
52 "	" " " 95°	p = 251,5	"

В последнем опыте (10) мы имели 78% (вес) или 66% (объем) серную кислоту, и явления перегонки здесь аналогичны таковым при насыщенных водных растворах.

Из последних опытов (6—10) следует, что либо вода на серную кислоту, либо кислота на воду оказывает влияние, аналогичное тому, какое соли щелочных металлов оказывают на водные растворы четырехокиси осмия. Кроме того, возможно, что вода играет такую же роль здесь, как и ток воздуха: образующиеся водяные пары, аналогично перегретому водяному пару, благоприятствуют ускорению перегонки четырехокиси.

1) Такое соотношение можно использовать для отделения или освобождения OsO₄ от примесей RuO₄.

Сходство явлений в обоих случаях с различными растворителями и соотношения между изменениями упругости пара растворителя и растворенного вещества указывают на одну общую причину. С одной стороны, мы видели возможность чисто физического влияния изменений упругости пара растворителя на скорость перегонки четырехокиси осмия, но, с другой стороны, возможно и чисто химическое влияние изменений растворимости четырехокиси осмия, вызываемых присутствием третьего вещества.

Если это так и если соли уменьшают растворимость четырехокиси осмия в воде, то некоторые из них должны вызвать так назыв. отсаливание или обезвоживание, хорошо известное в органической химии. Аналогичное вероятно происходит между водой и сернокислотным раствором, хотя и в нерезкой форме. Опыт действительно подтвердил это предположение.

Для этого берут не очень насыщенный раствор четырехокиси осмия (1 г на 20—30 кб. см воды), выбирают три одинаковые пробирочки (8 кб. см) с плоским дном и притертой пробкой; в первую наливают из пипетки 5 кб. см осмивого раствора для контроля, во вторую — 5 кб. см осмивого раствора и 1 г натронной селитры, в третью — 5 кб. см осмивого раствора и 2,5 г селитры; все три пробирочки помещают на холод. По истечении ночи оказалось, что первая проба осталась без изменения, во второй на дне было заметно несколько белых тонких иголочек, а в третьей — маленький осадок таких же иголочек, которые свойственны четырехокиси осмия, что было доказано и их способностью к улетучиванию. Натронная селитра растворяется при 0°: 73 г соли на 100 г воды, и, следовательно, она не могла выпасть, кроме того эти иглы вовсе не свойственны селитре.

Красиво удается следующий опыт: в пробирочку (5 кб. см) с притертой пробкой помещают 1 г мелко-растертой натронной селитры, затем приливают из пипетки 3 кб. см насыщенного при 15° раствора осмивой кислоты, закрывают пробкой и два-три раза сильно встряхивают: селитра моментально растворяется, причем происходит сильное понижение температуры, и одновременно четырехокись осмия выделяется в объемистой форме, напоминающей камфору, выделенную водой из спиртового раствора. Хлористый натрий, хотя и отсаливает четырехокись осмия, но не выделяет ее так эффективно.

Из всего сказанного можно сделать следующее заключение: четырехокись осмия в водных растворах ведет себя как органическое вещество (фенол): из раствора она отсаливается¹⁾ наподобие алкоголя некоторыми минеральными солями и также легко отгоняется водяным паром; при дестилляции раствора переходят нераздельно кипящие смеси (на это указывает твердая четырехокись, всегда содержащая некоторое количество воды).

III метод. Осмевые остатки от работ Л. А. Чугаева, содержащие комплексные соединения осмия с органическими веществами, тиомочевиной, аминами и т. п., были помещены в реторту с тубусом и притертой пробкой, снабженную холодильником и приемником как выше указано. Окисление и отгонка производились при нагревании на песчаной бане, установленной на фильтральной керосинке; царская водка прибавлялась маленькими порциями через тубус. Окисление велось днем в течение 14 ч., а отгонка — ночью. Таким образом первая порция этих остатков была обработана в течение 35 суток без перерыва, но при этом переходили только следы осмия и заметные количества хлорпикрина. Так как органические примеси нельзя было таким путем окислить до конца, то царская водка была оставлена и взяты более действительные окислители.

Для более быстрого окисления органических веществ, восстановивших все время четырехокись осмия, которая могла образоваться при действии царской водки, на основании выводов о природе четырехокиси осмия, для данного случая были применены методы окисления марганцевокислым и двухромовокислым калием, обычно применяемым в органической химии.

Для окисления марганцевокислым калием жидкость с царской водкой была слита с осадка и к нему прибавлено определенное количество серной кислоты²⁾, к которой порциями прибавлялся постепенно раствор марганцевокислого калия в количествах, соответствующих уравнению: $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 +$

1) Странно, что до сих пор никто не обратил внимания на это явление высыпания, хотя многие авторы занимались перегонкой четырехокиси осмия. В нашей лаборатории совершенно самостоятельно дошли до аналогичных результатов также С. Е. Красиков и И. И. Черняев (протокол заседания Платинового Инст. от 28 марта 1927 г.).

2) Следует всегда брать серную кислоту разбавленную, во избежание взрыва от прибавления водного раствора к горячей серной кислоте; обычно берется 1 объем кислоты на 2 объема воды.

$\rightarrow 2 \text{MnSO}_4 \rightarrow 50$. Таким путем удалось в течение нескольких дней закончить окисление этой порции.

IV метод. Остатки из биологических лабораторий университета, содержащие частицы тканей, восстановленный осмий и хромовые соединения, были обработаны, конечно, не марганцевокислым калием, а двухромовокислым. К остаткам в реторте была прилита серная кислота и постепенно порциями насыщенный раствор двухромовокислого калия, взятого по уравнению: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow 4 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 \rightarrow 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3 \text{O}$. Прибавление обоих реагентов повторено до тех пор, пока весь осмий не окислился и не отогнался. При этом восстановленный осмий очень легко окислялся.

Оба последних метода (III и IV), в том виде как они сейчас описаны, обнаружили следующие недостатки: во-первых, при этом накапливаются большие количества сравнительно трудно растворимых солей, как, напр., сернокислого калия — нейтрального ($C_{100} = 24$ г) и кислого, что к концу перегонки становится неудобным: для их растворения необходимо добавление воды, тогда как оставшиеся незначительные количества осмия требуют довольно концентрированных растворов; во-вторых, приходится вообще иметь дело с более значительными количествами жидкости, так как марганцевокислый калий (C_{100} при $20^\circ = 8$ г) и двухромовокислый калий (C_{100} при $20^\circ = 13$ г) мало растворимы¹). Поэтому выгоднее применять натриевые соли, так как для марганцевокислой C_{100} при 20° = больше 200 г и для двухромовокислой C_{100} при $20^\circ = 180$ г; кроме того, получающиеся из них сернокислые соли натрия почти вдвое более растворимы и вызывают гораздо большее понижение упругости пара растворителя.

В связи с предыдущим было изучено и окисление смесью хромовой и серной кислот: оно дало наилучшие результаты.

Было указано, что при перегонке четырехокиси осмия играет большую роль концентрация реакционной смеси, которая обуславливает, с одной стороны, растворимость OsO_4 и, с другой стороны, изменение упругости пара растворителя и четырехокиси осмия, что чистая серная кислота довольно сильно

¹) При незначительных количествах и чистоте окисляемого вещества, эти недостатки менее заметны, но скорость отгонки четырехокиси осмия очень увеличивается при применении натриевых солей.

удерживает OsO_4 и что прибавление воды или пропускание тока воздуха облегчает перегонку осмия. Поэтому применение хромовой смеси без воды не должно давать результатов. Это вполне подтвердилось на опыте: безводная хромовая смесь почти совершенно не реагирует и дает только следы четырехокиси осмия, если же прибавить воды, то картина получается совершенно иная. После многих проб было выработано оптимальное соотношение¹⁾ между реагирующими веществами и водой (ср. далее окисление сернистого осмия).

Но соотношения здесь не так просты, как кажется на первый взгляд. Мы имеем здесь дело с двумя процессами: сперва окисление и выделение OsO_4 , а затем отгонка образовавшейся OsO_4 . Вначале имеется наличие значительного количества свободной серной кислоты, которая оказывает сильное влияние на растворимость реагирующих веществ. Поэтому первоначально требуется большее количество воды для того, чтобы окислительные вещества не выделялись и не становились менее активными, чтобы реагирующие вещества подвергались диссоциации под влиянием воды и чтобы воспрепятствовать удержанию OsO_4 серной кислотой. Но чем дальше продвигается процесс окисления, тем больше серной кислоты исчезает и тем больше появляется солей; следовательно выступает влияние изменений упругости пара и отчасти явлений отсаливания, а это имеет своим следствием то, что чем ближе перегонка приходит к концу, тем меньше должно быть воды.

Кроме того, следует обратить внимание еще на одно обстоятельство, имеющее здесь большое значение: образование и присутствие свободного кислорода в реакционной смеси, который действует как ток воздуха или водяного пара. Вначале кислорода большой избыток и перегонка вследствие этого сильно ускоряется, но затем количество его постепенно падает; поэтому выгоднее всегда брать некоторый избыток окислительной смеси и прибавлять ее постепенно.

К этому следует добавить, что Л. А. Чугаев и М. Бородулин²⁾ указывали в свое время, что перегонка четырехокиси осмия из

1) Подробности об этом в следующей статье.

2) Протокол заседания Платинового Инст. от 18 марта 1919 г. Многие авторы указывают на ряд обстоятельств, облегчающих перегонку OsO_4 , как — водяной пар, ток кислорода и т. д., но никто из них не указывает причины и не дает объяснения.

K_2OsO_4 легче всего и скорее идет в присутствии азотной кислоты или в кислом растворе марганцевокислого калия, и немного медленнее в присутствии хлора. После всего сказанного, это само собой понятно.

V метод. Наконец было изучено окисление сернистого осмия, полученного при регенерации и являющегося наиболее удобным и доступным материалом, причем для этого были испытаны самые различные окислители. Медленнее всего действовали хлорная и бромная вода, затем царская водка, содержащая избыток соляной кислоты; если же к царской водке прибавлять больше азотной кислоты или хлорноватокислого натрия¹⁾, то окисление ускоряется в 2—3 раза; скорее действовала смесь азотисто-кислого натрия и серной кислоты; хорошо и скоро действовали марганцевокислый и двухромовокислый натрий с серной кислотой и, повидимому, еще лучше смесь хромовой и серной кислоты. В то время как марганцевокислый и двухромовокислый калий (но не натрий) в начале дают немного твердой четырехокиси осмия, хромовая смесь дает ее очень много.

Наилучшие результаты получаются, если серную и хромовую кислоту брать согласно уравнению: $2 CrO_3 + 3 H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3 H_2O + 3 O$ и в определенной концентрации: 50% или 75% серная кислота приливается к сернистому осмиию, а затем порциями 10% или 20% раствор трехокиси хрома. Эти концентрации являются оптимальными, причем получается значительное количество твердой четырехокиси, составляющей по крайней мере половину всего содержания осмия; кроме того, процесс окисления и перегонки протекает быстро, причем кислота вовсе не переходит в приемник.

VI метод. На основании всего высказанного, наилучшей является регенерация остатков, производимая следующим образом: остатки окисляют или обрабатывают по одному из описанных методов (I—IV), в зависимости от качества и степени загрязнения, полученный щелочной отгон нейтрализуют до слабой щелочной реакции, прибавляют соответствующее количество сернистого натрия и нагревают до 90° в течение 30 мин., затем прибавляют немного формалина²⁾, подкисляют со-

¹⁾ Ср. K. A. Hofmann. Chem. Zbl. II, 227. 1913; Ber. 45. 3829; Chem. Zbl. III, 281. 1913; Ber. 46. 1657.

²⁾ Особенно важно в присутствии окислительных групп, как NO_3 , ClO_3 , CrO_4 и т. п.

ляной кислотой, добавляют немного хлористого аммония и нагревают еще в течение 15 м. По остывании жидкость сливают, осадок промывают, отсасывают на воронке, сушат и взвешивают.

Сухой сернистый осмий, или скорее водную окись его, помещают в реторту с тубусом и притертой пробкой; на конец шейки реторты надет короткогорлый¹⁾ баллон с притертой пробкой, в случае нужды охлаждаемый ледяной водой. В данном случае емкость реторты составляла около 100—150 кб. см, а приемника — 10 кб. см, при навеске около 10 г сернистого осмия. Вместо теоретических количеств, рассчитанных на OsS_4 , взят некоторый избыток окисляющей смеси, напр., 5 г CrO_3 растворены в 25 кб. см воды и к этому раствору прибавлено 25 кб. см серной кислоты; горячую смесь сливают в реторту, помещенную на глицериновую баню (соответствующих размеров тигель из железной или медной жести), и быстро нагревают. Уже при температуре бани в 125—130° начинает перегоняться четырехокись осмия в виде густой светло-желтой жидкости, быстро застывающей в горле реторты, так что приходится подогревать горло горелкой, чтобы окись стекала в приемник. В таком твердом виде переходит около 60% всего количества осмия; лишь только температура начинает повышаться, меняют приемник и нагревают дальше: при температуре бани в 150—160° перегоняется раствор OsO_4 в количестве нескольких кб. см. Последний либо отсаливают селитрой и жидкость подвергают перегонке, либо сразу насыщают селитрой и отгоняют твердую четырехокись. Таким путем в течение 1—2 час. можно отогнать около 95% всего количества осмия. Оставшиеся пять процентов можно отогнать окончательно и нацело после прибавления воды и новой порции хромовой смеси.

Сырой твердый продукт сушат над фосфорным ангидридом, переводят затем в колбочку Вюрца, прибавляют свежего фосфорного ангидрида и на отводную трубку колбы насаживают такой же величины колбочку Вюрца, которую в случае необходимости охлаждают. Затем начинают перегонять четырехокись осмия из одной колбочки в другую. По окончании перегонки, приемник с OsO_4 делают теперь дестилляционной колбой, а бывшая дестилляционная, после чистки и сушки, ставится

1) Для более удобного подогревания горла реторты.

в качестве приемника; по прибавлении фосфорного ангидрида снова перегоняют и поступают таким образом дальше до тех пор, пока OsO_4 не освободится совершенно от воды, что видно по температуре кипения и по свойствам перегона. Конечный продукт является химически совершенно чистым.

Следует еще заметить, что горло колбочки Вюрца должно быть длиннее обычного, чтобы пары OsO_4 не приходили в соприкосновение с пробкой термометра; отводная трубка колбочки должна быть ближе к шарику колбочки и такой длины, чтобы конец ее пришелся в середину шарика колбочки-приемника.

Заключение.

Подводя общие итоги настоящему исследованию мы приходим к следующим выводам:

1. Малейшее изменение упругости пара растворителя в тройной системе OsO_4 — вода — соль вызывает сильное изменение упругости пара OsO_4 .

2. Осмий и его соединения легче и скорее всего окисляются такими методами, при которых выделяется элементарный кислород, тогда как различные окислы хлора, азота и др. действуют медленнее.

3. При одновременном окислении и перегонке осмия играют большую роль физические условия упругости пара и химические условия растворимости.

4. Металлический осмий и его сульфид ведут себя при окислении как органическое вещество, и легче всего окисляются методами и средствами, применяемыми в органической химии.

5. Четырехокись осмия в водном растворе при перегонке также походит на органическое вещество в том отношении, что она легко отсаливается и обезвоживается определенными минеральными солями и легко отгоняется водяным паром.

6. Изучены самые разнообразные методы регенерации осмивых остатков мокрым путем и выработан общий метод для этой цели. При этом установлено положение, что везде наиболее выгодным является применение натриевых солей.

Свойства Os и OsO_4 , отмеченные в пп. 4 и 5, являются тем более замечательными, что этот элемент находится в 8 группе, далеко от четвертой. Четырехокись осмия кроме того во многих отношениях напоминает фенол: растворимость и температура плавления их одинаковы, отношения упругостей пара и явления

отсаливания для обоих идентичны, оба являются слабыми кислотами (относительно OsO_4 ср. Л. Чугаева¹), легко растворяются в щелочах, летучи, ядовиты и т. п., электропроводность их весьма незначительна: для фенола²) $\mu = 0,14$ при объеме = 25 л, для четырехокиси осмия³) удельная проводимость = $1 \cdot 10^{-11}$ обр. омов, и т. д.

Исследование водных растворов четырехокиси осмия продолжается и распространяется на неводные, органические растворители, кроме того предпринято подробное физико-химическое изучение существующих здесь равновесий и упругостей пара в водных и неводных растворах и влияния различных катионов и анионов. В связи с п. 5 предпринято подробное сравнительное изучение электропроводности, концентрации водородных ионов и диссоциации для фенола и OsO_4 .

Считаю приятным долгом выразить свою сердечную благодарность моему брату, Морицу Христиановичу, за содействие в получении заграничной литературы и всем коллегам, взявшим на себя мои педагогические обязанности и тем содействовавшим мне в окончательной отделке настоящего исследования.

Ленинград.

Неорганическая Лаборатория Университета.

Платиновый Институт Академии Наук.

(Поступило в редакцию 20 марта 1927 г.).

¹⁾ Chem. Zbl. I. 81. 1919. C. r. 167. 162. (1918).

²⁾ R. Bader. Zeitschr f. phys. Chemie. 6. 289 (1890).

³⁾ H. Wartenberg. Chem. Zbl. I. 480. 1925. Lieb. Ann. 444. 97. (1925).