

соединениях оно настолько бросается в глаза, что эти вещества можно было бы принять за идентичные. В то время как отдельные члены этой группы ближе связаны друг с другом по-парно, все они объединены изоморфией, как общей связью, что особенно становится заметным в двойных хлористых солях общей формулы $Pmet. Cl_2 \cdots Met. Cl^1$), так как все эти соединения, составленные по указанной формуле, имеют одинаковую форму, образуя правильные октаэдры. Даже $RuCl_2 \cdots KCl^2$), который в последнее время я получил в большем масштабе, имеет эту же форму. Только родий является исключением, так как до сих пор для него не удалось получить хлорид, соответствующий указанной степени окисления. Точно так же и спутники главных металлов проявляют между собою некоторое взаимное сходство, так, например, родий и палладий оба растворимы в кислом сернокислом калии и легко могут образовать с аммиаком кристаллические хлоро-аммиакаты. Далее, рутений во многих отношениях настолько сходен с родием, что я вначалеставил его рядом с последним.

Для того, чтобы все здесь высказанное сделать более наглядным, я добавлю в заключение еще одну сравнительную таблицу (стр. 301) главных соединений платиновых металлов.

Спектры платиновых металлов³⁾.

B. Меггерс (W. F. Meggers).

Перевел с англ. С. З. Макаров.

С развитием техники химического разделения платиновых металлов применение спектрографа чрезвычайно полезно, о чем уже упоминалось в прежних работах. После получения в Американском Бюро Стандартов материалов, приближающихся к спектрографической чистоте, предполагалось сначала исследовать их спектры в области красных и ближайших инфра-красных лучей, где еще не было никаких данных об испускаемых платиновыми металлами спектрах. Для регистрации спектра, полученного широкой дифракционной решеткой, употреблялись специально чувствительные пластиинки.

1) $Pmet. Cl_4 \cdot 2Met. Cl$. (Примеч. переводчика).

2) $RuCl_4 \cdot 2KCl$. (Примеч. переводчика).

3) The Chemical News, v. 132, № 3429, p. 6, 1/I 1926 (Bureau of Standards, Washington, D. C., U. S. A.).

В общем, в желтой, оранжевой, красной и инфра-красной части спектра было измерено более ста новых линий. Сопоставление полученных данных с результатами прежних наблюдений установило неполноту существовавших шаблонов спектров, и новые данные позволили расширить их от самых длинных до самых коротких волн, включив, таким образом, почти весь интервал видимого спектра, и, следовательно, сделалось возможным произвести сравнение спектроскопической чистоты употребляемых при различных наблюдениях материалов. Крайние значения длин волн и число их для спектров платиновых металлов даны в следующей таблице:

Металл	Число линий	Крайние значения
Ru	1260	4498,16 — 8867,84 Å
Rh	572	4503,80 — 8615,23 Å
Pd	172	4497,66 — 9234,02 Å
Os	942	4500,74 — 8644,80 Å
Ir	605	4500,97 — 8426,11 Å
Pt	239	4498,75 — 8762,48 Å

Стандартом для измерения длин волн спектров платиновых металлов был спектр железа; каждое наблюдение представляет собою по большей части среднее из 2—10, и вероятная ошибка редко превосходит 0,01 Å. Большая часть линий, приписываемых прежними исследователями спектрам платиновых металлов, но не обнаруженных на новых спектrogramмах, оказалась результатом примесей в материалах, бывших недостаточно чистыми. Наоборот, сравнение новых измерений показало исключительную чистоту употреблявшихся для исследования материалов, так как даже наиболее интенсивные линии, характерные для какого-нибудь элемента, встречались редко в другом.

Еще несколько лет тому назад Бюро Стандартов начало обширное исследование и критическое изучение аналитического разделения, плавления и механической обработки чистых платиновых металлов и их сплавов, изучение специальных сплавов в отношении пригодности их для изготовления платиновой посуды и определение физических свойств как металлов, так

и сплавов. Для контроля процесса аффинажа металлов полезно применение спектрографа.

После преодоления значительных затруднений в отношении получения чистых металлов, сделалось возможным изучение и их физических свойств.

Спектры испускания Ru, Rh, Pd, Os, Ir и Pt в вольтовой дуге сделались предметами специального изучения в видимой и смежной инфра-красной частях спектра. Результаты наблюдений, подобно другим, были опубликованы отделом Спектроскопии Бюро Стандартов в серии работ, начавшихся 10 лет назад и касавшихся желтой, красной и инфра-красной частей спектра. Главной же целью этих работ было расширение данных спектроскопии для длинных волн и содействие полному описанию стандартных спектров химических элементов, чему особенно способствовало получение высокой чистоты платиновых металлов химиками этого Бюро.

Изучение длинных, превышающих 5500 \AA волн было закончено более года назад, но после составления таблиц обнаружилась в частях спектров, перекрывавших прежние наблюдения, необходимость новых измерений для более удовлетворительных сравнений результатов с результатами различных исследователей — до фиолетовой, а затем и ультра-фиолетовой частей. Вследствие такого расширения первоначального плана и возникающей отсрочки окончания работы, было решено опубликовать немедленно результаты измерений для волн больших 4500 \AA .

Исследований, позволивших произвести сравнение полученных значений волн спектров платиновых металлов, — только три. Первое — проф. Kayser¹⁾ в 1896 г., тщательно изучившего спектры в интервале ультра-фиолетовых и желтых лучей. Второе было сделано Eder'ом и Valenta²⁾, которые в 1910 г. расширили таблицы Kayser'a до оранжевых и красных лучей, но они регистрировали только наиболее яркие линии. Третье было произведено Exner'ом и Haschek'ом³⁾ в 1911 г., опубликовавшими свои обширные наблюдения в труде „Спектры элементов при нормальном давлении“. И у них данные не

1) Abh. Akad. Berlin. 1897. (Прим. ред.).

2) Wien. Ber. 119 (2a) 519. 1910. (Прим. ред.).

3) Exner und Harchek. Tabellen. 1911. (Прим. ред.).

полны, особенно для наиболее длинных волн в видимой части спектра¹⁾.

Во всех трех случаях, значения длин волн базировались на шкале Rowland'a, и до настоящего времени, за исключением этой работы, не было данных для спектров платиновых металлов, определенных относительно новой системы интернациональных стандартов, принятых с 1910 г.

Аппаратура и метод.

Для получения спектрограмм употреблялись две различно вогнутые дифракционные решетки с радиусом кривизны 640 см. Установка была описана подробнее в прежних работах.

При исследовании области красных лучей с длинами волн от 6000 Å применялась решетка Anderson'a с 7500 линиями на дюйм, или 10,4 Å на миллиметр, как дающая исключительно яркий спектр, столь желательный для получения хороших результатов в инфра-красной части спектра. Измерения для волн длиною 4500—6000 Å были выполнены с помощью спектрограмм, полученных с решеткой Rowland'a с 20.000 линиями на дюйм и дисперсией 3,75 Å на миллиметр. При исследовании длинных волн применение решетки Rowland'a менее выгодно, чем Anderson'a.

Все спектрограммы были получены на Schleussner'овских „ultra-rapid“ пластинках размером 40×6 см. Толщина пластинок в 1 мм позволяла их изгибать соответственно фокусной кривизне решетки и, таким образом, получать одинаково резкое изображение по всей поверхности пластинки.

Для волн 4500—6000 Å пластиинки окрашивались pinaver-dol'ом; для 5500—7500 Å употреблялся pinacynol, и dicyanin служил для 6500 Å до инфра-красных включительно. Экспозиция была в среднем 5 минут в синей, зеленой и желтой областях; 15—20 минут — в оранжевой и 1 час — в инфра-красной.

При увеличении экспозиции в инфра-красной области до 2 и более часов вероятно можно было бы получить еще целый

1) Кроме упомянутых, имеются еще данные для спектров излучения платиновых металлов: Kail. Wien. Ber. 123 (2a) 1267, 1914; Cloch. C. r. 172, 962, 1921 и Journ. phys. (6) 6, 154, 1925; Lang. Phil. Trans. (A) 224, 371, 1924. (Прим. ред.).

ряд линий, но значительный угар весьма ценных чистых металлов не будет оправдан увеличением числа данных.

Прежние наблюдатели спектров платиновых металлов по необходимости были принуждены для получения вольтовой дуги употреблять губчатый металл или их соли в угольных и медных электродах, за исключением разве только Pt и Pd. Так, Kayser, употреблявший соли Ru, Rh, Os и Ir в угольных электродах, открывал в последних Ca, Al, Na, Mn, Cr, Ni, Ti и т. д. Eder и Valenta, Exner и Haschek применяли тоже угольные электроды и всякий раз спектограммы исследовались ими на линии, отвечающие примесям в материалах электродов. Вообще применение угольных электродов для исследования спектров платиновых металлов в высшей степени не рационально, так как вследствие многочисленных примесей, обычно всегда находящихся даже в лучшем угле, чрезвычайно трудно, особенно с высокими точками кипения металлов, подавить комплекс спектров составляющих угля.

В настоящем исследовании слитки чистой Pt и Pd употреблялись для получения дуги как электроды. Остальные металлы были в виде губки. Сначала были сделаны попытки применения ачесоновского графита, как наиболее чистого, чем продажный уголь, но спектры углерода и его примесей сильно маскировали исследуемый спектр, поэтому этот метод был совершенно отброшен и все измерения были сделаны с электродами из меди и серебра. Особенно пригодны эти металлы для исследования длинных волн спектра, так как они содержат сравнительно немного линий и характерные цвета дуг указывают непосредственно на принадлежность спектра к испытываемому образцу или материалу электродов. Горящая дуга, как Cu, так и Ag,—отчетливо зеленого цвета, заключающая в случае Cu, главным образом, три глубоких зеленых линии (5105,58, 513,326, 5218,20 Å) и две желто-зеленых (5700,25, 5782,16 Å); между тем как при Ag цвет сообщается двумя интенсивными зелеными линиями (5209,08, 5465,49 Å). Элементы, спектр которых характеризуется большим числом линий, не отличающихся друг от друга интенсивностью, обычно дают голубовато-белый цвет горящей дуги. Так—в случае, например, Ru, Rh, Os и Ir. Когда эти металлы хорошо горят на медных или серебряных электродах, они меняют цвет дуги из зеленого на белый и, таким образом, возможно фотографировать их

спектры с почти полным подавлением всех, исключая наиболее широких, линий материалов электродов.

Для зажигания дуги применялся постоянный ток 5—6 амп. с потенциалом в 240 вольт.

Записи изменения веса электродов и времени экспозиции для Pd и Pt показали, что эти металлы улетучиваются в дуге со скоростью 1 г в час.

Чрезвычайные трудности химического разделения металлов платиновой группы делают одинаково ненадежными данные исследователей, описывавших спектры с большей или меньшей полнотой. Вследствие употребления прежде недостаточно чистых металлов приходилось сопоставлять значения длин волн и относительную интенсивность всех линий в спектrogramмах, чтобы определить принадлежность тех или иных линий к примесям или к исследуемому металлу. Если даже исследование производилось с большим терпением и редкой точностью, все же и тогда были возможны возражения, особенно в характере действия целого комплекса спектров платиновых металлов, и, быть может, этим в значительной степени и объясняется неудовлетворительность описаний их спектров. Kayser сообщает, что он вместе с Runge начал обширные исследования этих спектров еще в 1894 году, но вследствие загрязненности применявшихся металлов все их спектrogramмы были отброшены. Наблюдения были повторены Kayser'ом в 1896 г. с материалами сравнительно высокой чистоты, приготовленными Bettendorf'ом для определения атомных весов. Но и эти металлы были спектрографически нечисты, и Kayser допускает, например, что в группе из его списка Ir линий, в значительной степени совпадающих с яркими линиями Ru, некоторые линии Ir могут быть смешены. Eder и Valenta не упоминают об источнике их материалов, но трудно предположить, чтобы их металлы были более чисты, чем у Kayser'a. Так, они подозревали свой Ir в содержании Ru; наблюдения установили, что линии Rh исключали из их измерений спектр Ru. Платиновые металлы, употреблявшиеся Exner'ом и Haschek'ом, были приготовлены Heraus'ом. В обоих случаях их спектры показали от 3 до 12 примесей, линии которых было необходимо вычитать из соответствующих таблиц спектров.

В настоящем исследовании все примеси, могущие быть в платиновых металлах и материалах электродов, были

учтены и сопоставлены с полученными результатами. Трудности сильно возрастили при желании получения отчетливого действия примесей; очевидно, последнее было ничтожно мало. Чистота употреблявшихся в этой работе платиновых металлов лучше всего доказывается приводимыми таблицами¹⁾ значений для волн. В таблицах исключены линии, соответствующие Cu и Ag электродов, а также неизбежные при всех спектрах, получаемых на открытом воздухе, линии атмосферы; приводятся все остальные, измеренные на спектрограммах. Сопоставление этих таблиц показывает, что даже наиболее яркие линии спектра какого-нибудь металла почти полностью отсутствуют во всех других. Для большей уверенности, совпадающие значения длин волн и некоторые линии, могущие быть закрытыми более яркими, отмечены. Но возможно, что большая часть совпадений чисто случайна и их нельзя толковать как смешанные спектры.

Спектры.

Спектрограммы измерялись на большой машине, наименьшая шкала делений которой была 0,001 мм, соответствующая $\approx 0,0104 \text{ \AA}$ на фотографии, произведенной с решеткой Anderson'a, и $0,0038 \text{ \AA}$ на пластинке, экспонированной с решеткой Rowland'a. Все измерения волн базировались на принятых значениях интернациональных стандартов в спектрах второго и третьего порядка железа. Всякое значение длины волны, даваемое в таблицах, большею частью среднее 2—10 определений. Основные линии между 4500 — 7000 \AA , интенсивностью большей, чем 9 или 10, сопровождались размытыми дополнительными линиями-спутниками (с Rowland'овской решеткой); дополнительные значения для длин волн главных линий были получены из измерения их спутников.

В большинстве случаев вероятная ошибка для линий с интенсивностью 2 или более редко превышает $0,01 \text{ \AA}$. Okolo 5% линий с интенсивностью = 1 и 50%, обозначенных „0“ наблюдались по одному разу; погрешность в этом случае немного больше. Обыкновенно считают, что наиболее неудовлетворительным свойством спектра является оценка относительной

1) Таблицы Меггерса опубликованы в Bull. Bureau of Standards, Washington. 20, 19 (1925). Их данные относительно главных спектральных линий платиновых металлов вошли в таблицы Landolt-Bernstein. 5 Aufl. I Engänzungsband. 1927. Стр. 350, 356, 357, 358 и 359. (Прим. ред.).

интенсивности различных линий. Кажется, что не существует сравнительно простого метода, на который можно вполне положиться, для измерения энергии каждой линии испускания, и в обычновенной практике в прошлом полстолетии приписывались, поэтому, линиям такие значения, которые являлись совершенно произвольными в градации их интенсивности. Большею частью исследователи приписывали значения 1 наиболее слабым и 10 наиболее ярким. Эта шкала обычно применяется в лаборатории. Подобной оценки яркости придерживались Eder и Valenta и Kayser, при чем последний для наиболее слабых линий принимал значение = 0. Exner и Haschek употребляли более широкую шкалу интенсивности, по которой наиболее яркие линии выражались в десятках и сотнях единиц.

Структура значительного числа сложных спектров в недавнее время нашла объяснение при открытии связанных серий линий, и интенсивность линий в каждой из серий подчиняется определенному закону. Это открытие подчеркивает важность правильности оценки относительной интенсивности линий и указывает, что действительная шкала в большинстве спектров должна быть шире, чем от 1 до 10.

В настоящем описании спектров платиновых металлов была сделана попытка применения новой шкалы интенсивности, сводящаяся к следующему: линии, которые легко измерялись под микроскопом, были приняты с интенсивностью = 1; если с решеткой Rowland'a не получалось узкой линии, то изменилась интенсивность дополнительной линии; при интенсивности последней = 1, интенсивность главной принималась = 10. Линии с интенсивностью = 0 очень трудно фиксировались; спутники линий с интенсивностью 8 или 9 были отнесены к этому классу. Относительные значения, приписываемые всем другим линиям, явились результатом интерполирования принятых значений яркости, при чем оценка значений наиболее сильных линий была основана на принятой интенсивности дополнительных линий. Так, например, если число 5 приписывается дополнительной, то интенсивность главной линии обозначалась = 50. Кажется, что этот метод может иметь значительную ценность при определении качественного различия, если он будет основан на определении действительного отношения между энергией главных линий и дополнительных.