

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ОБ ОСМИСТОМ ПРИДИИ¹

Статья I

I

Элементы платиновой группы входят в состав сравнительно небольшого числа минералов.² Наиболее распространенный из них самородная платина, подразделяющаяся по своим свойствам и составу на несколько видов. К ней близко примыкает самородный иридий, который, правда, встречается очень редко. Вторым по распространенности является осмистый иридий. Еще более редки — палладистое золото (порпечит) и родистое золото (родит).

Все перечисленные металлы относятся к сплавам и не содержат неметаллических элементов. В виде соединений с металлоидами платиновые металлы крайне редки и встречаются в виде сперрилита (мышьяковистая платина), лаурита (сернистый рутений или сернистый рутений и осмий), стибно-палладинита (Pd_3Sb) и купёрита ($\text{Pt}[\text{AsSb}]_2$).³ Наконец, металлы платиновой группы в чрезвычайно рассеянном состоянии находятся в сернистых медных, никелевых, цинковых рудах, а также в траппах весьма распространенных в Сибири, но форма нахождения их там пока неизвестна.

Осмистый иридий был открыт в Южной Америке вместе с самородной платиной в XVII в. Затем (в 1819 г.) месторождения этого минерала были обнаружены на Урале и позднее в других странах. Ныне известные месторождения осмистого иридия в Южной Америке: в Бразилии и Колумбии, на Урале: в Невьянском районе, районе Свердловска, в Сысерт-

¹ Доложено в соединенном заседании Инст. по изуч. плат. и пр. благород. мет. и Инст. физико-химич. анализа 27 мая 1929 г.

² В. И. Вернадский. Опыт описательной минералогии, т. I, вып. 2, 1902; Н. К. Висоцкий. Платина и районы ее добычи. Ч. II. Изд. КЕПС Акад. Наук СССР, II., 1923.

³ Persy Wagner. The Platinum deposits and Mines of South Africa. 1929.

ском и Миасском районах, в Сибири: в районе р. Вилюй и в Забайкальи, в Японии (месторожд. в Хокадо), на о. Тасмания, на о. Борнео, в Трансваале и др.

Впервые его подверг научному изучению Теннант¹ (1803), открывший при этом оба главные составляющие этого минерала элемента — осмий и иридий, тогда еще неизвестные.

В последующие годы образцы осмистого иридия из Южной Америки, с Урала и других стран подвергались исследованию Вокеленом,² Брейтхауптом,³ Озанном,⁴ Энгельгардтом,⁵ Варвинским,⁶ Любарским,⁷ Велером⁸ и др. Однако вследствие отсутствия разработанной методики химического анализа большинство исследователей ограничивалось внешним описанием, иногда измерением удельного веса и некоторыми качественными химическими реакциями.

Впервые тщательному количественному химическому исследованию осмистый иридий подвергли Розе⁹ и Берцелиус.¹⁰

Берцелиус основательно разработал аналитическую методику разделения и определения металлов платиновой группы и произвел первый анализ осмистого иридия (см. анализ IX в табл. I).

Берцелиус приписывал светлым зернам осмистого иридия из Н. Тагильского района, содержащим приблизительно равное количество осмия и иридия, формулу OsIr и считал их за определенное химическое соединение. Точно так же свинцово-серые образчики, более богатые осмием, трактовались им как соединения состава IrOs_2 и IrOs_4 .

В полном согласии с Берцелиусом, Розе различает две разновидности осмистого иридия: светлую и свинцово-серую. Первая — кристаллы из Невьянска в виде зерен и кристаллов-гексагональных додекаэдров, лежащих на шестигранные пластинки параллельно основанию. Твердость кварца, уд. вес 19.386, 19.471. Вторая — из Н. Тагила той же формы, как и предыдущий, с теми же углами между кристаллическими гранями, уд. вес 21.118, более богата осмием. Как Розе, так и Берцелиус полагают, что одинаковая форма кристаллизации осмистого иридия различного состава есть следствие изоморфизма составляющих его металлов, осмия и иридия.

¹ S. Tennant. Phil. Trans. London, 94, 1804.

² L. N. Vauquelin. Ann. d. Chim., 89, 1814, 150.

³ A. Breithaupt. Ann. d. Phys. (Pogg.), 8, 1826, 500; Горный журнал, август, 1897; Journ. f. Chem. (Schweiger's), 52, 1828, 165.

⁴ G. Osann. Ann. d. Phys. (Pogg.), 8, 1826, 505.

⁵ M. Engelhardt. Mog. f. Pharm., 24, 1828, 93.

⁶ И. Варвинский. Новый магазин естественной истории, изд. Двигубским, 12, М., 1822; Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 5, 1927, 201.

⁷ В. Любарский. Отеч. записки, 42 1823, 20.

⁸ F. Wöhler. Ann. d. Chim. phys., 54, 1833, 317.

⁹ Rose. Ann. d. Phys. (Pogg.), 29, 1833, 452.

¹⁰ Berzelius. Ann. d. Phys. (Pogg.), 32, 1834, 232.

В своих позднейших работах¹ Розе развил эту мысль и утверждал, что иридий, кристаллизующийся с платиной в кубической форме, а с осмием в гексагональной, — диморфен.

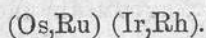
Розе, подробно описал форму кристаллов осмистого иридия и дал величины углов пересечения граней. По химическому составу он подводил осмистый иридий под три формулы, где на 2 атома иридия приходится 1, 3 и 4 атома осмия. Все три соединения имеют одну и ту же кристаллическую форму.

Следует упомянуть работу Германа,² описавшего две новые разновидности осмистого иридия: осмит и ирит. Осмит — темные, мягкие и, вследствие мягкости, окатанные зерна богатые осмием. Ирит — черного цвета, состоит из осмия, иридия, хрома и железа, уд. вес 6.056. Для ирита Герман дал формулу $\text{OsIr} + \text{Fe}_4\text{-Cr}_3$ (по Берцелиусу). Впоследствии существование этого минерала подвергалось сомнению: он повидимому представляет смесь осмистого иридия и хромистого железняка. Точного анализа и описания осмита и ирита до сих пор никем не произведено.

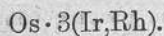
В 1844 г. напечатана классическая работа Карла Клауса „Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения“,³ содержащая подробное описание работы по изучению состава остатков платины, в том числе „нерастворимых остатков“, состоящих в значительной части из осмистого иридия. Клаусом подробно разработан метод анализа нерастворимых остатков и приведены результаты анализов. В числе составных частей впервые назван рутений, открытый К. Клаусом. В табл. 1 анализ К. Клауса проведен под № X.

В 1859 г. Сен-Клер-Девиль и Дебре в своей большой монографии платиновых металлов⁴ описали осмистый иридий различных месторождений, аналитическую методику и результаты анализов (см. анализы I—VIII, XI и XII в табл. 1).

Сен-Клер-Девиль и Дебре обратили внимание, что образчики II, VII и VIII, состоящие из блестящих широких пластинок, богаты содержанием рутения и осмия; предполагая, что последние изоморфны, приписывают веществу формулу:



Для образчиков зернистого осмистого (V и VI) иридия, не содержащих рутения, а богатых иридием, результаты анализов приблизительно соответствуют формуле:



¹ G. Rose. Ann. d. Phys. (Pogg.), 54, 1841, 537; Lib. Ann., 76, 1850, 245; Journ. f. prakt. Chem., 49, 1850, 163.

² R. Hermann. Bull. Soc. Nat. d. Moskou, 9, 1836, 215; Ann. d. Phys. (Pogg.), 37, 1836, 407; Journ. f. prakt. Chem., 23, 1844, 273.

³ Записки Казанского унив., 1844, переиздано в 1927 г. в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 5, 226—304.

⁴ Ann. d. Mines, XVI, 1859; Ann. d. Chim., 56, 1860.

Таблица 1*

	Ir	Rd	Pt	Ru	Os	Cu	Fe	Сумма	Плотность
I	10.40	12.30	0.10	—	17.20	—	—	100	—
II	57.80	0.63	—	6.37	35.10	0.06	0.10	100.06	—
III	53.50	2.60	—	0.50	43.40	—	—	100	—
IV	77.20	0.50	1.10	0.20	21.00	Следы	—	100	—
V	70.36	4.72	0.41	—	23.01	0.21	1.29	100	20.5
VI	64.50	7.70	2.80	—	22.90	0.90	1.40	100	18.8
VII	43.94	1.65	0.14	4.68	45.85	0.11	0.63	100	20.4
VIII	43.28	5.73	0.62	8.49	40.11	0.78	0.99	100	18.9
IX	46.77	3.15	—	—	49.34	—	0.74	100	—
X	55.24	1.51	10.08	5.85	25.74	Следы	Следы	9.42	—
XI	58.27	2.64	0.15	—	38.94	—	—	100	—
XII	58.13	3.04	—	5.22	33.46	0.15	—	100	—

Анализы: Колумбия I—II. Deville et Debray. Ann. d. Chim. phys., 56, 1859, 481; Am. Journ. Sc., 29, 1860, 373.

Калифорния III. Deville et Debray. Там же.

Урал IV—VIII. Deville et Debray. Там же.

Екатеринбург IX. Berzelius. Pogg. Ann., 32, 1834, 236.

Нижн. Тагил X. К. Клаус. Зап. Казанск. унив., 1844; Lieb. Jahresber., 1855, 906.

Борнео XI. Deville et Debray. Там же.

Австралия XII. То же.

О форме нахождения рутения в осмистом иридии Сен-Клер-Девиль и Дебре выражали свое мнение в том смысле, что рутений находится в виде лаурита, который с осмистым иридием дает сростки и включения.

Внешний вид осмистого иридия Сен-Клер-Девиль и Дебре описывают следующим образом.

„Осмистый иридий, как уже в свое время указывал Берцелиус не есть однородное вещество; колебания в составе разных образцов не позволяют считать его за определенный минералогический вид.

Рассортировывая механически образчики осмистого иридия различных месторождений, можно найти в них очень разнообразные вещества, которые можно классифицировать следующим образом.

1) Тонкие блестящие чешуйки, среди которых оказываются, хотя в редких случаях, кристаллы с правильными гексагональными призматическими гранями и пина-

* Таблица взята из Hintze. Handbuch für Mineralogie, B. I, 1904, 196.

кондачными поверхностями. Из числа рассмотренных нами образцов осмистого иридия, главным образом уральских, лишь один содержал такие кристаллы; этот образец находится в данное время в коллекции Горной школы; из-за слабой отражательной способности поверхностей кристаллов не удалось определить их индексов.

2) Круглые и компактные зерна, иногда сплюснутые с одного бока; эту разновидность легко можно спутать с предыдущей; вследствие этого трудно рассортировать полностью эти две разновидности.

3) Зерна с пустотами внутри, заполненные иногда хромистым железняком, который отделяется с трудом. Можно думать, что осмистый иридий был раньше в смеси с платиновой рудой, но последняя была затем удалена царской водкой, при чем осмистый иридий остался без изменения; вследствие этого и произошло разрыхление зерен. Эта разновидность часто встречается в уральской руде.

4) Очень тонкие пластинки, которые, будучи суспензированы в воде, напоминают пластинки графита. Эта разновидность осмистого иридия наиболее легко поддается обжигу, и, согласно наблюдений Шапюи и нашим, она наиболее подходяща для приготовления осмиевой кислоты и окиси рутения обжигом по методу Фреми. Как-раз эту разновидность и анализировал Берцелиус, когда он выжиганием осмия определял потерю в весе под влиянием нагревания на воздухе.

Мы все же не склонны считать, что эти разновидности осмистого иридия в такой же степени отличаются друг от друга по существу, в какой они отличаются по внешнему виду.

Что касается, например, последней разновидности, ясно, что легкость, с какой она окисляется, является следствием рыхлости вещества, каковая подчас наблюдается в значительной степени.

Таким образом Сен-Клер-Девиль должен был признать, что резкой границы между отдельными видами осмистого иридия провести не представляется возможным.

Из последующих работ по осмистому иридию необходимо отметить ряд работ относящихся к усовершенствованию методики производства анализов. Нужно упомянуть работы Лейдье и Кеннессен¹ и Аналитической комиссии Платинового института.² Первая работа основана на исследованиях Лейдье и Кеннессен³ изучавших действие перекиси натрия на металлы, платиновой группы. Особенность метода анализа осмистого иридия названных авторов та, что измельченная навеска сплавляется с перекисью натрия при температуре вишневокрасного каления и затем, из водной вытяжки сплава, в которую переходит осмий и рутений, отгоняются эти два металла в струе хлора в виде четырехокисей. Дальнейшее разделение осмия и рутения производится вторичной перегонкой четырехокси осмия из соляно-кислого раствора.

Этот метод является наилучшим из всех предложенных и был принят мною в основу метода, применявшегося мной при анализе образцов осмистого иридия.

¹ E. Leidié et L. Quennessen. Bull., 29, 1903, 801.

² Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 355.

³ E. Leidié et L. Quennessen. Bull., 27, 1902, 162, перев. в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 388.

Метод анализа, разработанный Аналитической комиссией, предназначен для технических целей и не дает возможности определить неблагородные металлы. Поэтому, при всех его положительных качествах, он не был мной применяем.

Химических анализов осмистого иридия различных месторождений после Сен-Клер-Девилья и Дебре почти не опубликовывалось. Следует упомянуть работу Черника,¹ анализировавшего осмистый иридий с о. Борнео. К сожалению Черник не упоминает в своей статье о том, каким методом он пользовался для работы. В табл. 2 сведены данные Черника.

Таблица 2

Анализы осмистого иридия о. Борнео (Черник)

	Уд. вес	Ir	Os	Pt	Rh	Ru	Au	Fe	Cu	S
1	19.02	61.5	30.3	3.1	3.3	Следы	—	0.45	0.51	—
2	20.22	57.4	37.8	1.9	1.0	0.25	—	0.28	0.08	—
3	18.96	52.8	34.8	0.1	4.6	6.2	—	0.02	0.03	0.05
4	20.98	69.95	17.25	0.05	11.25	—	—	Следы	Следы	—
5	21.16	17.0	67.9	0.2	4.5	8.9	—	0.03	0.03	—
6*	—	58.1	38.5	0.3	1.4	0.4	0.01	0.07	0.05	Следы

* Суммарный анализ.

Наконец в последние годы, когда были открыты месторождения платины и ее спутников в Трансваале, опубликовано несколько анализов осмистого иридия из Южно-африканских колоний. Приводим два анализа из книги Перси Вагнера.²

	Район Areas	Modderfontein
Ir	35.78	28.12
Os	39.71	32.72
Pt	6.12	11.44
Ru	9.60	15.12
Rh	.16	0.46
Fe	0.39	0.27
Cu	—	—

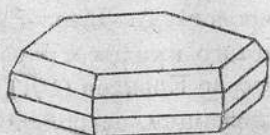
Среди работ по изучению осмистого иридия особое место занимает работа П. В. Еремеева,³ который подробно описал кристаллы уральского

¹ Черник. Труды Геологич. музея им. Петра Великого. Академия Наук, VI, СПб., 1912, вып. 3, стр. 77.

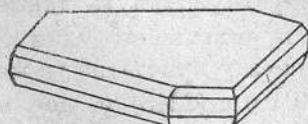
² Percy Wagner. The Platinum depositis and Mines of South Africa. 1929, гл. II.

³ П. Еремеев. Кристаллы уральского осмистого иридия и иридистого осмия. Горный журнал, 1, 1868, 245.

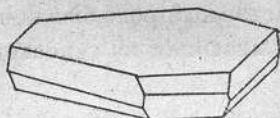
осмистого иридия, сделал измерения углов кристаллических граней. В руках этого исследователя имелись кристаллы различного вида: как темные (сысертскит), так и светлые (невьянскит). Все они по П. Еремееву относятся к одному и тому же виду. „Эмпирические признаки и простое испытание перед паяльной трубкой, говорит он, заставляет допустить полный переход между самым светлым осмистым иридием (невьянскитом) и темным иридийским осмием (сысертскитом)“.



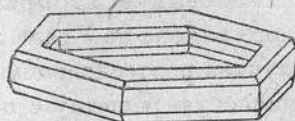
Фиг. 1.



Фиг. 2.



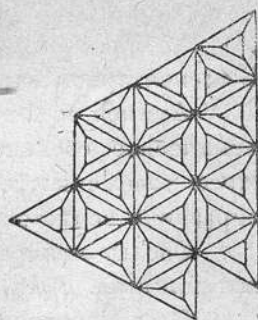
Фиг. 3.



Фиг. 4.

В доказательство вышеприведенного положения П. Еремеев приводит одинаковость кристаллических форм и даже ребровых углов, а также постепенные переходы в цвете и общем облике кристаллов.

По П. Еремееву кристаллы осмистого иридия, а равно и иридийского осмия представляют шестигранные таблички кристаллического строения (фиг. 1), т. е. шестигранные поверхности ограничиваются в боковых частях кристаллов плоскостями шестигранной призмы ($10\bar{1}0$) и плоскостями шестигранной пирамиды, косвенно притупляющими ребра между ($10\bar{1}0$) и (0001). Углы наклона плоскостей пирамиды к плоскости базопинаконда оказались равными $118^{\circ}20'$, без различия для осмистого иридия и иридийского осмия. По большей части кристаллы сохраняют полногранную форму, но изредка можно встретить кристаллы, где фигуры правильных шестиугольников, образующих базопинаконды, изменяются в равноугольные шестиугольники и, наконец, постепенно приближаются к форме правильных треугольников (фиг. 2). Были найдены неполногранные формы, где грани пирамиды присутствовали лишь в половинном числе (фиг. 3).



Фиг. 5.

Кроме того П. Еремеев описывает кристаллы несколько необычного вида (фиг. 4), имеющие углубления и даже отверстия, так что от кристаллической грани остается один обод. Присутствие таких отверстий и углу-

блений П. Еремеев объясняет быстротой и, потому, несовершенством кристаллизации минералов. П. Еремеев описывает также сетчатые поверхности некоторых кристаллов: при рассматривании простым глазом поверхность некоторых кристалликов покрыта как бы сеткой; под микроскопом сетка кажется состоящей из отдельных притупленных равносторонних треугольников (фиг. 5). В этом отношении осмистый иридий совершенно одинаков с сетчато-образованными кристаллами некоторых экземпляров корунда и железного блеска.

Следует упомянуть также работу минеролога А. Лазоль,¹ исследовавшего и описавшего один образчик осмистого иридия с Урала. Этот автор нашел у кристалла те же плоскости, что и Еремеев ($10\bar{1}1$), ($\bar{1}011$), (0001), ($10\bar{1}0$) и (2243) и еще новые, принадлежащие острой пирамиде, определить которые он не мог.

Исследования осмистого иридия рентгенографическим методом сделано Г. Аминовым и Г. Фрагмен.² Ими был взят кристалл из Нижне-Тагильского района на Урале, химический состав которого был неизвестен. Была получена рентгенограмма по Лауэ, указывающая на гексагональную кристаллическую решетку с параметрами:

$$a = 2.90 \text{ \AA}$$

$$c = 4.60 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 1.59$$

Положения атомов таковы:

$$\text{Базис: } \left\{ \begin{array}{l} \text{Ir} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 2 & 1 & 1 \\ 3 & 3 & 2 \end{pmatrix} \\ \text{Os} \end{array} \right.$$

В элементарном параллелепипеде содержится одна молекула.

Аминов и Фрагмен заранее приняли на веру, что у них имелось химическое соединение OsIr и не пытались проверить правильность этого положения; потому их выводы нельзя распространять на другие образчики осмистого иридия.

Сводку минералогических данных и классификацию осмистого иридия дал акад. В. И. Вернадский.³

В. И. Вернадский в основу классификации кладет химический состав и по преобладанию той или другой главной составной части — осмия или иридия, делит осмистый иридий на два главных вида „сысертскит“ и „невьянскит“. А затем, по признаку преобладания той или иной из второстепенных составных частей он делит каждый вид на несколько

¹ A. von Lasault. Zeitschr. f. Kryst., 8, 1884, 303.

² G. Aminow und G. Phragmen. Zeitschr. f. Kryst., 56, 1921, 510.

³ В. И. Вернадский. Опыт описательной минералогии, вып. I.

разновидностей: „платиновый невьянскит“, „родиевый невьянскит“ и т. п. (см. табл. 4).

О природе осмистого иридия и о характере связи его составных частей В. И. Вернадский никакого мнения не высказывает.

Наконец, нужно еще упомянуть о применении осмистого иридия. Он применяется прямо в том виде, как добывается для кончиков „вечных“ перьев и для различного рода точных инструментов, где требуется длительная работа без заметного истирания, большая твердость и неокисляемость. Для этих целей идут только крупные кристаллики подходящей формы. Количество потребляемого на это осмистого иридия вероятно около 400 унц. в год.¹ Остальной (осмистый иридий, добываемый в количестве приблизительно 14 000 унц. в год) идет для переработки его на осмий, иридий и другие металлы. Обзор добычи, применения и торговли осмистым иридием можно найти в статьях П. О. Леннон.²

Кроме естественного осмистого иридия применяется искусственный сплав вполне заменяющий минеральный в „вечных перьях“ и инструментах. Его состав:

Осмия	83.0%
Иридия	12.0 „
Рутения	2.0 „
Платины	3.0 „

Итак о природе осмистого иридия в литературе не имеется одного определенного мнения. По Берцелиусу, Розе и Сен-Клер Девилю — это различного состава химические соединения, которых имеется три или четыре.

Противоположного мнения держался П. Еремеев, который полагал, что, несмотря на различие химического состава, мы имеем один индивид с непрерывно меняющимися свойствами.

Оба эти мнения были высказаны тогда, когда учение о сплавах было еще в зачаточном состоянии и понятие „твердого раствора“ еще не было введено в науку.

Настоящее исследование предпринято мной с целью выяснения вопроса о природе естественных сплавов осмистого иридия: являются ли они химическими соединениями осмия с иридием или они представляют вещества переменного состава „твердые растворы“ с непрерывно меняющимися свойствами. Это, последнее, предположение мне с самого начала казалось более вероятным, тем более, что эту мысль не раз высказывал в беседе со мной и акад. Н. О. Курнаков, всегда интересовавшийся моей работой.

¹ The Mining Journ., 31, Dec. 1927.

² P. Lennon. The Mining-Magazine, 6, 1927; Engin. and Mining Journ. Press., 7, 1927; The Mining Journ., 14 Sept., 1929.

II

Аналитическая методика применявшаяся мной имела основой метод Лейдье и Кеннессена.¹

Навеска осмистого иридия около 2 г сплавлялась с 15—20 г чистого цинка под шлаком² в открытом тигле в электрической тигельной печи или на небольшом пламени газовой горелки. Сплавление продолжалось часа 2—3. После остывания тигель со сплавом погружался в разбавленную соляную кислоту для растворения избытка цинка и нерастворившийся сплав отфильтровывался. В фильтрате определялось железо. После просушивания при температуре не выше 60°, сплав смешивался с двукратным количеством перекиси натрия в никкелевом или серебряном тигле и нагревался в течение получаса на умеренном пламени газовой горелки до температуры вишневокрасного каления. Густая сиропообразная масса в нем перемешивалась раза 2—3 никкелевым шпателем. После охлаждения масса из тигля выщелачивалась водой и переносилась в перегонный прибор Ледебур-Карпова.³ Туда же приливался раствор крепкой щелочи. В прибор пропускался ток хлора до насыщения им щелочной жидкости, после чего температура колбы медленно поднималась до 85—90°; ток хлора при этом не прекращался. Вместе с хлором перегонялось значительное количество рутения; разбавленная соляная кислота в приемнике делалась бурой. Когда дальнейшее побурение жидкости в приемнике прекращалось, температура поднималась выше, до кипения; осмий быстро улетучиваясь, переходил в приемник. Когда перегонка закончена (контрольная проба — несколько капель из холодильника принимается в пробирку с тиомочевинной), осмий более не летит. Прибавляют в перегонную колбу маленькими порциями соляную кислоту, не прекращая между прибавлениями пропускать хлор и поддерживая температуру около 90°. Когда черный цвет перегонной колбы станет переходить в бурый (от растворения осадка), то ток хлора прекращают и отгонка осмия и рутения закончена. Жидкость в приемнике содержит осмий и рутений, в перегонной колбе — все остальные составные части осмистого иридия. Второй раствор выливался в фарфоровую чашку, туда прибавлялась еще соляная кислота и раствор выпаривался до густоты сиропа. Затем в чашку приливалась вода и нерастворимый осадок отфильтровывался. Он состоял из кремнекислоты и неразложившегося осмистого иридия: его прокаливали в платиновом тигле, удаляли кремнезем плавиковой кислотой и взвешивали неразложившийся остаток осмистого иридия, который обычно не превышал 5% навески и его вес вычитался из навески. Раствор, содержащий иридий, платину, родий, золото и пр. нагревался и к нему прибавлялся

¹ Bull., 29, 1903, 801.

² 1 часть LiCl + 2 части NaCl.

³ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 357. В приборе, которым я пользовался склянка Дрекслея была заменена склянкой Тищенко.

понемногу нитрит натрия. После каждой порции нитрита выпадало небольшое количество соды для нейтрализации образующейся кислоты (но не до щелочной реакции). Когда раствор становился соломенножелтым, к нему прибавлялся избыток соды; все неблагородные металлы выпадали в виде гидратов окисей, золото в виде металла, а все платиновые металлы оставались в растворе. Осадок отфильтровывался, промывался и анализировался обычными методами на железо, хром, золото и т. д.

К раствору прибавлялась соляная кислота, но так чтобы реакция была слабо кислой и приливался раствор сернистого натрия: мгновенно появлялся черный осадок всех металлов, кроме иридия. Теперь, раствор с осадком кипятили и осадок отфильтровывали. Раствор кипятили часа два с соляной кислотой, выпаривали, соли растворяли в воде и иридий высаживали в виде хлороиридата аммония нашатырем. Не осадившийся нашатырем — доосаждался цинком и магнием. Сернистые металлы прокаливались в водороде, сплавлялись с серебром (10-кратное количество) под бурой и сплав растворялся в азотной кислоте. Серебро и платина (и палладий) при этом переходили в раствор. Серебро высаживали соляной кислотой; из фильтрата от хлористого серебра, после выпаривания, выделялась платина хлористым аммонием.

Иридий и родий разделялись по методу Карпова¹ сплавлением с висмутом или по Джилкристу² сплавлением со свинцом.

В некоторых случаях анализ сернистых металлов производился иначе, сернистый осадок растворялся в царской водке, азотная кислота удалялась выпариванием, образовавшаяся при растворении серная кислота удалялась хлористым барием. Из раствора после его окисления хлором выделялась платина и иридий хлористым аммонием, родий — цинком. Однако этот метод неудобен тем, что вместе с сернокислым барием осаждается соединение бария с иридием и серной кислотой, нерастворимое в кислотах, в воде и царской водке. Из него иридий приходится выделять, сплавляя осадок с содой.

Раствор, содержащий осмий и рутений переливался снова в перегонную колбу; в приемник наливается раствор щелочи. Перегонка осмия ведется простым кипячением, без хлора, до тех пор, пока в колбе остается совсем мало жидкости. Осмий из щелочного раствора осаждается сернистым натрием.³

Рутений оставшийся в перегонной колбе в виде раствора треххлористого рутения переносился во взвешенный фарфоровый тигель, высушивался и прокаливался в водороде. Металлический рутений взвешивался.

Сера, в тех случаях, когда она определялась, осаждалась в форме сернокислого бария из раствора перед прибавлением нитрита.

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 6, 1928, 98.

² R. Gilchrist. Journ. Amer. Chem. Soc., 45, 1923, 2320.

³ Э. Х. Фрицман. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 6, 1928, 116.

Выделение рутения из раствора производилось иногда цинком или кипячением с окисью ртути (по Б. Г. Карпову).

Последний способ хорош и дает те же результаты, что прямое восстановление. Восстановление цинком нельзя рекомендовать, так как осевший рутений всегда бывает загрязнен цинком, от которого избавиться довольно трудно.

Колориметрическое определение¹ рутения возможно производить до разделения осмия и рутения. В кислом растворе осмий дает бесцветные соединения, в то время как рутений дает густо окрашенную H_2RuCl_5 и K_2RuCl_5 .

Определения производились так: готовился стандартный раствор K_2RuCl_5 , растворением в подкисленной HCl воде навески этой соли. При этом обращалось внимание на отсутствие восстанавливающих органических веществ, могущих изменить цвет раствора, благодаря образованию стойких коллоидальных мутей.

Испытуемый раствор, к которому прибавлялось немного хлористого калия, доводился в мерной колбе до определенного объема. Затем бралась пипеткой определенная доля (1) 5 или (1) 3 этого раствора и кипятилась до тех пор, пока не принимал определенной, не темнеющей более окраски (требуется 3—5 минут кипячения). Выкипевшая вода возмещалась прибавлением новой порции до прежнего объема и раствор сравнивался в колориметре Дюбоска со стандартным. Определения дали близкие цифры к весовым определениям. Например:

	О б р а з е ц		
	№ 69	№ 137	№ 74
I. Колориметрическое определение	5.9%	15.1%	8.0% Ru
II. Весовое определение.	5.7 "	14.3 "	2.7 " Ru

Полученные числа для содержания рутения в осмистом иридии вычитались из суммы содержания осмия и рутения. Это суммарное содержание двух металлов определялось в другой порции раствора осаждением сернистым натрием или сероводородом, фильтрованием через тигель Гуча и прокаливанием в токе водорода, так же, как определяется один осмий. Рутений, содержание которого значительно меньше, чем осмия осаждается вместе с осмием нацело.

Колориметрический метод позволяет определить рутений в осмистом иридии, правда лишь с первым приближением и сразу после сплавления с перекисью натрия без отгонки. Сплав обрабатывается на холоду водой; осмий и рутений при этом переходят в водный раствор.² Этот раствор декантируется с осадка, подкисляется соляной кислотой и сравнивается

¹ Предварительные опыты проделаны совм. с П. П. Мухиной.

² Лейдье и Кеннессен. Bull., 27, 1902, 162, перев. в Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 388.

по цвету со стандартным раствором рутения. Определению мешает хром, если количество его значительно, так как меняет тон раствора. В вышеуказанном образчике № 137 было найдено таким способом 15.2% рутения. Для некоторых технических целей такой прием может оказаться полезным.

III

Мое исследование имело целью возможно полнее выяснить вопрос о природе осмистого иридия с физико-химической точки зрения. Материал для исследования отчасти был мною получен от Государственного Аффинажного завода в Свердловске, куда он доставляется с Урала, отчасти собран мной самим при поездках на Урал в 1929 и 1930 гг. из партий осмистого иридия, приносимых в районные управления и, наконец, один образчик получен от Управления промышленных предприятий цветных металлов, золота и платины (Цветметзолото).

1. Осмистый иридий Невьянского (Аятско-Шайдурихинского) района был получен от Уральской золотосплавочной лаборатории и представляет собою пробы от продукции этого района за промежутки времени в несколько недель 1928 г. Месторождения минерала в этом районе расположены главным образом по р. Нейве и ее правым притокам и в верховьях р. Ирбит.

Пробы весом по 40 г состояли из пластинок величиной до 5 мм, с блестящими серебристыми поверхностями, являющихся осколками расколотых по спайности кристаллов. В меньшем числе имелись неправильной формы зерна светлосерого цвета и в еще меньшем — темносерые почти черные зерна. Хорошо образованные кристаллы встречались очень редко. Это шестиугольные таблички, обычно очень малого размера, 0.1—0.5 мм; некоторые кристаллики обладали большим количеством граней. Валовой анализ этих образцов осмистого иридия дан в табл. 3 под № 1, 2, 3, 4 и 5.

В одной из проб, пользуясь лупой и пинцетом я выбрал из массы разнородных зерен ярко выраженные типичные зерна:

- | | |
|--------------|---|
| 1а | блестящие чешуйки серебристобелого цвета, |
| 1б | светлые окатанные зерна, |
| 1в | темные окатанные зерна, |

и проанализировал каждую фракцию отдельно; данные анализов также помещены в табл. 3.

Кроме анализа производились определения удельного веса, результаты которых также внесены в таблицу.

2. Осмистый иридий Сысертского района. В этом районе осмистый иридий добывается в верховьях р. Чусовой и по р. Красногорке вместе с платиной. Мною были просмотрены значительные количества этого минерала, доставленного из района на Государственном Аффинажном заводе в Свердловске, где было отобрано небольшое количество для

исследования. Аналогичные образцы осмистого иридия мной осматривались и непосредственно в районе. По внешнему виду сысертский осмистый иридий не отличается от невьянского: те же чешуйчатые осколки кристаллов с незначительной примесью темных зерен.

Анализ образчика взятого от одной партии на Государственном Аффинажном заводе показан в табл. 3 под № 6.

3. Осмистый иридий Миасского района. У меня имелась проба 50 г от месячной продукции района, полученная от Государственного Аффинажного завода и небольшое количество кристаллов, отобранных в районе от минерала доставленного с приисков, расположенных по р. Б. Ирмель, где осмистый иридий добывается вместе с золотом в виде незначительной примеси.

По внешнему виду миасский осмистый иридий отличается от невьянского: зерна мельче, темных зерен значительно больше, хотя чешуйчатые осколки кристаллов все же преобладают. Среди зерен осмистого иридия попадает много зернышек хромита, и, иногда, кусочки змеевика, из которого сложены породы по обеим сторонам р. Б. Ирмель.

Среди этих зерен часто встречаются хорошо сохранившиеся кристаллики с большим числом граней. В общем все они повторяют формы, описанные П. Еремеевым.¹ Те же шестиугольные плоскости базиса, ограниченные поверхностями призмы и поверхности пирамиды срезающие углы между базисом и призмой. Почти всегда наблюдались явления образования на плоскостях базиса бортиков, подобно описанным П. Еремеевым (фиг. 4).

При попытках сделать измерения углов на гониометре обнаружилось чрезвычайно любопытное явление, нашедшее себе объяснение лишь впоследствии при рентгенографическом исследовании по методу вращающегося кристалла. Обнаружилось, что у многих кристаллов все грани не плоские, а вогнутые. Кристалл производит впечатление, что объем его почему то уменьшился и грани вдавились, подобно тому, как у кубика сделанного из хлебного мякиша, при высыхании втягиваются внутрь его грани. Такой кристалл зарисован мной с помощью рисовального прибора для микроскопа (фиг. 6). На верхней грани соответствующей базису, ясно видно углубление и бортик по краям, все остальные плоскости слегка вдавлены. Измерение углов поэтому не удалось произвести.

Подобную же картину представляет плоский кристалл, изображенный на фиг. 7. Здесь ясно виден бортик по краям и неровная вогнутая поверхность базиса. На фиг. 8 изображен обломок кристалла чрезвычайно любопытный по внешнему виду: его пирамидальные грани и базис сильно углублены.

В одном из кристалликов, найденном мной в партии осмистого иридия, доставленного с р. Б. Ирмель в 1928 г. наблюдалось очень большое

¹ Л. с.

углубление в основании. Кристалл как бы вовсе не был заполнен веществом изнутри.

Изредка встречаются сростки и двойниковые образования. На фиг. 9 изображен один из таких двойников.

Анализ миасского осмистого иридия показан в табл. 3 под № 7.

4. Осмистый иридий из Забайкалья. Образец этого осмистого иридия был прислан в Платиновый институт Правлением Союззолото. Он добыт на золотых приисках по р. Магин-шано, притоке Джидды, где осмистый иридий находят в рассыпном золоте в качестве незначительной примеси.

Это блестящие плоские обломки кристаллов с серебристым оттенком; при нагревании и кипячении с кислотами и царской водкой они не изменяются. Анализ — в табл. 3 обозначен № 8.

Таблица 3

Состав осмистого иридия

		Ir	Os	Pt	Rh	Ru	Au	Fe	Cu	S	Уд. вес
1	Невьянского района . . .	43.0	37.0	7.2	0.2	7.3	1.5	3.5	SiO ₂ —0.46	—	—
2	„ „	40.0	35.3	7.4	2.3	5.7	Следы	3.1	—	0.2	—
3	„ „	42.2	36.1	5.6	0.2	12.28	0.8	—	—	—	—
4	„ „	34.8	41.9	8.1	0.1	11.8	Следы	2.3	—	—	—
5	„ „	42.5	30.6	5.5	0.2	3.0	0.4	?	—	—	—
1а	„ „	44.7	35.6	1.8	1.8	14.1	Нет	1.6	—	—	17.6
1б	„ „	34.7	41.8	13.6	1.0	6.2	Нет	—	—	—	17.78
1в	„ „	38.0	37.0	13.0	0.1	10.0	Следы	2.2	—	0.3	17.0
6	Сысертского района . . .	42.2	24.8	15.0	—	19.07	Нет	—	—	—	—
7	Миасского района . . .	44.3	35.5	6.6	0.2	13.4	—	—	—	—	—
8	Забайкалье	24.5	46.0	7.4	Нет	13.3	Следы	2.6	Следы	—	13.36

Рассматривая результаты этих и ранее приведенных анализов можно видеть, что между количествами иридия и осмия нет никаких определенных соотношений: их содержание колеблется в широких пределах от 70 до 24% для иридия и от 17 до 68% для осмия. Точно так же нет никакой

правильности в соотношении содержания $[\text{Ir} + \text{Rh} + \text{Pt}]$ к $[\text{Os} + \text{Ru}]$ или к $[\text{Os} + 2\text{Ru}]$.¹

Анализы с определением серы показывают, что количества этого элемента в осмистом иридии чрезвычайно малы и далеко недостаточны для того, чтобы связать весь рутений. Поэтому надо полагать, что рутений содержится в осмистом иридии не в виде включений лаурита, как это полагали Сен-Клер-Девиль и Дебре, а в виде металлического сплава, как и все остальные металлы. Сера принадлежит вероятней всего не осмистому иридию, а незначительной механической примеси колчеданистых частиц.

Обращая внимание на содержание отдельных элементов платиновой группы, можно указать, что большинство образцов анализировавшегося мной осмистого иридия содержат заметные, а иногда большие (13%) количества платины и следовательно должны быть отнесены к „платиновому невянскому“ по классификации В. И. Вернадского.

Забайкальский осмистый иридий в отношении своего состава представляет большие особенности: в нем более 18% рутения и очень мало иридия (24%). Такое повышенное содержание рутения является исключительным и до сих пор не наблюдавшимся. В таблице В. И. Вернадского такого вида осмистого иридия нет и потому я взял на себя смелость

		Ir	Rh	Pt
1	Невянскит	46.8—77.2	0.5—7.7	0.1—5.5*
2	Рутениевый невянскит.	43.3—57.8	0.6—5.7	0—0.6
3	Родиевый „	70.4	11.25—12.3	0.1
4	Платиновый „	34.7*—55.2	1—1.5	10.1—13.6
5	Сысертскит	17.0	4.5	0.2
6	<i>Рутениевый сысертскит</i>	24.5	—	7.4
7	Осмит	е анализировался		

дополнить таблицу новым видом, который по аналогии будет называться „рутениевым сысертскитом“. Привожу эту таблицу в дополненном виде, новая строка написана курсивом.

Содержание рутения в осмистом иридии, согласно моим анализам часто бывает значительным: 12.28% обр. № 3; 11.8% обр. № 4; 14.1% обр.

¹ Принимая во внимание, что атомный вес рутения почти вдвое меньше, чем осмия.

* Исправлено согласно новых анализов.

№ 1а; 13.4% обр. № 7, в то время, как в ранее изученных образцах содержание этого элемента не превышало 8.5%. Возможно, что это обстоятельство происходит от того, что в ранее анализировавшихся образцах рутений был определен не достаточно точно.

Родиевой разновидности мне не удалось встретить ни разу. Также ни разу не было образчика содержащего палладий.

IV

С целью исследовать, на сколько однородным является природный сплав осмистого иридия и не имеется ли в нем включений, мной были отобраны крупные кусочки его и произведено металлографическое исследование шлифов.

Кусочки осмистого иридия были залиты в карболит и затем отшлифованы. Шлифы изучались под микроскопом. Некоторые отшлифованные экземпляры подвергнуты травлению, для чего я их выбил из карболита и на короткое время погрузил в расплавленный цинк.

Нетравленный шлиф осмистого иридия представляет совершенно однородную блестящую поверхность, на которой видны лишь в небольшом

Таблица 4 (дополненная по В. И. Вернадскому)

Ru	Os	Pd	Cu	Fe	Число анализов
0—0.5	21.0—49.3	—	0—0.9	0—1.4	7
4.7—13.4*	33.5—48.9	—	0.1—0.8	0.1—1.0	5
—	17.2	—	—	—	2
5.10—10.0	27.3—37.0	Следы	Следы	Следы	4
8.9	67.9	—	0.03	0.03	1
18.3	46.0	—	Следы	2.6	1

числе маленькие газовые включения — пузырьки. Однако не вся толща сплава одинакова: в зонах близких к краям шлифа, т. е. в наружных частях зерна — газовых включений заметно значительно больше, а в самой наружной корочке вся масса осмистого иридия испещрена мелкими пузырьками. На фиг. 10 изображен шлиф осмистого иридия, снятый в крайней части образчика. Ясно видны большие и маленькие каверны газовых включений, постепенно убывающих в числе и величине по направлению к внутренней части зерна.

Наличием газовых включений объясняется низкий удельный вес зерна, 17—18, истинная плотность самого вещества осмистого иридия значительно выше.

Шлифы травленные расплавленным цинком не обнаружили ни малейшей неоднородности в твердом веществе осмистого иридия. При травлении блестящая поверхность покрывалась матовым налетом совершенно однородной густоты. При увеличении в 800 раз сильно протравленная матовая поверхность представляет совершенно равномерно изъеденную поверхность, при чем самые дефекты поверхности одинакового размера и как-будто в каком то порядке и имеют овальную форму (фиг. 11).

Таким образом и металлографическое исследование осмистого иридия подтверждает мой вывод, что рутений в нем находится в сплавленном состоянии, а не в виде включений лаурита, как полагал Сен-Клер-Девиль.

ВЫВОДЫ

1) Состав различных образчиков осмистого иридия варьирует в широких пределах, непрерывно меняясь от бедного осмием сплава до сплава, где осмий преобладает; это находится в соответствии со взглядами Еремеева о непрерывном переходе от невьянскита к сысертскиту. Существование химических соединений осмия с иридием ничем не подтверждается.

2) Рутений находится в сплаве с другими металлами, а не в виде лаурита, как полагали Сен-Клер-Девиль и Дебре. Это подтверждается металлографическим исследованием и определением содержания серы. Последней в осмистом иридии содержится гораздо меньше, чем нужно для образования лаурита.

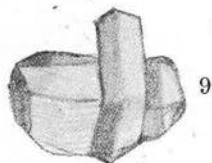
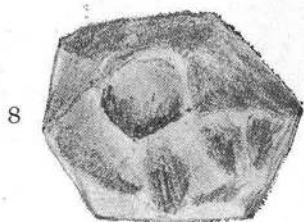
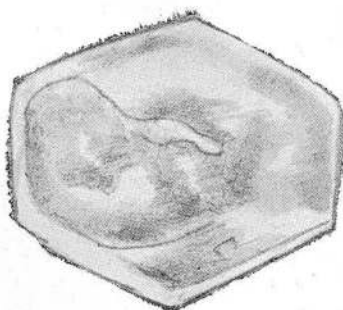
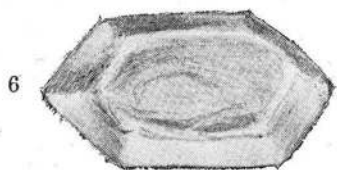
3) Внешний вид хорошо выраженных кристалликов осмистого иридия представляет несколько своеобразных особенностей.

4) Удельный вес зерен не является истинным удельным весом осмистого иридия, так как внутри зерен имеются газовые включения.

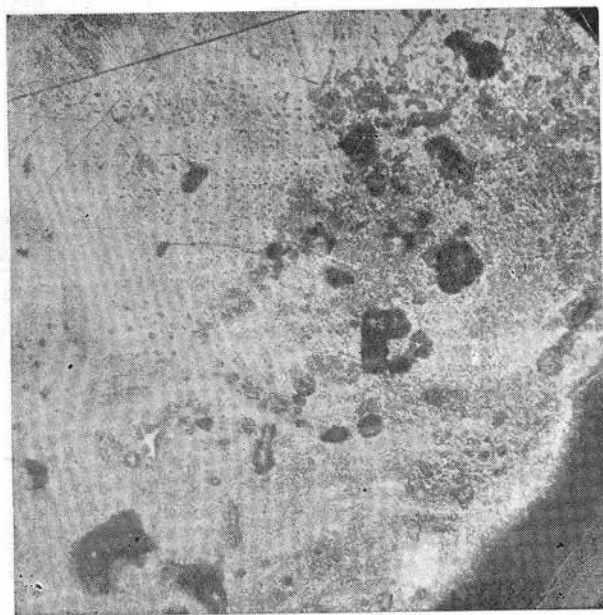
5) Найдены образцы осмистого иридия с содержанием рутения 14.1, 13.4 и 18.3%, в то время как ранее имелись образчики с содержанием максимум 12%.

6) Забайкальский осмистый иридий, с содержанием осмия 46.0%, иридия 24.5% и рутения 18.3% является особым новым видом осмистого иридия — „рутениевым сысертскитом“.

Считаю долгом выразить глубокую признательность акад. Н. С. Курнакову и акад. В. И. Вернадскому за ценные указания и интерес к работе, а также ученому хранителю Горного музея в Ленинграде В. В. Черныху и сотруднику этого музея Г. А. Ветехину за оказанную ими помощь.



10



11

