

Предлагаемая публикация является последней работой выдающегося русского химика Карла Карловича Клауса, открывшего в 1844 году один из платиновых металлов – рутений.

Работы Клауса считаются классическими. Они имели большое значение для развития химии платиновых металлов в целом. Его исследования резко отличаются как от работ предшественников, так и современников. Клаус впервые охватил все основные вопросы, касающиеся платиновых металлов: химию, анализ, аффинаж и металлургическую переработку. Какой бы материал он ни исследовал – самородную платину, осмистый иридий или продукты переработки платиновой руды, он заканчивал работу только тогда, когда мог предложить для этого материала схему анализа, а также технологию переработки и получения платиновых металлов. Поэтому многие из его работ нашли применение в производстве и в нашей стране, и за ее пределами. Другой характерной особенностью работ Клауса было то, что он изучал одновременно химию всех металлов платиновой группы, концентрируя при этом внимание на менее изученных. Такой подход позволил выявить не только общность между этими элементами, но и тонкие различия в их свойствах.

Глубокое знание химии платиновых металлов позволило Клаусу заметить их взаимное влияние на протекание реакций, характерных для каждого металла в отдельности. Он тщательным образом изучил и описал поведение каждого из металлов этой группы в присутствии остальных платиновых металлов. Поэтому его исследования имели очень важное значение не только для лабораторной и (или) препаративной практики, но и для технологии. Они не утратили своего значения и в наши дни.

Изучение химического поведения всей группы платиновых металлов в целом дало Клаусу возможность разработать методы их очистки. До него получать платиновые металлы в чистом виде не могли. Каждый из этих металлов всегда был загрязнен примесью другого или других платиновых металлов. Этим недостатком страдали работы всех современников Клауса, включая знаменитого шведского химика Я. Берцелиуса, которого в середине XIX века считали самым авторитетным ученым. Клаус разработал для каждого из шести металлов платиновой группы метод лабораторного и промышленного аффинажа, а также методы проверки их на чистоту. Благодаря колоссальной и тщательной работе, все данные, полученные Клаусом, приобрели самое ценное для них качество – достоверность.

Говоря о научном наследии Клауса, хотелось бы подчеркнуть еще одну его отличительную черту. Его труды носили просветительский характер. Они не были простым описанием установленных фактов и размышлением над ними, а были адресованы тем химикам, которые вслед за ним будут изучать платиновые металлы. Клаус так и писал: «...Мне хотелось бы, чтобы они (исследования¹ - Н.Ф.) послужили к более близкому познанию этой интересной группы металлов и принесли бы пользу другим химикам, которые в будущем пожелают заняться этим предметом».

Во времена Клауса не было руководств, которые позволяли бы начинающим исследователям узнать, как приготовить раствор того или иного платинового металла, проверить его на чистоту, проанализировать материал и т.д. Такими руководствами стали монографии Клауса: «Исследования остатков Уральской платиновой руды и металла рутения» (1845) и «Материалы к химии платиновых металлов» (1854). Подобные руководства вновь появились только в конце 60 – х годов XX века, сначала в нашей стране, а затем в Канаде. Работы Клауса не остались без внимания. Его монографии на протяжении ста лет переиздавали несколько раз как у нас в стране, так и за рубежом. Новое издание каждый раз было связано с расширением работ по

¹ Здесь и далее примечания Н.В.Федоренко

производству платиновых металлов. В 1926 г. «Материалы к химии платиновых металлов» были изданы в Германии. В Советском Союзе труды Клауса были переизданы в 1927 – 1928 гг, в период создания производства по переработке платиновой руды и расширения исследований в этой области. Они были напечатаны в юбилейном номере журнала «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов», посвященном 100 – летию создания платинового производства в России. В 1953 г., к столетнему юбилею открытия рутения, в серии «Классики науки» вышли «Избранные труды по химии платиновых металлов» Клауса.

Предлагаемой Вашему вниманию работе Клауса «Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах» не повезло. Она была издана только один раз, через 20 лет после смерти автора, в Петербурге в 1883 г. на немецком языке и является библиографической редкостью. В издании этой работы значительную роль сыграл А.М. Бутлеров – выдающийся химик, автор теории химического строения органических соединений. Бутлеров был учеником Клауса по Казанскому университету и его преемником по кафедре химии. В молодые годы под его руководством он синтезировал гидратированный оксид осмия. В последующие годы учителя и ученика связывали теплые, дружеские отношения.

Клаус задумал монографию о платине и платиновых металлах в 50 – 60 годы XIX века. В ней он намеревался отразить весь свой опыт, который ему удалось накопить, работая с платиновыми металлами. Книга должна была содержать разделы, касающиеся истории их изучения, библиографии, химии и металлургии. В это время Клаус покидает Казань и поселяется в Дерпте. Здесь он преподает в университете. Все эти годы Клаус постоянно переписывается с Бутлеровым. По письмам можно проследить, как продвигается работа над рукописью. Наконец, в 1862 г. монография закончена, о чем Клаус сообщает Ученому совету Дерптского университета. Одновременно он просит командировать его в Европу для того, чтобы более подробно ознакомиться с методами переработки платиновой руды и, особенно, с новым методом, предложенным французскими учеными А. Сент-Клер Девилем и А. Дебре. Просьба Клауса была удовлетворена, и в мае 1863 г. он отправился в путь. Клаус посетил многих видных ученых: А. Вюрца, М. Бертло, Э. Фреми, Г. Розе и др.; познакомился с работой наиболее известных производств по переработке «сырой» платины и изготовлению изделий из нее. Он побывал в лаборатории В.Гереуса в Германии, на заводе фирмы «Десмутис», в лаборатории Сент-Клер Девиля, на заводе фирмы «Метью» в Англии. Поездка доставила Клаусу большое удовлетворение. Он окончательно утвердился в своем мнении о достоинствах и недостатках различных способов металлургической переработки платиновой руды и, что было для него особенно важно, пришел к заключению, что новый способ Сент-Клер Девиля и Дебре не пригоден для переработки руды, так как не освобождает платину от примесей. Он может быть применен только при переработке лома старых изделий.

Во время поездки Клаус не прерывал работы над рукописью. По возвращении он завершил монографию. В отчете о командировке он так писал о своей книге: «...Я намерен...издать ее в переводе на русский язык...чтобы сделать как можно скорее доступной нашей публике и в особенности нашим горным инженерам».

В марте 1864 г. Клаус скончался. По-видимому, он отдал монографию в издательство в конце 1863 или в начале 1864 г., и ее стали готовить к печати. Как известно, было отпечатано два листа, а два других – только подготовлены к печати. По неизвестным обстоятельствам печатание задержалось, а затем часть рукописи была потеряна. Оставшаяся часть по рекомендации Бутлерова была издана в 1883 г. Она уже не была названа так, как предполагал ее автор «Монография о платине и платиновых металлах», ее называли «Фрагмент монографии...», поскольку она была только частью книги Клауса.

Кандидат хим. наук Н.В. Федоренко (Институт истории естествознания и техники РАН)

ФРАГМЕНТ МОНОГРАФИИ О ПЛАТИНЕ И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ

К. Клаус

*Литературный перевод *Н.В. Федоренко, Е.В. Волчковой, Т.М. Буслаевой*

** Институт истории естествознания и техники РАН*

15 марта 1883 года на заседании физико-химического отделения (русского физико-химического общества – Н.Ф.) было сообщено, что среди неопубликованных статей найден труд члена – корреспондента академии, профессора Карла Клауса. Работа, три первые части которой названы «История платины», была прислана в Академию в 1864 г. членом-корреспондентом, профессором Шмидтом¹⁾. Ближайшие ученики Клауса академики Фрицше²⁾ и Якоби³⁾ тогда же ознакомились с этой работой и на заседании отделения 17 ноября 1864 г. сообщили, что она не является оригинальным исследованием, а содержит историю изучения платины и платиновых металлов и их металлургию. Они предложили опубликовать работу в виде брошюры в количестве 300 экземпляров под названием «Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах». Два первых листа брошюры ранее были напечатаны, а два последующих – подготовлены для корректуры, но по неизвестным причинам печать была задержана, а со смертью Фрицше и Якоби вообще прекращена.

Только на заседании 15 марта (1883 года – Н.Ф.) был поставлен вопрос о том, что можно сделать с этой незаконченной публикацией. К работе знаменитого исследователя платиновых металлов и первооткрывателя рутения нужно отнестись с вниманием и почтением. Его (Клауса – Н.Ф.) желание было опубликовать «Фрагмент», и Отделение присоединилось к мнению автора.

Запрос в академическую типографию показал, что, кроме 4-х упомянутых листов, там более ничего не сохранилось. Поэтому пришлось печатать «Фрагмент» в более коротком виде, чем предполагалось ранее. Однако и те материалы, что остались, представляют единое целое: в 2-х главах рассмотрена история изучения платиновых металлов за 60 лет (1803 – 1860 – Н.Ф.). Затем следует раздел по металлургии этих металлов. Последнюю часть четвертого листа печатать не нужно из-за недостаточной связи ее со всем материалом. Особый интерес представляет литература по платиновым металлам.

Я полагаю, что публикацию этого материала поддержат все, кто интересуется химией платиновых металлов, и все русские ученые, которые высоко ценят имя Карла Клауса и память о нем.

А.Бутлеров.

С-Птб. 21 апреля (3мая) 1883 г.

ИСТОРИЯ ПЛАТИНЫ

История изучения платины заняла довольно короткий промежуток времени и содержит много интересных фактов; она включает открытие шести новых элементов и в кратком виде изложена в моей монографии. По своему значению для развития химии, как науки, для решения ее насущных вопросов ни один из металлов не может сравниться с платиной. Знания о ее химическом поведении накапливались одновременно с расширением ее применения, причем свойства платины стали более известны, чем для многих других металлов.

Первые сведения о существовании этого металла (Pt – Н.Ф.) были приведены Браунриггом⁴⁾ в его письме²⁾ к секретарю Королевского Лондонского научного общества Ватсону⁵⁾, в котором он просил показать членам Общества образец серебристого

² 1750. Brownrigg . Philosoph. Transactions, vol. 46 p. 584.

металла и прилагаемую к нему статью об этом металле. Он сообщал, что 9 лет назад, в 1741 г., известный пробирный мастер с Ямайки господин Вуд⁶⁾ исследовал пробу руды и указал, что она происходит из Картахены (Carthagena), находящейся в Санта Фе (St. Fe) в Новой Испании (провинция Санта Фе, Аргентина – Н.Ф.), где испанцы изготавливали из нее неизвестными никому, кроме них, способами кольца, пряжки, табакерки и другие подобные вещи. Браунригг первым описал свойства этой руды, указав на ее большой вес, твердость, вязкость, тугоплавкость, устойчивость к кислотам, склонность к образованию сплавов.

Ватсон писал³⁾ также, что новая руда ранее упоминалась только в 1748 г. в путевых заметках Дона Антонио де Ульоа⁷⁾, который путешествовал вместе с одним французским астрономом и математиком по Южной Америке с целью измерения меридиана. Он описал несколько месторождений новой руды в Перу, в Чоко (Choco), и отметил, что большой кусок плавленной руды служил аборигенам предметом религиозного культа.

Далее платина попала в Испанию. В 1745 г. швед Руденталь⁸⁾ привез платину из Мадрида в Стокгольм. Директор Монетного двора в Стокгольме Шеффер⁴⁾ и Льюис⁵⁾ в Англии параллельно начали тщательно изучать руду и писать подробные статьи о своих исследованиях. Льюис назвал содержащийся в руде новый металл *Platina di Pinto*, что по-испански означает уменьшительное слово от *Plata* – серебро. Это название отражало внешнее сходство металлов и впоследствии сохранилось. Шеффер же называл новый металл «белое золото», *Aurum album*, за его вес и устойчивость к прокаливанию. Оба исследователя изучили некоторые физические свойства платины, ее отношение к растворителям и способность к образованию сплавов. Сначала платиновая руда из Америки продавалась в Европе по умеренным ценам. Однако вскоре испанское правительство издало указ не собирать платину, являющуюся побочным продуктом при добыче золота способом амальгамирования, так как опасалось, что она может быть использована для фальсификации золота. Найденную платину бросали в реки.

Открытие нового металла вызвало интерес многих химиков, в том числе и известных, таких, как Маргграф^{6,9)}, Макер^{7,10)}, Боме¹¹⁾, Бюффон^{8,12)}, граф Зикинген⁹⁾, Бергман^{10,13)}, Крелль^{11,14)}, Мусин – Пушкин^{12,15)} в Санкт-Петербурге, Гитон Морво^{13,16)}, Пруст^{14,17)} в Мадриде. Однако все работы, выполненные в течение 50 лет, не дали систематических сведений ни о руде, ни о найденной в ней платине, и недалеко продвинулись от первых исследований Шеффера и Льюиса.

Значительный прогресс был достигнут Гитоном Морво, который сумел получить в 1798 г. ковкую платину, изготовить из нее платиновые пластины, проволоку, сосуды и тигли и использовать последние в анализе. Получение в начале XIX века ковкой платины имело большое значение для развития химической науки, поскольку способствовало созданию достоверных и точных аналитических методов.

Одновременно с этим в руде было найдено несколько новых платиновых металлов. В 1803 г. в растворе, полученном при обработке руды «царской водкой»¹⁵⁾, Волластон¹⁸⁾

³⁾ 1750. Watson. Philosoph. Transactions vol. 46. p.

⁴⁾ 1754. Lewis. Philosoph. Transactions vol. 48. p. 638.

⁵⁾ 1755. Scheffer. Abhandl. der schwed. Acad. der Wissensch. B 14, p. 275.

⁶⁾ 1761. Marggrafs chemische Schriften. Berlin.

⁷⁾ 1763. Macquer et Baumé. l'Histoire de l'Academie des sciences pag. 51 et 119.

⁸⁾ 1774. Buffon. Journal de Physique, vol. III, pag. 324.

⁹⁾ 1782. Graf Sickingen. Versuche über das Platin. Mannheim. Ein ganzer Band.

¹⁰⁾ 1780. Bergmann. Opuscula physico – chimica, vol. II, pag. 166.

¹¹⁾ Crells Annalen. Bd I, pag. 328.

¹²⁾ 1797. Mussin Puschkin Annales de Chimie, vol. 24, pag. 205.

¹³⁾ 1793. Guyton Morveau. Annales de Chimie, vol. 25, pag. 5.

¹⁴⁾ 1799. Proust. Annales de Chimie, vol. 38, pag. 116 et 225.

¹⁵⁾ В апреле 1803 г. в газете было напечатано сообщение, что у Фостера на аукционе можно приобрести новый металл, внешне похожий на серебро, называемый палладием или нейзильбером, который имеет следующие свойства:

обнаружил палладий, выделил его и выставил на продажу. Один из английских химиков Ченевикс¹⁹⁾ счел объявление Волластона мистификацией. Ченевикс купил металл, исследовал его и сообщил, что на самом деле он представляет собой смесь платины со ртутью¹⁶⁾. После этого ряд ученых – Розе²⁰⁾, Гелен и Рихтер²¹⁾ пытались получить искусственный палладий, смешивая платину со ртутью.

Горный инженер Дескотиль¹⁷⁾ изучил действие аммиака на раствор руды (в «царской водке» – Н.Ф.) и обнаружил, что при этом выделяются желтые и желто-красные плохо растворимые кристаллы двойных солей. Присутствие последних указывало на наличие нового металла. В нерастворимом остатке, полученном после обработки руды «царской водкой», им были обнаружены белый летучий оксид с острым запахом и синий нерастворимый оксид. Фуркруа²²⁾ и Вокелен¹⁸⁾ повторили опыты Дескотили и получили те же результаты, но полученные вещества не охарактеризовали.

В 1804 г. Смитсон Теннант²³⁾ в Англии, изучая нерастворимый остаток, показал, что в нем содержится не только металл, открытый Дескотилем, Фуркруа и Вокеленом, но и два новых металла¹⁹⁾. Один из них – тот, который образует синий оксид и растворы голубого, зеленого и коричнево-красного цветов, был назван за его окраску иридием (производное от «Ирис»). Другой металл, образовавший белый сильно пахнущий оксид, был назван осмием. Оба металла присутствуют в остатках, не растворимых в «царской водке», и могут быть растворены в кислотах, если их предварительно сплавить с калийной щелочью. Теннант выделил оба металла и определил их основные свойства. Ему следует приписать открытие этих металлов, поскольку участие французских химиков в изучении нерастворимых остатков относительно мало.

Примерно в то же время Волластон сообщил²⁰⁾ об открытии им в растворимой части руды четвертого нового металла – родия. Одновременно он объявил, что открытие нового металла палладия, исследовавшегося Ченевиксом, принадлежит ему. Ченевикс не согласился с Волластоном, и многие его поддержали. Итак, за 2 года химия получила 4 новых металла. Химики с большим интересом снова обратились к платиновым рудам, стали открываться новые прииски. В то же время платина и ее спутники до 1828 г. оставались наименее изученными металлами, особенно с точки зрения анализа, а потому все работы ученых того времени для истории химии имеют мало значения. На начало этого времени приходятся работы Дескотили²¹⁾, Волластона²²⁾, Вокелена²³⁾, а затем Берцелиуса^{24,24)}, Э. Дэви²⁵⁾, В. Доберейнера²⁶⁾.

-
- растворяется в азотной кислоте с образованием желто-красного раствора;
 - как и золото, выделяется из раствора железным купоросом;
 - если раствор выпарить, остается красный оксид, растворимый в соляной и др. кислотах;
 - все металлы, за исключением серебра, золота и платины, выделяют его из растворов;
 - удельный вес куска 11.3, тогда как вес пластины 11.8;
 - в огне не тускнеет (покрывается голубой пленкой, которая при дальнейшем нагревании пропадает); имеет светло-серый цвет и металлический блеск;
 - нагрев до температуры ковкого железа не расплавляет его; чтобы расплавить металл, нужно добавить немного серы.

¹⁶⁾ Chenevix. Philosoph. Transactions 1803, p. 1.

¹⁷⁾ Descotils. Annales de chimie, vol. 48, 1803, pag. 153.

¹⁸⁾ 1803. Fourcroy et Vauquelin. Annales de chimie, vol. 48, p. 77.

1804. Fourcroy et Vauquelin. Annales de chimie, vol. 50, p. 5.

¹⁹⁾ 1804. Tennant, Philosoph. Transactions. p. 411.

²⁰⁾ 1804. Wollaston. Philosoph. Transactions, p. 419.

²¹⁾ 1807. Descotils. Annal. de Chim. T. 64, p. 334.

²²⁾ 1809. Wollaston. Philosoph. Transactions.

²³⁾ 1813. Vauquelin. Annal. de Chimie. T. 88, pag. 164.

1814. Vauquelin. Annal. de Chimie. T. 89, p. 150.

²⁴⁾ 1812. Berzelius. Annal. de Chimie. T. 83, pag. 167.

²⁵⁾ 1820. Edmund Davy. Philosoph. Transactions.

²⁶⁾ 1822. Wollfg. Doebereiner. Journ. für practische Chemie. Bd. 17, p. 158.

Wollfg. Doebereiner. Journ. für practische Chemie. Bd. 28, p. 180.

Вместе с тем, благодаря работам Жанетти²⁵⁾ и Бреана²⁶⁾ в Париже и Волластона в Лондоне технология переработки руд усовершенствовалась. Платиновая посуда и оборудование стали шире использоваться в лабораториях и на фабриках (в главе «Металлургия платины» этот вопрос обсуждается более подробно).

1822 год ознаменовался открытием в Уральских горах залежей платины, и Россия стала обладательницей самых богатых запасов этого металла в мире. Интересные подробности открытия платиновых месторождений будут обсуждаться в главе «Платиновые руды»²⁷⁾. Открытие уральских руд облегчило ученым получение материалов для исследования и привело тогдашнего министра финансов России графа Канкрин Е.Ф. к мысли о чеканке платиновой монеты. Дальнейшее изучение платины привело к двум открытиям: получению платиновой губки Эдмунтом Дэви и открытию Доберейнером²⁷⁾ способности этой губки воспламенять водород. Последнее открытие Берцелиус признал самым интересным в столетии.

Когда на Урале было добыто от 10 до 20 фунтов платиновой руды, правительство отправило образцы руды для анализа Берцелиусу²⁸⁾ в Стокгольм и Озанну^{29,28)} в Дерпт. Александр Гумбольдт послал в Париж образцы русской руды после выщелачивания по двум разным вариантам. Все это способствовало повышению интереса к изучению платиновой руды, платины и ее спутников.

В 1828 г. Берцелиус опубликовал большую работу, которая пролила свет на химию металлов – спутников: палладия, родия, иридия и осмия. После этого он занялся разработкой методов анализа платиновой руды, которыми он впоследствии воспользовался при анализе образцов русской и американской руды. Анализ показал, что несмотря на близость по составу и соотношению между металлами обеих руд, между ними есть различия. Статья Берцелиуса содержит все самые последние сведения по химии платиновых металлов. После нее все работы Теннанта, Волластона и Вокелена приобрели только исторический характер.

Несколько ранее Берцелиуса изучением уральской руды занялся молодой химик Озанн в Дерпте. Его исследование было менее серьезным, и привело его к открытию трех новых платиновых металлов, которые он назвал плуран, рутений и полин. Их образцы он послал Берцелиусу для подтверждения своего открытия. Берцелиус заключил, что плуран в действительности представляет собой белый, не имеющий запаха оксид неизвестного ему металла, растворы которого при пропускании сероводорода окрашиваются в серый цвет. Полин и рутений, по его мнению, представляли собой смеси оксидов иридия, кремния, титана и циркония. Исследование Берцелиуса дало надежду, что в платиновой руде может присутствовать неизвестный металл плуран и что требуются дополнительные исследования.

Из других исследований следует отметить работы сына Вольфганга Доберейнера Франца, который продолжил исследования отца и совместно с доктором Вейсом из Дерпта разработал более простой по сравнению с методом Берцелиуса метод анализа платиновой руды³⁰⁾. Вольфганг Доберейнер в 1836 г. издал небольшую монографию³¹⁾, посвященную методу получения ковкой платины, которую он направил графу Канкрину.

Некоторые ученые стали изучать соединения платины. Гросс³²⁾ в Германии синтезировал аммиачные платиновые основания, изучением которых впоследствии занялись Пейроне³³⁾, Рейзе³⁴⁾, Раевский³⁰⁾, Скобликов^{35,31)} и Мюллер³²⁾. Особенно много в

²⁷⁾ Глава «Платиновые руды» не найдена.

²⁸⁾ 1828. Berzelius. Poggendorffs Annalen. Bd 13, p. 435 u. 527; Bd. 15, p. 208.

²⁹⁾ 1827. Osann. Poggendorffs Annalen. Bd. 8, p. 505; Bd. 11, p. 311; Bd. 13, p. 283; Bd. 14, p. 329; Bd. 15, p. 158.

³⁰⁾ Franz Doebereiner und Weiss. Annalen der Pharmacie von F.Wöhler und J.Liebig, Bd 14, p. 17 und 257.

³¹⁾ Wolfgang Doebereiner. Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und technischer Beziehung. Stuttgart 1836.

³²⁾ 1838. Gross. Annalen der Pharmacie, Liebig, Bd. 27, p. 241.

³³⁾ 1843. Peyrone. Annalen der Chemie und Pharmacie von Wöhler und Liebig, Bd. 51, p. 1.

этой области сделал Жерар³³⁾. Цианистые соединения, которые получил Гмелин³⁴⁾, изучали Доберейнер, Фаммельсберг, Кнапп и др. В 1844 г. Клаус в Казани, как и Доберейнер, изучал платиновые металлы. Он открыл шестой платиновый металл – рутений. Этот год стал значительной вехой в истории изучения платиновых металлов. Название металлу исследователь дал, чтобы отметить раннюю работу Озанна. Это открытие, сделанное на границе Европы и Азии, химики встретили с недоверием. Кроме того, автор был мало известен. К тому же он оспаривал некоторые факты, приводимые Берцелиусом. Образец двутреххлористой соли рутения с хлористым калием (в современном написании $K_2[RuCl_3]$) Берцелиус сначала определил как нечистую соль иридия. Вскоре, однако, он прислал письмо, в котором отказался от прежней мысли и признал, что переданная ему соль принадлежит новому металлу. Ошибка произошла потому, что он первоначально сравнил присланный ему образец с аналогичной солью иридия и заметил их сходное поведение. Берцелиус тогда не знал, что та соль иридия содержала значительную примесь рутения. При дальнейшем исследовании между солями иридия и рутения обнаружились различия. Водный раствор рутениевой соли за неделю разлагался, образуя бесцветный раствор и рыхлый черный осадок. Раствор соли Берцелиуса оставался без изменений. Так случайно он обнаружил характерное свойство этой соли рутения, которое Клаусом замечено не было.

Клаус занимался платиновыми металлами почти 20 лет и опубликовал две монографии о рутении и об остальных платиновых металлах. В последней основное внимание уделялось ошибкам, которые допускают исследователи при работе с ними. Платине и палладию Клаус уделил сравнительно мало внимания, так как выделить их в чистом виде довольно просто, и потому они легко доступны. В то время платиновыми металлами занимались немногие ученые. Среди них были Фрицше и Гесс^{36,35)}, которые по поручению Санкт-Петербургской Академии контролировали работу Клауса. Фрицше заинтересовался при этом осмием и совместно со Струве³⁶⁾ выполнил работу по изучению осман-осмиевой кислоты. Кроме того, нужно указать на Фреми³⁷⁾, который, прокаливая в токе воздуха осмистый иридий, обнаружил кристаллы RuO_2 , которые имели кристаллическую форму, характерную для оловянной кислоты.

В 1859 г. в истории металлургии платиновых металлов произошло значительное событие: Сент Клер Девиль³⁸⁾ и Дебре³⁹⁾ предложили метод переработки³⁷⁾ непригодных платиновых изделий не путем растворения, а путем плавления (со свинцом и последующим удалением глета – Н.Ф.). Исследователи теперь работают над тем, чтобы применить метод к переработке платиновой руды (подробности см. в главе «Металлургия»). Пока эта работа не вызвала большого интереса. Ученые занимались ею 4 года. За это время они установили много новых фактов. Они сделали точные анализы различных типов осмистого иридия, определили удельный вес чистого рутения, плотность паров осмиевой кислоты. В последнее время появились работы Уолкотта и Гиббса⁴⁰⁾. Последний заинтересовался новым типом двойных солей платиновых металлов, образующихся при взаимодействии (сплавлении – Н.Ф.) с нитратами и щелочью. Его методы стали приобретением для химии платиновых металлов.

Чтобы монография не стала многотомной, я в этом коротком историческом очерке привел только имена самых выдающихся химиков. Так, например, я не привел Велера, некоторые работы которого достаточно интересны. Надеюсь исправить этот недостаток во второй главе, посвященной литературе.

³⁴⁾ 1844. Reiset. Annales de Chimie et de Physique 3 – me série, T. XI, p. 417.

³⁵⁾ 1825. Scoblikoff. Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg. Vol. 11, p. 25.

³⁶⁾ Контроль над работой Клауса явился со стороны Академии недоразумением. Фрицше и Гесс доложили о его сочинении «Химическое исследование остатков платиновой руды и металла рутения» только на 15 Демидовском конкурсе. Работа была удостоена полной Демидовской премии.

³⁷⁾ 1859. Saint-Claire-Deville et Debray. Annales de Chimie et Physique. 3 – éme série, T. 56.

ВТОРАЯ ГЛАВА ЛИТЕРАТУРА

Число статей, посвященных платиновым металлам, в последнее время значительно увеличилось, и мы решили разделить их по рубрикам. Каждая статья имеет номер. Нумерация сделана в хронологическом порядке; в одном и том же году может быть несколько статей. В тексте монографии в ссылках не приводятся названия, а только номера статей. Поскольку одна и та же статья может быть важной для разных разделов, то повторения избежать не удалось.

Первое. Статьи о платиновых рудах с начала открытия от 1750 до 1800 г.

1. **1750.** *Brownrigg*. Philosophical Transactions, vol. 46, pag. 584. Erste Nachricht über die Entdeckung und erste Arbeit des Autors über das Erz.
Watson. Nachschrift. Ueber die Nachrichten des Don Antonio di Ulloa, pag. 590.
2. **1754.** *Lewis*. Philosophical Transactions, vol. 48, p. 638. Experimental Examination of a white metallic Substance said to be found in the goldmines of the Spanish West-Indies and there known by the appellation of Platina di Pinto. Eine sehr grosse vollständige Abhandlung.
3. **1755.** *Scheffer*⁴¹⁾. Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften, Bd. 14, p. 275. Eine minder ausgedehnte Abhandlung über die allgemeinen Eigenschaften des Erzes.
4. **1757.** *Markgraf's* chemische Schriften. Berlin 1761. Eine der Lewis'schen ähnliche, allgemeine Untersuchung über das Erz.
5. **1758.** *Macquer*. Mémoires de l'académie royale des sciences, p. 51 et 119. Unter Mithilfe von Baumé. Eine allgemeine Abhandlung über das Erz. Enthält einen Schmelzversuch im Focus eines Brennsiegels und die Wahrnehmung, dass das schmelzende Erz weiss wie Silber ist.
6. **1774.** *Buffon*. Journal de physique, vol. 3, p. 324. Unbedeutender Aufsatz. B. hielt das Platin für eine Legirung von Eisen mit Gold.
7. **1780.** *Bergmann*. Opuscula physico-chimica, part. 2, p. 166. Dieser grosse Chemiker hat nichts Bedeutes in seiner Arbeit gegeben.
8. **1782.** *Graf Sickingen*. Versuche über die Platina. Mannheim. Eine besondere Schrift in einem ziemlich starken Bande, in welchem alles bisher Bekannte des Platinerzes besprochen und des Autoren eigene Versuche, Legirungen, Reactionen, Lösungen etc. weitläufig auseinander gesetzt werden.
9. **1784.** *Crell*. Annalen. Bd. 1, p. 328. Arbeiten wie die Übrigen.
10. **1789.** *Willis Mémoires*. Journal de Physique, vol. 35, p. 217. Sind Schmelzversuche des Erzes mit Kohlenpulver und Borax.
11. **1792.** *Berthollet et Pelletier*. Annales de chimie, T. 14, p. 20. Rapport fait au bureau de consultation sur les moyens proposés par *Mr. Jeanetty* pour travailler le platine. Wichtige Schrift, enthält einen Theil der Geschichte des Platins.
12. **1797.** *Mussin-Puschkin*. Annales de chimie, Tome 24, p. 205. Ueber Löslichkeitsverhältnisse des Platinsalms in Wasser. Darstellung des Amalgams aus Platinsalm und Quecksilber. Eine interessante Abhandlung.
13. **1798.** *Guyton de Morveau*. Annales de chimie, T. 25, p. 5. Bedeutende Abhandlung. Beschäftigt sich mit den Eigenschaften des reinen Platinmetalls, dessen sp. Gewicht, Zähigkeit, Härte etc. Es war damals schon das Platin durch Jeanetty in Form von Tiegeln, Blechen und Drähten in die Chemie eingeführt.
14. **1799.** *Proust*. Annales de chimie, Tome 38, p. 146 et 226. Enthält nichts Wichtiges. Lehrt das Platinerz von Kieselerdeverbindungen durch Ventilieren auf einem Tische zu reinigen. Hält den Geruch, den Osmium-iridium beim Erhitzen giebt, für schweflige Säure und die Platinrückstände für Graphit. Hat das Platinchlorid $PtCl_2$ krystallisirt dargestellt.

Второе. Статьи об открытии новых металлов в платиновых рудах.

1. **1803.** *Chenevix*. Philosoph. Transactions, 1803. - Nachricht über die Entdeckung des Palladiums von einem Unbekannten. Arbeiten über die Legirungen des Platins zur künstlichen Darstellung des Palladiums. Ausgedehnte Abhandlung.
2. **1803.** *Descotils*. Annales de chimie, Tome 48, pag. 153. Collet-Descotils, Ingénieur des mines, sa notice sur la cause des couleurs différentes qu'affectent certains sels de platine, présentée à la classe des sciences mathématiques et physiques de l'institut dans la séance du 3. Vendém. an 12. (26 Septembre 1803). Die ersten Anzeichen der Gegenwart von Iridium und Osmium in den Platinerzen.
3. **1803.** *Fourcroy et Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 48 et 50, pag. 5. Ueber denselben Gegenstand. Controle der Arbeit von Descotils und von Mussin-Puschkin über Platinamalgam. Entdeckten ebenfalls Iridium und Osmium, aber ohne die Körper isolirt zu haben.
4. **1804.** *Smithson Tennant*. Philosophical Transactions, p. 441, auch Gehlen's Journ. Bd. 5, p. 166. Dieser ist der eigentliche Entdecker der genannten Metalle, denn er stellte sie zuerst isolirt dar und erkannte sehr genau ihre charakteristischen Eigenschaften. Auch ihre Namen erhielten sie von ihm.
5. **1804.** *Wollaston*. Philosophical Transactions, pag. 419. Erste Entdeckung des Rhodiums mit Angabe der Haupteigenschaften, ferner: Erklärung, dass die Entdeckung des Palladiums von ihm herrühre.
6. **1805.** Ebenderselbe, p.316, über Palladium.
7. **1828.** *Osann*. Poggendorff's Annalen, Bd. 13, pag. 280, Bd. 14. pag. 329. Entdeckung dreier muthmasslich neuer Metalle des Plurans, Polins und Rutheniums, von denen die beiden letzten unzweifelhaft irrthümlich sind.
8. **1844.** *C. Claus*. Bulletin phys. math. de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg, Tome III, p. 311. Lettre de M. Claus à M. Hess sur un nouveau metal Ruthenium. Erste Nachricht über die Entdeckung und Angabe der charakteristischen Merkmale seiner Verbindungen.
9. **1846.** *C. Claus*. Ibidem, Tome V, pag. 241. Genaue Beschreibung des Ruthens und Vergleich desselben mit dem Iridium.

Третье. Статьи о месторождениях платиновой руды, их местоположении и переработке.

1. **1750. 1748.** *Wood's und Don Antonio de Ulloa's* Angaben über die ersten Platinminen in Südamerika. Philosophical Transactions, vol. 46, p. 584.
2. **1809.** *Wollaston*. Philosophical Transactions. Vorkommen des Palladiums im Golde von Brasilien.
3. **1810.** *Gehlen*. Schweigger I, p. 365. Ueber das Vorkommen von Platin in dem Fahlerze im Guadacanal in Spanien von Vauquelin.
4. **1810.** *Claud*. Annales de chimie, vol. 74, p. 99. Palladium im Golde von Brasilien.
5. **1810** *Pevay*. Annales de chimie, vol. 74, p. 111. Platin auf St. Domingo.
6. **1826.** *v. Humboldt*. Annales de chimie et de physique, Tome 32, p. 204. Poggendorff, Bd. 7, pag. 515. Ueber des Vorkommen des Platinerzes in Amerika und über seine Lagerstätte, sein Muttergestein. *Boussingault, Brief an Humboldt*. Poggendorff, Bd. 7, pag. 520.
7. **1828.** *F. H.*- Poggendorff, Bd. 13, pag. 566. Ueber das Vorkommen des Platins im Ural.
8. **1829.** *Zincken*. Poggendorff, Bd. 16, p. 491. Ueber das Vorkommen des Palladiums im Herzogthum Anhalt-Bernburg.
9. **1834.** *Gustav Rose*. Poggendorff, Bd. 31, p. 673. Ueber das Vorkommen des Platinerzes im Ural.
10. **1834** *Berthier et Becquerel*. Poggendorff, Bd. 31, pag. 590. Ueber das Vorkommen des Platins im Brauneisenstein in Frankreich, namentlich in Alloué, Épénède, Plauville et Melle.
11. **1835.** *Princeps*. Asiatic-Researches, vol. 18, pt. 2, pag. 279. Calcutta 1833. Poggendorff's Annalen, Bd. 34, pag. 380. Platin im Goldsande des Birmanenreiches nördlich von Ava.
12. **1835** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 34, p. 381. Vorkommen des Platins in Deutschland, in dem Palladium von Harze.
13. **1835** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 35, p. 514. 10% Palladium in Verbindung mit viel Au. und wenig Ag. im Oro poudre aus der Capitania Porpez in Südamerika.

14. **1837.** *Pettenkofer*. Buchner's Repertorium, Bd. 47, p. 72. Allgemeine Verbreitung des Platins, da es in sehr geringer Menge fast in allen gut untersuchten Silbermünzen vorkommt.
15. **1839.** *Wöhler*. Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 29, p. 336. Ueber das Vorkommen des Osmium-Iridium in einer Medaille.
16. **1847.** *Shepard*. Sillimann american Journ. vol. 4, p. 280. Vorkommen des Platins im Golde von Nord-Carolina.
17. **1849.** *Gueymard*. Comptes rendus, T. 29, p. 814. Vorkommen des Platins in den Fahlerzen von Chapeau (Hautes Alpes) in einer Gangart im Sande von Dras, in verschiedenen Kalksteinen.
18. **1850.** *Mallet*. Philosoph. Magazin, série 3, vol. 37, p. 393. Im Goldsande der Grafschaft Wiklow in Irland.
19. **1850.** *Patterson* und *Teschmacher*. Sillimann american Journ. 2. ser. Vol. 10, p. 121. Vorkommen des Platins im Golde von Californien.
20. **1854.** *Gueymard*. Comptes rendus, Tome 38, pag. 941. Im Departement de l'Isère, im Lias.

Четвертое. Статьи о металлургической переработке платиновой руды.

1. **1792.** *Berthollet* et *Pelletier*. Annales de chimie, T. 14, p. 20. Rapport fait au bureau de consultation, sur les moyens, proposés par Mr. Jeanetty pour travailler le platine.
2. **1807.** *Descotils*. Annales de chimie, vol. 64, pag. 334. Schmelzen des Platinerzes mit Zink, Auflösen in verd. Schwefels. um das Erz in Pulver zu verwandeln.
3. **1829.** *Wollaston*. Philosophical Transactions, vol. 119, pag. 1. Schweigger's Annalen, Bd. 57, p. 69. Poggendorff's Annalen, Bd. 16, p. 42. Wollaston's Methode der Bearbeitung des Platins.
4. **1834.** *Sobolevsky*. Poggendorff's Annalen, B. 33, p. 99. Annalen der Pharmacie, Bd. 13, pag. 42. Russische Methode der Bearbeitung des Platins.
5. **1836.** *Doebereiner*. Zur Chemie des Platins. Stuttgart, 1836. Doebereiner's Methode.
6. **1841.** *Jacquelain*. Annales de chimie et de physique, Bd. 74, p. 213. Man soll die Platinerztlösung mit 25 Theilen Chlorkalium und 36 Theilen Salmiak fällen, den Niederschlag mit Wasser und Salzsäure nach dem Glühen auswaschen.
7. **1847.** *Hess*. Journal für praktische Chemie von Erdmann, Bd. 40, p. 498. Wiederholung der Angabe Descotils zur Erleichterung der Lösung des Platinerzes, dieses mit 3-4 Th. Zink gut zusammenzuschmelzen und das Zink mit SO₃ und Wasser aufzulösen, um pulverförmiges Platin zu erhalten. Für grosse Stücke Platinerz ist diese Methode unerlässlich.
8. **1859.** *H. Sainte-Claire-Deville* et *Debray*. Annales de chimie et de physique, Tome 56, pag. 386. Neues Schmelzverfahren des Platinerzes.

Пятое. Статьи по анализу платиновой руды

а) часть, растворимая в «царской водке»

1. **1814.** *Vauquelin*. Annales de chimie, vol. 89, p. 225.
2. **1828.** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, B. 13, p. 527.
3. **1836.** *Doebereiner*. Zur Chemie des Platins. Stuttgart.
4. **1854.** *Claus*. Beiträge zur Chemie der Platinmetall. Dorpat.
5. **1862.** *Gibbs*. Americ. Journ. of Science and Arts, vol. 34. Ein noch ganz neuer, nicht erprobter Vorschlag zur Analyse der Platinerze.

б) остатки, не растворимые в «царской водке», и осмистый иридий

6. **1804.** *Tennant*. Philosophical Transactions, p. 441.
7. **1814.** *Vauquelin*. Annales de chimie, 89, p. 150.
8. **1823.** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 13, p. 527.
9. **1834.** *Woehler*. Poggendorff. Bd. 31. Aufschliessen mit Chlor auf trockenem Wege mit Kochsalz.
10. **1834.** *Persoz*. Annales de chimie et de physique, Tome 55, p. 210, und Journal für praktische Chemie von Erdmann, Bd. 2, p. 473. Aufschliessen mit Schwefel-Natrium.
11. **1844.** *Frémy*. Annales de chimie et de physique, Tome 12, p. 511.
12. **1844.** *Claus*. Bulletin phys. math. de l'Académie de St. Pétersbourg, Tome 3, p. 354.

13. 1846. *Fritzsche*. Bulletin phys. math. de l'Académie de St. Pétersbourg, Tome 5, p. 186.
14. 1854. *Claus*. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat.
15. 1859. *H. Sainte-Claire-Deville*. Annales de chimie et de physique, Tome 56, pag. 386. Aufschliessen mit Baryumhyperoxyd und salpetersaurem Baryt.

Шестое. Об анализе различных синтезированных соединений платиновых металлов

В статьях Берцелиуса, Доберейнера, Клауса и Девиля встречаются единичные сведения по анализу синтезированных соединений платиновых металлов. Синтезу соединений в этой монографии следует отвести отдельную главу.

Седьмое. Статьи, в которых одновременно рассматриваются все платиновые металлы

1. 1803. *Fourcroy* und *Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 48, p. 177. Tome 50, p. 5.
2. 1813 u. 1814. *Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 88, p. 167. Tome 89, p. 150. Zerlegung des Platinerzes.
3. 1826 u. 1829. *Osann*. Poggendorff's Annalen, Bd. 8, p. 505. Bd. 11, p. 311. Bd. 13, p. 282. Bd. 14, p. 329. Bd. 15, p. 158. Analyse des russischen Platinerzes und neue Metalle darin.
4. 1828 u. 1829. *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 13, p. 435 und Bd. 15, p. 158. Untersuchung aller Platinmetalle, Analyse des Erzes.
5. 1835. Fr. Doebereiner. Analysirverfahren des Platinerzes.
6. 1836. W. Doebereiner. Zur Chemie des Platins. Stuttgart, 1836. Eigenschaften der Platinmetalle und Analyse.
7. 1844. *К. Клауса*. Химическое исследование уральской платиновой руды и металла рутения. Казани 1844.
8. 1854. *C. Claus*. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat, 1854. Analysirverfahren, neue Verbindungen.
9. 1859. *H. Sainte-Claire-Deville* et *Debray*. Annales de chimie et de physique, 3ème Série, Tome 56, p. 385. Metallurgie und Analyse der Platinmetalle.

Восьмое. Статьи об отдельных платиновых металлах А) О платине

1. 1806. *Proust*. Gehlen, Annalen der Chemie und der Physik, Bd. 1, p. 347. Knallplatin
2. 1806. *Fourcroy* et *Vauquelin*. Gehlen's Annalen, Bd. 1, p. 348. Knallplatin.
3. 1807. *Descotils*. Annales de chimie, vol. 65. Erhielt Platinmohr durch Zusammenschmelzen von 6 Thl. Platinerz mit 4 Thl. Zink und Auflösen der Legirung in verdünnter SO₃. Kannte aber seine Eigenschaften nicht.
4. 1812. *Berzelius*. Schweigger's Annalen, Bd. 7, p. 55 und Bd. 34, p. 81. Oxyde des Platins und Palladiums.
5. 1813 u. 1814. *Vauquelin*. Annales de chimie, Tome 88, p. 167. Tome 89, p. 150. Schweigger's Annalen, Bd. 12, p. 265 und 283. Analyse der Erze.
6. 1817. *Vauquelin*. Annales de chimie et de physique, Tome 5, p. 261 und 392. Schwefelplatin PtS; Verhalten des PtCl₂ in der Hitze, Gewinnung des Chlorürs PtCl und dessen Doppelsalze, schwefelsaures Platinoxidul.
7. 1819. *Clarke*. Gilbert's Annalen, 62, p. 357. Verhalten des Platins vor dem Knallgebläse. Darstellung seiner Legirungen mit Eisen, Kupfer und des Palladiums mit Kupfer und Nickel.
8. 1819. *Clarke*. Gilbert's Annalen, 62, pag. 269. Legirung von 10% Platin mit Gold im Knallgebläse.
9. 1820. *Edmund Davy*. Philosoph. Transactions, pag. 1. Schweigger, Bd. 31, pag. 310. Platinmohr.
10. 1821. *Boussingault*. Annales de chimie et de physique, Tome 16, p. 5. Silicium- Platin, früher für Kohlenstoff-Platin gehalten.
11. 1824. *Berzelius*. Poggendorff's Annalen, Bd. 1, p. 201. Verbindung des Fluors mit Platin.

12. **1828.** *Magnus.* Poggendorff's Annalen, Bd. 14, p. 242. Grünes ammoniakhaltiges Salz.
13. **1829.** *Liebig.* Poggendorff's Annalen, Bd. 17, pag. 101. Hält den Platinmohr für metallisches Platin.
14. **1829.** *Doebereiner.* Schweigger, Bd. 38, p. 322. Ueber Platinmohr.
15. **1830.** *Hünefeld.* Schweigger, Bd. 60, p. 197. Ueber zwei Doppelsalze $\text{ZnCl} + \text{PtCl}$ und $\text{ZnCl} + \text{PtCl}_2$.
16. **1830.** *Bonsdorff.* Poggendorff, Bd. 19, p. 337. Doppelsalze des Platins.
17. **1831.** *Abich.* Poggendorff, Bd. 23, p. 309. Beschreibung einer kleinen Platinpresse aus Stahl.
18. **1832.** *Marx.* Schweigger's Journal, Bd. 66, p. 159 und 165. Ueber die Schweissbarkeit des Platins. Ausbesserungsverfahren schadhaft gewordener Platintiegel.
19. **1832.** *Lassaigne.* Annales de chimie médicale, Vol. 8, p. 715 und 585. Ueber die in der Chemie angewendeten Reagentien; über die Jodverbindungen des Platins.
20. **1832.** *Doebereiner.* Annalen der Pharmacie, Bd. 2, p.1.
21. **1833.** *Boussingault.* Annales de chimie et de physique, Tome 53, p. 441. Platinhydrür.
22. **1833.** *Doebereiner.* Annales de chimie et de physique, Tome 53, p.204. Ueber das Herschel'sche Platinsalz.
23. **1833.** *Kane.* Philosophical Magazin, Vol. 2, p. 197. Jodplatin = Pt_2J_3 .
24. **1833.** *Boussingault.* Annales de chimie et de physique, Tome 53, p. 444. Die Legirung aus 1 Thl. Pt. und 4 Thl. Zn. lässt beim Auflösen in SO_3 Platinmohr mit 31% Zink zurück.
25. **1834.** *Mather.* Sillimann u. Dana american. Journ. Vol. 23, p. 257. Chlor-Jodid des Platins.
26. **1834.** *Sobolevsky.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 13, p. 42. Poggendorff's Annalen, Bd. 33, p. 99. Ausbeute von Pt. im Ural Arten des Erzes. Metallurgie in Russland.
27. **1834.** *Persoz.* Journ. für pract. Chemie v. Erdm. Bd. 2, p. 473. Annales de chimie et de physique, Tome 55, p. 210. Analyse des Erzes.
28. **1834.** *Brandes.* Annalen der Pharmacie von Geiger und Liebig, Bd. 9, p. 302. Wirkung der Weinsäure und ihrer Salze auf Platinlösungen.
29. **1835.** *W. Doebereiner.* Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 14, p. 10. Chemische Eigenschaften des auf nassem Wege reducirten Platins.
30. **1835.** *Fr. Doebereiner* und *Dr. Weiss.* Liebig's Annalen, Bd. 14, p. 15. Analyse des Platinerzes nach Doebereiner. Herschel'sches Salz. Platinoxyd-Natron.
31. **1835.** *Fr. Doebereiner.* Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 14, p.251. Analyse der Platinerze.
32. **1836.** *Zeise.* Annales de chimie et de physique, Tome 63, p. 411. Poggendorff, Bd. 21, p. 497. Ueber Elaylplatin.
33. **1836.** *Kane.* Edinburgh et London philosoph. Magazin, p.219. Doppelsalz v. $\text{ZnCl} + \text{PtCl}$.
34. **1836.** *W. Doebereiner.* Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 17, p. 67. Platinmohr.
35. **1836.** *W. Doebereiner.* Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 17, p. 250. Ueber mehrere neue Platinverbindungen. Kaliumplatincyanür. Verhalten des blauen Niederschlages mit salpetersaurem Quecksilberoxydul.
36. **1836.** *W. Doebereiner.* Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 17, p. 67. Platinmohr.
37. **1837.** *Henry.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 23, p. 140. Ueber die Hemmung der Wirkung der Gase auf Platinschwamm.
38. **1837.** *Simon.* Poggendorff's Annalen, Bd. 40, p. 441. Arsenige Säure zur Platinlösung giebt mit Ammoniak einen lauchgrünen Niederschlag der Arsen enthält.
39. **1837.** *Rammelsberg.* Poggendorff's Annalen, Bd. 42, p. 137. Cyanverb. des Platins, Pallad. und Iridiums.
40. **1837.** *Nicholson.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 62, p. 71. Verbindung des PtCl_2 mit Coffein.
41. **1837.** *Mulder.* Natuur en Schoeikundig. Archief, 1837, p. 235. Oenanthylsaures Platinoxyd.
42. **1837.** *Frick.* Poggendorff's Annalen, Bd. 10, p. 209. Anwendung des Iridiumoxydes zur schwarzen Malerfarbe.
43. **1838.** *Gros.* Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 27, p. 241. Neue ammoniakhaltige Platinbasen.

44. 1838. *Fr. Doebereiner*. Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 28, p. 238. Negirt die Angabe Sobolevsky's, dass aus sauren Platinlösungen (des Erzes) ein reiner Platinsalmiak gefällt werde.
45. 1838. *Doebereiner*. Journal für practische Chemie von Erdm. Bd. 15, p. 315. Schwefligsaures Platinoxid. $\text{PtO}_2 + 2\text{SO}_2$.
46. 1839. *Kuhlmann*. l'Institut, N. 262, p. 496. Wirkung des Platinschwamms, Bildung von Ammoniak aus H und den Sauerstoffverbindungen des N.
47. 1839. *Zeise*. Annales de chimie et de physique, Tome 72. Poggendorff, Bd. 31, p. 321. Sur l'action de l'acétone sur le deutochlorure de platine.
48. 1839. *Melly*. Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 16, p. 232. Platin auf andere Metalle zu befestigen.
49. 1839. *W. Doebereiner*. Journ. für practische Chemie von Erdmann, Bd. 17, p. 158. Meerschaumpulver mit Platinschwamm zu Platinkugeln und Platinschalen geformt.
50. 1839. *Gerhardt*. PtCl_2 mit Chinin, Strychnin und Chinolin.
51. 1840. *Zeise*. Poggendorff's Annalen, Ergänzungsheft I, p. 159. Ueber Acechlorplatin nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung des Platinchlorids auf Aceton.
52. 1840. *Hoefel*. Gazette médicale, 1840, N. 48. Wirkung der Platinsalze auf den Organismus.
53. 1840. *Knapp*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 110. Ueber das kupferrothe Kalium-Platincyänür, erste Andeutung.
54. 1840. *Reiset*. Comptes rendus, Tome 10, p. 870. Platinbasen (ammoniakhaltige).
55. 1841. 1843. *Boettger*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 35, p. 350. Bd. 39, p. 175. Bd. 47, p. 342. Platiniren von Messing und Kupfer.
56. 1841. *Boettger*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 37, pag. 16. Fällung des Platins durch Zink aus $\text{KCl} + \text{PtCl}_2$ durch Beihülfe von SO_3 .
57. 1841. *Rogers and Boyé*. Transac. of the americ. Philosoph. Society, Vol. 21. Erdmann's Journ. für practische Chemie, Bd. 26, p. 150. Eine eigenthümliche Platinverbindung $5(\text{PtCl}_2 + \text{HCl}) + 2\text{NO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ entstanden aus trockenem PtCl_2 und starkem Königswasser.
58. 1842. *Wittstein*. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 44, Buchner's Repertorium, Bd. 24, p. 45. Platinoxid aus schwefelsaurem Platinoxid.
59. 1842. *Knapp*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 10. Cyanverbindungen des Platins.
60. 1842. *Lutton und Schnederman*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 316. Schwefligsaure Doppelsalze des Platinoxids.
61. 1842. *Himly*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 43, p. 152. Verhalten des $\text{KCl} + \text{PtCl}_2$ zu unterschwefligsaurem Natron.
62. 1842. *Millon*. Comptes rendus, Tome 14, p. 906. Platin löst sich nur in Königswasser, das NO_4 enthält.
63. 1842. *Knapp*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 110 und Bd. 43, p. 113. Cyanverbindungen des Platins.
64. 1843. *Gerhardt*. Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 28, p. 66. Platinchlorid mit Chinin.
Bd. 28, p. 75. Platinchlorid mit Strychnin.
Bd. 28, p. 78. Platinchlorid mit Chinolin.
65. 1843. *Doebereiner*. Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 29, p. 451. Wirkung des Platinmohrs auf Mannit, Glycerin und Zucker.
66. 1843. *Blyth*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 50, p. 29. Einwirkung des PtCl_2 auf Narcotin.
67. 1843. *Millon et Reiset*. Comptes rendus, Tome 16, pag. 1190. Contactversuche. Platinschwamm gemischt mit Weinsäure verbrennt sie schon bei $160-250^\circ$.
68. 1844. *Reiset*. Comptes rendus, Tome 18, p. 1103. ammoniakhaltige Platinbasen.
69. 1844. *Doebereiner*. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 53, p. 145. Wirkung des Platinschwamms auf Wein-Trauben- und Bernsteinsäure.
70. 1844. *Pleischl*. Poggendorff's Annalen, Bd. 63, p. 111. Ueber Blasenbildung der Platingefäße.

71. **1844.** *Claus.* Bulletin Phys. math. Tome 3, p. 38. Erste Arbeit über Platin und Platinrückstände.
72. **1844.** *Reiset.* Annales de chimie et de physique, 3ème série, Tome 11, p.477. Platinbasen.
73. **1844.** *Marchand.* Journ. für pract. Chemie von Erdmann, Bd. 33, p. 385. Ueber das specifische Gewicht des Platins. Wichtiger Artikel.
74. **1844. 1845. 1847.** *Peyrone.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 51, p. 1. Bd. 55, p. 205. Bd. 61, p.178.
75. **1845.** *Elsner.* Chemie von Erdmann, Bd. 35, p. 310. Ueber Trennung des Platins vom Zinn.
76. **1845.** *W. Doebereiner.* Poggendorff's Annalen, Bd. 64, pag. 94. Neue Beiträge zur Dynamik des Platinschwamms.
77. **1846.** *Osann.* Poggendorff's Annalen, Bd.69, pag. 453. Untersuchung des Platinrückstandes.
78. **1846.** *Knapp und Schnedermann.* Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 37, p. 461. Doppelcyanüre des Platins.
79. **1846.** *Fresenius.* Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 59, p. 117-128. Löslichkeit des NH_4Cl + PtCl_2 in Alkohol von 97° . 1 Thl. in 12083 Thl.
80. **1846.** *Unger.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 59, p. 58. PtCl_2 mit Guanin.
81. **1847.** *Liebig.* Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 62, p. 309. PtCl_2 mit Kreatinin.
82. **1847.** *Fritzsche.* Bulletin phys. math. de St. Pétersbourg, Tome 6, p. 250. PtCl_2 mit Harmin.
83. **1847.** *Glasson.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 61, p. 340. PtCl_2 mit Theobromin.
84. **1847.** *Raewsky.* Comptes rendus, Tome 24, p. 1151, Tome 24, p. 794, Tome 26, p. 424. Ammoniakhaltige Platinbasen.
85. **1847.** *Hess.* Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 40, p. 498. Schmelzen von Platin mit Zink zur leichteren Bearbeitung.
86. **1847.** *Nicholson.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 62, p. 71. PtCl_2 mit Caffein.
87. **1848.** *Raevsky.* Comptes rendus, Tome 27, p. 609. PtCl_2 mit Nicotin.
88. **1848.** *Hoffmann,* Quarterly Journal of the chemic. Society of London, Vol. 1, p. 159. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 67, p. 128-174. PtCl_2 mit den Anilinbasen.
89. **1848.** *Hittorf.* Poggendorff's Annalen, Bd. 72, pag. 481. Oxidation des Platins in schmelzendem Salpeter bei einem Starken elektrischen Strom. Blaue Verbindung.
90. **1848.** *Laurent.* Annales de chimie et de physique, 3ème série. Tome 24, p. 302. PtCl_2 mitgechlortem Cinchonin.
91. **1848.** *Frankland und Kolbe.* Liebig's Annalen. Bd. 65, p. 271-286. Kyanaethin-Platinchlorid.
92. **1848.** *Merk.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 66, p. 123. Papaverin-Platinchlorid.
93. **1849.** *Raewsky.* Annales de chimie et de physique, 3ème série. Tome 25, p. 332. Nicotinplatinchlorid.
94. **1849.** *Boedecker.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 69, p. 42. Platinchlorid mit Pelosin und Berberin.
95. **1849.** *Schrötter.* Bericht der Wiener Academie, p. 303. Platin entzündet sich in Phosphordampf zu PtP ; ebenso Palladium.
96. **1849.** *Wurtz.* Comptes rendus, Tome 28, p. 223. Chlorplatin mit Methyl- und Aethylamin.
97. **1849.** *Salvétat.* Annales de chimie et de physique, 3ème série. T. 25, p. 342. Platin als graue Porzellanfarbe.
98. **1849.** *Nicholson.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 71, p. 79-105. Chlorplatin mit Strychnin.
99. **1849.** *Rochleder.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 71, p.8. Mit Formylin.
100. **1849.** *Blyth.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 73. Mit Coniin.
101. **1849.** *Wertheim.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 58. Mit Piperin.
102. **1849.** *Quadrat.* Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 300-303.
103. **1849.** *Gerhardt.* Comptes rendus des trav. chim. 1849. Liebig's Annalen. Bd. 76. p. 307. Platinbasen.
104. **1850.** *Wurtz.* Annales de Chimie et de physique, 3ème série. Tome 30, p. 443. Platinbasen.

105. **1850.** *Gerhardt*. Comptes rendus des travaux chim. 6me année 273-284. Platinbasen.
106. **1850.** *Laurent et Gerhardt*. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 73, p. 223. Comptes rendus des trav. chimie 1849. Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 46, p. 451. Wirkung des Ammoniaks auf PtCl_2 .
107. **1851.** *Buckton*. The Quarterley Journal of the chem. Society, Vol. 4, p. 26. Diplatossamin + Cyan.
108. **1851.** *Genth*. Keller und Tiedemann's Nordamerikanische Monatsberichte, Bd. II, p. 8. Ann. der Pharm. Bd. 80, p. 276. Co_2O_3 , $3\text{NH}_4\text{Cl}$ + 2PtCl_2 .
109. **1851.** *Stenhouse*. Liebig's Annalen der Pharm.. Bd. 78, p. 24. Chlorplatin mit Spartein.
110. **1851.** *Anderson*. Liebig's Annalen der Pharm.. Bd. 77, p. 341. Chlorplatin mit Codein.
111. **1851.** *Chaudet*. Phil. Magazin and Journ. of Sciences, 4 Series, Vol. 2, p. 253. (Eigenthümliche Verbindung.)
112. **1851.** *Hoffmann*. Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 78, p. 253. Tetraethylammonium-Platinchlorid.
113. **1852.** *Andrews*. Chemical. Gazette, p. 379. Bestimmung des Atomgewichtes.
114. **1852.** *v. Babo und Hirschbrunn*. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 84, p. 10-32. Sinkalin-Chlorplatin.
115. **1852.** *Knop*. Pharmaceutisches Centralblatt. Vermuthet, dass alles Platinmohr durch Alkohol dargestellt, Aethylverbindungen enthalte.
116. **1852.** *Buckton*. Quarterly Journal of the Chem.. Society of London, Vol. 5, p. 213. Verbindung des Diplatossaminchlorür mit PbCl , ZnCl , CuCl und HgCl .
117. **1853.** *Jevreinoff*. Polytechnisches Centralblatt, p. 509. Platinlösung zum Platiniren.
118. **1854.** *Buckton*. Quarterly Journal of the Chemical Society of London, Vol. 7, p. 22. Rhodanverbindungen des Platins.
119. **1854.** *Claus*. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 13, p.97. Platinbasen.
120. **1854.** *How*. Quarterly Journ. of the Chemical Society of London, Vol. 7, p. 48. Salpetersäure und platinhaltiges Silber.
121. **1855.** *Anderson*. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 96, p. 199. Verbindung des Pyridins und Picolins, in welchen 2 Aeq. H weniger sind.
122. **1855.** *Schaffarick*. Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Wien. Berichte B. 17, p. 17-91. Doppelcyanüre des Platins.
123. **1855.** *Clementi*. Il nuovo Cimento, compilato da Matteuci e Piria. Hält den Niederschlag, den Jodcalium in Platinlösung giebt, für Pt_2J_3 .
124. **1855.** *Anderson*. Philosoph. Magazin, 4 série. Vol. 9, p. 115. PtCl_2 mit Picolin und Collidin und ihre Abkömmlinge.
125. **1855.** *Mallet*. Sillimann und Dana Americ. Journal. Vol. 20, p. 340. Krystallform des geschmolzenen Platins.
126. **1855.** *Boettger*. Polytechnisches Centralblatt. Ueber Platinirung.
127. **1856.** *Caranza*. Comptes rendus. Tome 42. p. 344. Fixage de platine.
128. **1856.** *Grimm*. Annalen der Pharmacie. Liebig. Bd. 99. p. 95-96. Platinbasen.
129. **1856.** *Salm – Horstmar*. Poggendorff's Ann. Bd. 99, p. 638. Chlorplatin-Chloraluminium.
130. **1856.** *Weselsky*. Bericht der Sitzungen der Academie zu Wien. Bd. 20. Sesquiverbindungen des Cyans mit Pt. – p. 282.
131. **1856.** *Kefenstein*. Kopp und Liebig's Jahresbericht. Krystallform der Platinbasen, der Doppelsalze des Rhodiumsesquichlorürs und Iridiumsesquichlorürs mit Chlorammonium.
132. **1857.** *Köttig*. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 71, p. 190. Schmelzen von Platinblech mit Salpeter im Porcellantiegel.
133. **1857.** *Sella*. Memorie della R. Accademia della scienze di Torino (2) 18. Krystallgestalt der Salze von Peyrone.
134. **1857.** *Sainte-Claire Deville et Caron*. Comptes rendus. Bd. 44, p. 1101. Einige Eigenschaften von Platinmetallen.
135. **1857.** *Hoffmann*. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 103. p. 357. Verbindungen von PtCl_2 mit Ae_3P , Ae_3As , Ae_3Sb .

136. **1857.** *Bertin*. Comptes rendus. Tome 44. p. 1273. Sur la formation de l'eau par l'électrode de platine.
137. **1857.** *Mucklé und Woehler*. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 104. p. 368. Wirkung des Cyankaliums auf die Doppelsalze des Platins und des Iridiums.
138. **1858.** *Martius*. Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 109. p. 79. Borplatin.
139. **1858.** *Noguès*. Comptes rendus, Tome 47. p. 332. Platindraht mit H lange Zeit behandelt und krystallinisch.
140. **1858.** *Newton*. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 143, p. 415. Erhielt ein Patent zum Schmelzen von Platin.
141. **1858.** *Thann*. Sitzung der Academie zu Wien. Bd. 31. p. 13-25. Platincyanäthyl.
142. **1858.** *Henke*. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 106. p. 272. Platinchlorid und Benzonitril.
143. **1858.** *Brunner*. Poggendorff's Annalen. B. 105. p. 496. Liebig's Annalen der Pharmacie. B. 109. p. 258. Platinmohr von grosser Wirksamkeit dargestellt durch dutes reducirtes Eisenpulver.
144. **1858.** *Claus*. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 107. p. 129. Ueber allgemeine Verhältnisse der Platinmetalle³⁸.
145. **1859.** *Wild*. Archiv der Pharmacie. Bd. 148. p. 112. Kupfer und Messing zu platiniren.
146. **1859.** *Knop*. Chemisches Centralblatt. Platinsalmiak absorbiert Stickgas.
147. **1859.** *Sainte-Claire Deville et Debray*. Comptes rendus. Annales de chimie et de physique. 3-ème série. Tome 56, p. 385. Grosse Arbeit über das neue Schmelzverfahren.
148. **1859.** *Bleekerode*. Poggendorff's Annalen. Bd. CIII. p. 656. Analyse eines Platinerzes aus Borneo.
149. **1859.** *Dullo*. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 78. p. 369. Durch starken Druck kann das Lösungsvermögen des Königswassers gegen Platinerz erhöht werden.
150. **1859.** *Knop*. Chemisches Centralblatt. 1859. p. 241 und 362. Ueber das Explodiren des Platinsalmiaks welcher Stickstoff enthält.
151. **1861.** *Lang*. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 83. p. 272 und 415. Revision der schwefligsauren und salpetrigsauren Doppelsalze des Platins.
152. **1861.** *Gibbs*. Sillimann Americ. Journal (2) Bd. 31. p. 68. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 120. p. 99. Neue Methode das Osmium-Iridium aufzuschliessen und zu bearbeiten.

Б. Статьи о палладии.

1. **1803.** *Chenevix*. Philosophical Transactions. Die Entdeckung und Ankündigung. Versuche von Chenevix das Metall künstlich darzustellen. – Viele Legierungen des Palladiums mit Silber, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Arsen.
2. **1804.** *Wollaston*. Philosophical Transactions. p. 419.
3. **1805.** *Wollaston*. Philosophical Transactions. p. 316.
4. **1809.** *Wollaston*. Beschreibung und Entdeckung über das Vorkommen gediegenen Palladiums im Golde von Brasilien.
5. **1810.** *Cloud*. Gilbert's Annalen. Bd. 36. p. 300, auch Schweigger Bd. 1, p. 370. Vorkommen in Brasilien mit Gold in Zacotinga und Condonga mit Eisenglanz gemengt.
6. **1813.** *Vauquelin*. Annales de chimie. Tome 88. p. 167.
7. **1828.** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen. Bd. 13. p. 454.
8. **1829.** *v. Zinken*. Poggendorff's Annalen. Bd. 16. p. 491. Benecke und Rieneckers Arbeit über das Selen-Palladium bei Tilkerode im Harze.
9. **1830.** *Bonsdorff*. Poggendorff's Annalen. Bd. 19. p. 347. Bromverbindungen des Palladiums.
10. **1837.** *Johnson*. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 11. p. 147.
11. **1837.** *Berzelius*. Poggendorff. B. 35. p. 514. Vorkommen mit viel Gold und wenig Silber in Oro pudre aus der Capitania Porpez in Südamerika, 10% enthaltend.
12. **1838.** *Lassaigne*. Journal de chimie médicale, p. 319 – 351. Bestimmung des Jods in der Vareksoda durch Palladiumchlorür.

³⁸ Под этим годом значилась также работа: «Knopp und Schnedermann. Liebig's Annalen. Doppelcyanüre». Эта статья относится к 1847 г., но там она не приводилась (А.Бутлеров)

13. **1838.** *Lassaigne.* Journal de chimie médicale. Tome 11. p. 57. Jodverbindung des Palladiums.
14. **1840.** *Fallenberg.* Poggendorff's Annalen. Bd. 50. p. 62. Ueber Schwefel und Chlorpalladium.
15. **1841.** *Biewend.* Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 23. p. 258. Schweissbarkeit des Palladiums.
16. **1843.** *Cock.* Philosoph. Magazin. Vol. 23, p. 16. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 49. p. 236. Darstellung des Palladiums aus dem brasilianischen Golde.
17. **1844.** *Fehling.* Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 39. p. 110. Roth's Palladchlorür – Ammoniak.
18. **1848.** *Fischer.* Poggendorff's Annalen. Bd. 74. p. 115. Schwefligsaures Doppelsalz des Palladiums.
19. **1848.** *Idem.* **1847.** Poggendorff. Bd. 71. p. 431. Zur Geschichte des Palladiums, sehr wichtig.
20. **1848.** *Clarke.* Gilberts Annalen. Bd. 62. p. 359. Einige Legierungen des Palladiums mit Nickel, Baryum.
21. **1853.** *Hugo Müller.* Ueber die Palladiumbasen. Inauguraldissertation. Göttingen. Wichtige Abhandlung über die ammoniakhaltigen Basen.
22. **1853.** *Boettger.* Beiträge. Bd. 2, 17. Es fällt H_3P das Palladium aus seiner Lösung, nicht andere Platinmetalle.
23. **1859.** *Boettger.* Poggendorff's Annalen. Bd. 106. p. 495. Verhalten eines mit Palladiumchlorür befeuchteten Papiers gegen verschiedene Gase – Kohlenoxyd, Wasserstoff, Kohlensäure etc.

В. Иридий.

1. **1803.** *Descotils.* Annales de chimie. Tome 48, p. 153. Collet Descotils, Ingénieur de mines, sa notice sur la cause de couleurs différentes qu'affectent certains sels de platine, présentée à classe des sciences mathématiques et physiques de l'Institut dans la séance du 3 Vendémiaire an XII (26. Septembre 1803).
2. **1803** und **1806.** *Vauquelin* et *Fourcroy.* Annales de chimie 48 et 50, p. 5. – Ueber denselben Gegenstand. Controle der Arbeit von Descotils – fanden ein neues, nicht bekanntes Metall in den Platinrückständen.
3. **1804.** *Smithson Tennant.* Philosoph. Transactions p. 411, auch Gehlen's Journ. Bd. 5, p. 166, ist der Entdecker des Iridiums und des Osmiums in den Platinrückständen. – Wichtige Arbeit.
4. **1813.** *Vauquelin.* Annales de chimie. Bd. 89, p. 150 und 225.
5. **1828.** *Berzelius.* Poggendorff's Annalen. Bd. 13. p. 463. Artikel Iridium, stellt die chemischen Verhältnisse dieses Metalls fest.
6. **1834.** *Lassaigne.* Annales de chimie médicale. Tome 11, p. 62. Verbindung des Iridiums mit Jod.
7. **1834.** *Frick.* Poggendorff's Annalen. Bd. 31. p. 17. Anwendung des Iridiumoxydes als schöne schwarze Porcellanfarbe.
8. **1837.** *Bunsen.* Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 23. p. 205. Schmelzen des Iridiums mit Kohle vor dem Knallgebläse.
9. **1844.** *Claus.* Bulletin scientifique de l'Académie des sciences à St. Pétersbourg. Tome 3, p. 38. Ueber das Iridium im Allgemeinen, besonders über das blaue Oxyd.
10. **1846.** *Claus.* Bulletin de l'Académie des St. - Pétersbourg. Tome V, p. 241. Iridium verglichen mit dem Ruthen.
11. **1847.** *Claus.* Bulletin de St. - Pétersbourg. Tome 6, p. 273. Verhalten der Iridiumlösung gegen salpetersaures Silberoxyd und gegen die Salze der SO_2 .
12. **1847.** *Fellenberg.* Poggendorff's Annalen. Bd. 41. p. 210. Bd. 44. p. 220. Aufschliessen des Osmium-Iridiums mit Schwefel und kohlen-saurem Alkali.
13. **18 ?** *Karmrodt* und *Uhrlaub.* Annalen der Pharmacie. Liebig. Bd. 81, p. 21. Ueber ein neues Iridiumsalz, das Natrium-Iridiums-esquichlorür.
14. **1852.** *Skoblikoff.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 10, p. 25. Recherches sur quelques combinaisons nouvelles d'Iridium. Iridiumbasen.

15. **1854.** *Claus*. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Besondere Schrift, - Iridiumsalze, Reactionen, Reinheit des Metalls, Gewinnung, Iridiumbasen.
16. **1857.** *Oppler*. Dissertation. Göttingen. Jodverbindungen des Iridiums.
17. **1860.** *Claus*. Bulletin de l'Académie de St. - Pétersbourg. 2ème série. Tome 2, p. 153. Iridium Verglichen mit dem Rhodium. S. auch die beim Osmium angeführten Abhandlungen über das Osmium-Iridium.

Г. Родий.

1. **1804.** *Wollaston*. Philosophical Transaction. Erste Entdeckung und Angabe der Haupteigenschaften.
2. **1813.** *Vauquelin*. Annales de chimie. Tome 88, p.167. Einiges über das Rhodium und Palladium.
3. **1820.** *Faraday* und *Stodart*. Gilbert's Annalen. Bd. 66, p. 197. Schmelzversuche. 1 – 2% Rhodium zu Stahl, wodurch dieser sehr an Härte gewinnt.
4. **1823.** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen. Bd. 13, p. 437. Artikel Rhodium. Bestimmung des Atomgewichtes und der Verbindungsverhältnisse.
5. **1826.** *Thomson*. Schweigger's Annalen. Bd. 47, p. 62. Misslungene Versuche das Atomgewicht des Iridiums und Rhodiums zu bestimmen.
6. **1830.** *Fischer*. Poggendorff's Annalen. Bd. 18, p.257. Phosphorsaures Rhodiumoxyd.
7. **1838.** *Biewend*. Journal für praktische Chemie von Erdmann. Bd. 15, p. 126. Falsche Constitution des Natriumdoppelsalzes.
8. **1840.** *Fellenberg*. Poggendorff's Annalen. Bd. 50, p. 60. Darstellung des Schwefelrhodiums und aus diesem, durch trockenes Chlor, der Chlorverbindung. Auch auf Palladium und Iridium anwendbar.
9. **1844.** *Claus*. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 2, p. 158. Fällung der Ruthenlösung durch Kalk, besonders durch borsaures Natron, Letzteres als Trennungsmetall von den anderen Platinmetallen.
10. **1854.** *Claus*. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 13, p. 94. Ueber eine ammoniakhaltige Rhodiumbase.
11. **1854.** *Claus*. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Ueber Darstellung, Reinheit, Reactionen und Salze des Rhodiums.
12. **1860.** *Claus*. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg 2ème série. Tome 2, p.158. Rhodiumoxyde und Salze, besonders Sauerstoffsalze.

Е. Осмий.

1. **1803** und **1804.** Die beim Iridium erwähnten Abhandlungen von *Descotils*, *Fourcroy* und *Vauquelin*, besonders aber die von *Smithson Tennant*, Philosophical Transactions 1804.
2. **1817.** *Laugier*. Schweigger's Annalen. Bd. 19, p. 70. Darstellung der Säure aus den Platinrückständen.
3. **1828.** *Berzelius*. Poggendorff's Annalen. Bd. 13, p. 527. Atomgewicht und Verbindungen.
4. **1834.** *Woehler*. Poggendorff. Bd. 31, p.161. Behandeln mit Chlor in einer erhitzten Röhre bei Gegenwart von Kochsalz.
5. **1844.** *Fremy*. Comptes rendus, № 4, 22 Janvier. Annales de chimie et de physique, décembre 1844, p. 457. Aufschliessen des Osmium-Iridiums, osmige Säure und osmigsäure Salze.
6. **1844.** *Claus*. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 3, p. 354. Ueber denselben Gegenstand, osmigsaurer Baryt. Analysen.
7. **1846.** *Fritzsche*. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 5, p. 186. Aufschliessungsmethode des Osmium-Iridiums.
8. **1847.** *Fritzsche* und *H. Struve*. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 6, p. 81. Ueber Osman-osmiumsäure und deren Salze.

9. **1847.** *Dr. Fr. Braueell.* De acidi Osmici in homines et animania effectu, Commentatio physiologica. Casani 1849. Eine interessante Schrift über die Wirkungen der Osmiumsäure auf den Organismus.
10. **1852.** *Butlerow.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Vol. 10, p.177. Oxydationsversuche mit Osmiumsäure, Einwirkung auf Zucker, Gummi, Amylum, Indigo, Salicin, - sehr reine Oxydationsphasen.
11. **1854.** *Fremy.* Comptes rendus. Tome 38, p.1008. Eine neue Methode das Osmium-Iridium zu bearbeiten durchs Erhitzen desselben in Porcellanröhren und Hinüberleiten von atmosphärischer Luft.
12. **1854.** *Claus.* Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Aufschliessen des Osmium-Iridiums. Darstellung der Säure. Reactionen des Osmiumchlorides, Cyanverbindungen.
13. **1858.** *Genth und Gibbs.* Sillim.-Dana American. Journal. Vol. 25, p. 248. Osmiumbase.
14. **1860.** *Eichler.* Bulletin des naturalistes de Moscou. Année 1859. Tome I, p. 132. Ueber einige Anomalien, welche die Osmiumsalze zeigen.
15. **1860.** *Martius.* Ueber die Doppelcyanüren des Osmiums. Inauguraldissertation. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 107, p. 357 – 382. Göttingen.
16. **1860.** *Gibbs.* Sillim Americ. Journal. Vol. 29, p. 427. Osmiumverbindungen. Reaction des Rithens.
17. **1863.** *Эмилъ Якоби.* Монографія металла Осмія. Диссертація. С. Петербургъ. **1863.** *Emil Jakobi,* Monographie des Osmiummetalls. Dissertation.
18. **1863.** *Claus.* Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle von Claus (Schluss). Ueber das Osmium von Jacobi. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. 1863.

Ж. Рутений.

1. **1844.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 3, p. 311. Lettre du D^r. Claus á M^r. Hess sur un nouveau metal Ruthenium. Erste Nachricht über Entdeckung und Angabe der charakteristischen Merkmale seiner Verbindungen.
2. **1846.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 5, p. 241. Genauere Beschreibung des Rutheniums und Vergleich mit dem Iridium.
3. **1844.** *Claus.* Химическое исслѣдованіе остатковъ уральской платиновой Руды и новаго металла Рутенія. Казань. (Chemische Untersuchung der Rückstände des uralischen Platinerzes und neuen Metalles Ruthenium. Kazan. 1844. Eine Brochüre, welche nicht im Buchhandel erschien ist, aber einen vollen Demidow'schen Preis von 1000 Banco-Rublen erhalten hat. In dieser Schrift sind die Arbeiten des Verfasser über Platinrückstände und Ruthen zusammengestellt.
4. **1845.** *Osann.* Poggendorff's Annalen. Bd. 64, p. 208. Ossan erklärt, dass das Ruthen von Claus nichts anderes als sein 1828 entdecktes Polin ist.
5. **1845.** *Claus.* Poggendorff's Annalen. Bd. 64, p. 622. Zurückweisung der Behauptung von Ossan.
6. **1845.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome V, p. 182. Kritik der Osann'schen Arbeit von 1828.
7. **1854.** *Claus.* Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Darstellung, Reactionen der Lösung. Cyanverbindungen.
8. **1854.** *Fremy.* Comptes rendus. Tome 38, p. 1008. Darstellung des Ruthenoxydes RuO₂ in der Krystallform von Zinnstein, SnO₂.
9. **1859.** *Sainte-Claire-Deville et Debray.* Annales de chimie et de physique. 3ème série. Tome 56, p. 386. – Genaue Bestimmung des sp. Gewichtes des Ruthens. Analysen vieler Arten Osmium-Iridiums. Diese Arbeit ist eine allgemeine, sie bezieht sich mehr oder weniger auf alle Platinmetalle wie die Arbeiten von *Berzelius*, *Doebereiner* und *Claus*.
10. **1859.** Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. 2ème série. Tome I, p. 97. Ruthenhypersäure.
11. **1861.** *Claus.* Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 4, p. 453-483. Ruthenbase, Ruthensalze.

ПРЕПЪЯ ГЛАВА

МЕПЛАЛУРТУЯ ПЛАТИНЫ,

или превращение «сырьё» руды в ковкий металл, поддающийся обработке

Кто первым научился из платиновой руды получать чистый металл – неизвестно. В то же время из сообщений Вуда Браунриггу можно с уверенностью заключить, что аборигены Южной Америки и/или испанские завоеватели владели искусством изготовления из платиновой руды таких предметов, как кольца, цепочки, табакерки и другие изделия. Отсюда следует вывод, что либо эти мастера умели плавить руду; либо – что уж совсем невероятно – грубым американцам пришла идея получать ковкую платину способом, позднее распространенным в Европе, то есть путем прессования платиновой губки (платиновые порошки получали прокаливанием двойных солей хлороплатины и аммиака).

Методы, применявшиеся в Европе 23 года спустя после первого открытия руды и позволявшие делать небольшие предметы из платины, включали прессование, прокатку и обработку молотком платиновой губки. Первым, кто начал применение этих методов, был де Л'Исля. В 1774 году Морво повторил опыт де Л'Исля, однако он разработал свой метод, лучше и целесообразнее, чем у де Л'Исля. Метод Морво заключался в том, что платиновую руду он плавил со свинцом, свинец из полученного сплава отгонял, а затем остаток опять плавил, но уже с мышьяком и костяной золой. Он очень расхваливал этот способ в письме Бюффону. Вслед за Морво путем плавления платины с мышьяком Эшард также изготавливал из платины маленькие предметы, а Рошон аналогичным образом получил сплав платины с оловом и медью, из которого он сделал очень большое фокусирующее зеркало. Жанетти довел процесс плавления платиновой руды до совершенства и учредил в Париже платиновую фабрику, на которой изготавливали не только платиновую посуду для химических целей, но и изящные кофейники, светильники, драгоценности, предподносимые королям, высокохудожественные часовые цепочки. Процесс плавления, который, судя по экспериментам первых создателей химической истории платины – Шеффера⁴¹⁾, Льюиса⁴²⁾ и Маргграфа, вероятно, каким-то образом попал в Европу из Америки, просуществовал здесь (в Европе – Н.Ф.) недолго. Он был полностью вытеснен выше упомянутым процессом прессования, который в большом масштабе применяли Бреан и Вокелен на своем великолепном заводе, которой они открыли в Париже для получения платины и с которым Жанетти конкурировать не смог.

Практически одновременно с Жанетти Волластон в Лондоне также основал платиновую фабрику, где делали хорошие, красиво обработанные предметы из платины для химических целей, но другим способом, который был долгое время засекречен и опубликован только в 1829 году, незадолго до смерти Волластона. Между тем несколько позднее горный инженер П.Г. Соболевский⁴³⁾ в Санкт-Петербурге, ничего не зная о методе Волластона и Бреана, разработал свой, оригинальный процесс прессования для получения платины из платиновой руды, добываемой в больших количествах на Урале, причем этот процесс в главных чертах совпадал с методами, предложенными выше названными металлургами. Тот факт, что различные химики, независимо друг от друга, натакивались на один и тот же метод получения чистой платины, по всей видимости, обусловлен свойством платинового порошка при трении, прессовке и/или ковке спекаться и приобретать металлический блеск, и это свойство было замечено на самой ранней стадии изучения платины.

Итак, существует два основных метода превращения руды в ковкую платину: процесс плавления, который мы хотим назвать именем искусного фабриканта Жанетти, и процесс прессования, названный нами именем Волластона.

Процесс Жанетти – процесс плавления

Некто Шабанон, владевший платиновыми слитками, поручил искусному парижскому ювелиру Жанетти, прибывшему во Францию из Мадрида (в Испании он был учителем химии), изготовить из этих слитков различные драгоценности. Жанетти превосходно справился с поставленной перед ним задачей. Будучи интеллигентным человеком, Жанетти, занявшись новым для него делом, не смог выяснить у Шабанона, как были получены слитки платины, и потому он занялся собственными исследованиями. С большими затратами денег и времени ученый не только разработал свой метод, но и довел его до совершенства. Подробности своего метода сам изобретатель рассказал членам комиссии, состоящей из Бертолле⁴⁴⁾ и Пельтье⁴⁵⁾, которые, в свою очередь, доложили о процессе Жанетти членам Парижской Академии. Комиссии очень понравился Жанетти и его изобретение, и они предложили дать ему национальную премию (за это открытие – Н.Ф.). В докладе собственно словами Жанетти его метод описан так:

«Платиновую руду надо размешать с водой и золой, чтобы освободить ее от пустой породы и – частично – от железа. После этого я беру 3 части платиновой руды, 6 частей белого мышьяка в виде порошка и 2 части очищенного поташа и тщательно перемешиваю. Затем я помещаю тигель вместимостью 40 частей в мою печь, и когда тот хорошо раскалится, переносу в него одну треть приготовленной смеси и даю хорошее пламя. После этого я добавляю вторую треть смеси и, наконец, последнюю, причем каждую порцию перемешиваю с содержимым тигля платиновым шпателем. Затем я даю сильное пламя. Убедившись, что смесь полностью расплавилась, я вынимаю свой тигель из пламени и даю ему остыть. Разбиваю холодный тигель и собираю хорошо выплавленные корольки металла, которые, однако, притягивают магнит. Я измельчаю их и расплавляю повторно аналогичным образом; и если после второго плавления полная очистка от железа не произошла, веду плавку в третий раз (само собой разумеется, с добавлением мышьяка и поташа). Как правило, необходимо повторить процесс плавления два раза. Если я вынужден провести процесс в третий раз, то я объединяю 2 предыдущие плавки, чтобы сэкономить тигель и уголь».

«После этой первой операции я беру тигель с плоским дном такого размера, который позволяет получать расплавленные платиновые диски диаметром 3,25 дюйма. Я нагреваю тигель до температуры «красного каления» и вношу в него шихту, состоящую из 3 частей плавленной с мышьяком измельченной платиновой руды, такого же количества мышьяка и приблизительно 1 части очищенного поташа. Когда я уверен, что шихта полностью расплавилась, я снимаю свой тигель с огня и устанавливаю его для охлаждения на горизонтальное – по возможности – основание, чтобы при остывании получались пластины (диски) одинаковой толщины. Далее я разбиваю тигель и получаю чистую платину массой «3 части и 3 унции». Я заметил, что чем больше мышьяка соединяется с платиной, тем легче и быстрее идет ее очищение. Потом мои диски помещаются в муфельную печь, которая должна быть немного выше по размеру, чем диаметр диска, и располагаются там внутри наклонно относительно стенки печи; я ставлю таким способом 3 пластины на любую сторону; даю сильное равномерное пламя так, чтобы муфель во всех своих частях прогревался равномерно, и закрываю печь в тот момент, когда начинает испаряться мышьяк. Это равномерное каление должно соблюдаться до конца операции, потому что перегрев (даже на какой-то момент) может разрушить все усилия, которые до сих пор были приложены. Процесс испарения длится 6 часов, в течение которых я слежу за тем, чтобы сохранить необходимую степень нагрева и обеспечить его равномерность, а далее я помещаю его (слиток – Н.Ф.) в обычное масло (в течение того же времени), выдерживаю в порядочном жару, чтобы масло сгорало, и я продолжаю эту операцию до тех пор, пока этот слиток, не перестает парить, и я усиливаю нагревание. Пар мышьяка имеет металлический блеск. Без этого агента я бы не смог получить платину в ковкой форме.

Если все указанные предварительные операции были выполнены хорошо, то процесс длится только восемь часов. Затем я помещаю свои пластины в азотную кислоту и кипячу, после чего я переношу их в дистиллированную воду и вновь кипячу до тех пор, пока кислоты больше не останется. Я кладу несколько пластин друг на друга, насколько возможно нагреваю их и кую. При этом я сомневаюсь: может быть, проводить этот первый нагрев в тигле, чтобы никакие примеси не перешли в мои слитки, которые до первого совместного прессования являются только губчатой массой. Следующее нагревание я веду на открытом пламени и делаю сначала четырехугольные куски, которые я со всех сторон проковываю более или менее длительное время, после чего они приобретают округлость, становятся объемными».

Члены комиссии Бертолле и Пельтье советовали брать для очищения руды вместо мышьяковой кислоты фосфорную кислоту и уголь. Они провели опыт, результаты которого оказались весьма положительными, однако фосфорная кислота в то время была еще дорогой, хотя само предложение было вполне разумным и достойным применения.

С теоретической точки зрения в процессе плавления платиновая руда – насколько это возможно – освобождается от примесей неблагородных металлов, таких, как медь и железо, а также от минералов иного типа, например, содержащих хром и железо, от кремнезема и т.п., но от сопутствующих платине примесей платиновых металлов (иридия, родия, палладия) очистка не происходит. Четвертый платиновый металл – осмий в процессе длительного нагревания платины с целью удаления мышьяка, скорее всего, основная его часть, улетучивается в виде осмиевой кислоты. Кроме того, в предметах, изготовленных из такой платины, должно содержаться некоторое количество рутения, потому что осмистый иридий, присутствующий в руде, в процессе прессования (см. ниже) переходит в нерастворимый в кислотах остаток, а в процессах плавления остается в массе платины. Какое влияние оказывают на платину примеси других платиновых металлов, улучшают или ухудшают они ее свойства, на сегодняшний день этот вопрос остается нерешенным. Сент-Клер Девиль и Дебрэ считали, что 2 – 5% иридия с включением родия повышают твердость платины, ее химическую стойкость, в то же время она становится более хрупкой; они нашли, что присутствие от 10 до 20% иридия крайне ухудшает свойства платины и делает ее непригодной для последующего применения. С другой стороны, видя, какой труд и старания вкладывают производители платины, особенно в процессе прессования Волластона, чтобы получить ее свободной от всех примесей, но особенно от иридия, ибо именно от чистоты платины зависит удача получения ковкого металла, мы не можем отрицать, что ее свойства преимущественно зависят от примесей. Не стоит сомневаться, что сплав иридия с платиной, полученный в процессе плавления, будет обладать иными свойствами, чем спрессованная и сильно прокаленная смесь металлов, однако этот вопрос еще витает в воздухе. Более длительные опыты, чем те, которые проводили удачливые французские химики, дали удовлетворительный ответ на этот вопрос. Производители платины не привязаны к процессу плавления.

Процесс Волластона – процесс прессования

С целью получения по возможности свободных от иридия растворов платины в царской водке Волластон применял последнюю не концентрированную, а несколько разбавленную. Затем хорошо промывают водой получаемый с помощью хлорида аммиака осадок, который должен иметь светло-желтый цвет, и напоследок отжимают из него остаток промывных вод. После сушки его осторожно и умеренно нагревают в графитовом тигле до тех пор, пока не улетучится весь хлорид аммония, и остается серый, рыхлый, без блеска, платиновый порошок – платиновая губка. Губку, если некоторые куски слиплись, растирают вручную, осторожно, и просеивают порошок через полотно; грубые части растирают снова в деревянной ступке, осторожно надавливая деревянным пестиком, и просеивают еще раз. Тонкий порошок затем еще раз отмывают

водой от грубых частиц и перемешивают его с водой до образования густой суспензии, похожей на кашу, которую переносят в цилиндр и в нем сильно прессуют. Размеры цилиндра: высота 6,5 дюйма, верхний диаметр – 1,12 дюймов, нижний – 1,23 дюйма; нижний конец плотно закрыт стальной пробкой, которая входит внутрь на 1,25 дюйма и обмотана непромокаемой бумагой, способствующей свободному стеканию воды. Внутренность цилиндра намазывают жиром, ставят его в сосуд, наполненный водой, и сам цилиндр также наполняют водой, а затем уже платиновой суспензией до заполнения. При таком способе заполнения цилиндра не возникает пустот и неравномерностей. Кладут на платиновую «кашу» сначала кружок такой же непромокаемой бумаги, потом кружок шерстяной ткани и выдавливают при помощи деревянного цилиндра рукой столько воды, сколько возможно при этой манипуляции. Затем сверху кладут еще и медную шайбу, и устанавливают цилиндр вертикально в очень сильно вкручивающийся пресс, стержень которого давит на медную шайбу. После прессования из цилиндра вынимается стальная пробка и, наконец, платиновая губка. Путем прокаливании из последней удаляют оставшуюся влагу и жир, что придает ей большую прочность. Затем губку прокаливают в течение 20 минут при достаточно высокой температуре (нагрев осуществляется коксом) в продувочной печи с сильной тягой; в последние 5 минут нагрев нужно уменьшить. При этом нужно положить платиновую губку на установленный строго горизонтально и посыпанный кварцевым песком керамический поднос, 2,5 дюйма которого находятся на решетке. На поднос кладут жаропрочный колпак цилиндрической формы (по всей вероятности, крышку – Н.Ф.) так, чтобы он нигде не касался платины. Губку вынимают из печи еще раскаленной, кладут ее на наковальню и тотчас же бьют тяжелым молотком, причем многократно. Ее проковывают с разных сторон так, чтобы она не ломалась. В результате этой операции губка настолько уплотняется, что ей можно придать, как и другим металлам, путемковки в нагретом состоянии, любую форму. Если платина на огне покрывается окалиной, то на нее наносят пасту, состоящую из равных частей буры и виннокаменной соли, и снова прокаливают ее в такой же продувочной печи на платиновом лотке под керамическим колпаком, после чего погружают еще горячей в разбавленную серную кислоту.

Что касается русского процесса получения ковкой платины из сырой руды, опубликованного позднее П.Г. Соболевским, то он в основном совпадает с процессом Волластона, но более прост. П.Г. Соболевский нагревал свою чистую соль платины с хлоридом аммиака, которую он осаждал из сильно кислого раствора платины раствором хлорида аммиака. Он думал, что получает ее более чистой, потому что она имела светло-желтый цвет. Платиновую соль он прокаливал не в графитовых, а в платиновых тиглях, просеивал платиновую губку через тонкое сито, заполнял сухим порошком хорошо отполированный чугунный цилиндр и прессовал этот порошок в винтовом прессе точно подогнанным стальным штампом под большим давлением, выдавливая затем из формы платиновую шайбу и прокаливая ее в течение полутора дней в фарфоровой печи. При этом он получал ковкую платину. Спрессованная шайба имела следующие размеры: в высоту – примерно $1/3$ и около $3/16$ в диаметре (размерность не указана – Н.Ф.). Этот процесс после 1836 года был усовершенствован на стадии получения как можно более чистой соли платины с хлоридом аммиака. Ее получали методом Дёберейнера, согласно которому растворы после вскрытия платиновой руды обрабатывались в темноте известковым молоком и известковой водой для того, чтобы осадить железо, медь и платиновые металлы, преимущественно иридий и родий, и далее осаждают невыпавшую платину хлоридом аммония в виде чистой соли.

Платина, полученная этими способами, и полученная из нее химическая посуда, особенно такая, которая должна выдерживать перепад температур, не всегда отвечали необходимым требованиям. Как мне известно, изделия Волластона были превосходными, тогда как на изделиях, полученных парижскими фабрикантами Бреаном и Вокеленом, в результате многократного использования образовывались сначала

маленькие, а затем увеличивающиеся в размерах оспиноподобные пузыри, которые делали посуду непригодной. То же самое явление наблюдалось для монет, которые имели хождение в Санкт-Петербурге. Здесь следует заметить между прочим, что это низкое качество платины, эти пузыри обусловлены газообразными телами, которые развиваются внутри платиновой массы. Это своеобразное качество изделий из платины остается до сих пор необъяснимым; французы сетуют, гадают, но не знают, отчего это явление возникает и отчего зависит.

Чтобы пролить некий свет на этот еще необъясненный факт, мы хотим немного подробнее остановиться на деталях процесса получения ковкой платины (процесса Волластона).

Прежде всего о растворении руды. Она растворяется в царской водке очень медленно, и данные о необходимом количестве кислоты очень различаются, что, очевидно, зависит и от самой кислоты, и от степени измельчения руды. Для растворения обычной руды в виде не очень крупных кусков необходимо приблизительно на одну часть руды взять 8 – 10 частей кислоты средней силы. П.Г. Соболевский брал 10 – 15 частей. В случае тонкой порошкообразной руды в том виде, как ее используют для совместного плавления с цинком и последующей обработки сплава разбавленной серной кислотой, берут 4 – 5 частей кислоты той же самой силы, и растворение происходит, соответственно, за более короткое время; если, согласно Дулло, применить давление, более высокое, чем атмосферное, то требуется еще меньше времени. Для растворения руды в Санкт-Петербурге сначала нашли применение реторты оригинальной конструкции, затем большие открытые фарфоровые чаши и, наконец, фарфоровый аппарат «с горлом» и крышкой из фарфора. Их размещали в стеклянном шкафу с хорошей вытяжкой и нагревали на песчаной бане. Но лучше растворение вести в больших керамических сосудах с плотно закрывающейся крышкой, которые глубоко опущены в паровую баню. В крышке сверху имеется отверстие для погружения внутрь стеклянной трубки, через которую удаляются пары кислоты или, согласно Дулло, трубки, которая изгибается вниз в виде колена и на 3 фута погружается в приемник, заполненный водой. Когда процесс растворения заканчивается, раствор отделяют от нерастворившейся части руды, разбавляют его водой и помещают в большую эмалированную или глиняную емкость для отстаивания; очищенный от осадка раствор соединяют с раствором аммиака. Все производители платины и химики знают, что если выпавшая соль чистая и не содержит примеси иридия, то осадок получается очень чистый, светло-желтый, а красный или грязный кирпичный цвет осадка указывает на значительное содержание в нем иридия. Волластон пытался добиться получения чистого соединения платины с хлоридом аммиака, растворяя платиновую руду в очень разбавленной кислоте, он считал, что при этом в раствор должно переходить меньше иридия. Однако в ходе работы Волластоном было обнаружено влияние состава руды. Американская руда в несколько раз беднее иридием, но более богата родием, а содержание родия – в отличие от иридия – не влияет на качество платиновой соли. Образующаяся соль иридия с хлоридом аммиака имеет абсолютно одинаковый состав и изоморфна соли платины, она трудно растворима в воде и фактически входит в состав платиновой соли. В то же время родий с хлоридом аммиака образует очень легко растворимую двойную соль иного состава и гетероморфную по сравнению с солью платины, поэтому он остается в растворе. Раствор уральской платиновой руды богат иридием и дает с хлоридом аммиака красный иридийсодержащий осадок. П.Г. Соболевский полагал, что это происходит в случае осаждения платины из очень кислого раствора, так как присутствие свободной кислоты препятствует растворению соли иридия. Это предположение совершенно ошибочно: напротив, свободная кислота не может способствовать при определенных обстоятельствах осаждению иридиевой соли. Технологи опробовали разные способы, но научной основы их опыты не имели.

Так, следует получать чистую платиновую соль при постепенном добавлении хлорида аммиака в раствор и не допускать его избыток.

Необходимо найти способ перевода дихлорида иридия IrCl_2 , который присутствует в платиновом растворе (по всей видимости, Клаус здесь ошибается, и речь идет о тетрахлориде IrCl_4 – Н.Ф.) в полуторный хлорид, Ir_2Cl_3 , образующий с хлоридом аммиака легко растворимое соединение, подобное соли родия. Это соединение не выпадает в осадок вместе с солью платины. Указанное превращение имеет несколько особенностей, а именно:

П е р в о е. В присутствии щелочи и гидроксидов щелочноземельных элементов отщепляется хлор иридиевой соли, но оксид иридия не выделяется.

Поэтому метод, предусматривающий обработку платинового раствора смесью известкового молока и известковой воды, нашел широкое применение для русского производства платины. Таким способом получается более чистая желтая соль платины с хлоридом аммония. Полнота очистки в методе Дёберейнера зависит главным образом от превращения хлорида иридия в полуторный хлорид посредством хлорида калия. Тогда больше иридия остается в растворе.

Вместо известки можно с успехом применять углекислый натрий и одновременно – немного поваренной соли. При этом все железо и медь осаждаются из раствора, и осаждаются также некоторая часть платиновых металлов; состояние тех платиновых металлов, которые остаются в растворе, остается неизменным, только иридий переходит из хлорида в полуторный хлорид, остающийся в растворе, в то время как хлоридом аммония осаждаются чистая желтая соль платины. Этот метод до сих пор не нашел применения.

В т о р о е. Если ведется это превращение одновременно на свету и при нагревании.

Если платиносодержащий раствор выпаривают в фарфоровой чаше досуха и немного нагревают соль в тонком слое на песчаной бане, то хлорид иридия переходит в полуторный хлорид. Сухой остаток растворяют в воде и добавляют хлорид аммония. Чистый осадок особенно красивого светло-желтого цвета выпадает, если раствор постоит некоторое время на солнце. Этот метод, который превосходно удается для переработки малых количеств растворов, для больших – не применим, потому что при нагревании в тонком слое хлорид платины также восстанавливается.

Т р е т ь е. Когда к раствору платины добавляют немного серной кислоты, нагревают его и затем добавляют хлорид аммония, также получают чистую платиновую соль, потому что кислота восстанавливает преимущественно соль иридия.

Ч е т в е р т о е. Когда к раствору платины добавляют немного воды, насыщенной сероводородом, и нагревают, то результат еще более надежный и быстрый, чем при использовании серной кислоты.

П я т о е. К раствору добавляют немного азотистокислого натрия, нагревают и после этого осаждают платину хлоридом аммония.

Эти методы еще не нашли применения для наработок платины в большом количестве. Для этих целей особенно пригоден 4-ый метод.

Для получения хорошей ковкой платины необходимым условием является хорошая промывка чистой соли платины с хлоридом аммиака методом декантации.

Еще одним фактором, влияющим на качество платиновой губки, является присутствие в растворах сырой платиновой руды, наряду с иридием и другими мешающими примесями, значительного количества кремнезема, большая часть которого во время осаждения хлоридом аммиака выпадает в осадок вместе с платиновой солью. Этот кремнезем остается в платиновой губке и может впоследствии при нагревании платинового тигля соединиться с платиной, сплавиться с ней и сделать ее хрупкой и непригодной для последующего применения. Этот кремнезем доставляет много хлопот производителям платины, и от него зачастую зависит отрицательный результат всего

процесса в целом. Этот кремнезем попадает в платиновую губку из сопутствующих платиновой руде силикатов, которые присутствуют в ней в сравнительно малых количествах. Очень важно, чтобы платиновая руда по возможности была освобождена от этих вредных примесей, которые частично растворимы в кислоте. Это может происходить или путем смешения с золой, или путем отдувки, которая заключается в том, что, согласно Прусту, руда тонким слоем рассыпается на плоском столе, снабженном рельефным краем, и над ней пропускается сильный поток воздуха, который создается мехами или лопастным вентилятором, при этом более легкие частицы силикатов удаляются. Не исключено, что примесь кремнезема в платиновой губке и в ковкой платине могла бы стать причиной пузырей в платиновой посуде: можно было бы думать, что при открытом нагревании таких платиновых тиглей часть платины соединялась с кремнием кремнезема до образования твердых хрупких сплавов, выделялся свободный кислород и образовывались пузыри. Но я совершенно не придаю значение этой гипотезе, а присоединяюсь к другой, высказанной Плейшлем³⁹, который с большей вероятностью предполагает, что образование пузырей является результатом неправильного обращения с платиновой губкой при прессовании и ковке, что при этих операциях не все платиновые частицы сильно спрессованы, остается воздух, который является причиной образования пузырей, распространяющихся при частом и повторяющемся сильном нагревании и разрушающих связь частиц платины. С этой точкой зрения становится понятным, почему платиновая посуда Волластона была превосходного качества. Дело в том, что при обработке платиновой губки он проводил все операции с большой осмотрительностью и большей тщательностью, чем все его современники и последователи. Особенно важным было смачивание платинового порошка водой, потому что вследствие адгезии воды на платине, уменьшается адгезия воздуха.

Усовершенствование метода прессования платиновой губки, о котором сообщил Жаклен (*Annales de chimie et de physique*. Tome 74, p. 213), состояло в том, что раствор 100 частей платиновой руды в соответствующем количестве царской водки осаждали раствором 25 частей хлорида калия и 36 частей аммиака. Хорошо промытый и высушенный осадок после полного восстановления постепенно переносили в нагретый платиновый тигель, и после того как все перенесли, прокаливали в течение 20 минут; затем промывают губчатую массу последовательно сначала разбавленной соляной кислотой (чтобы удалить оксиды железа), далее чистой кипящей водой до удаления всего хлорида калия, нагревают платину, состоящую из тонких, мягких, легко слипающихся листков до красного каления, вносят ее, уже накаленной, в нагретый полированный чугунный цилиндр, который снизу укреплен на деревянном листе, служащем основанием, опускают на него хорошо подогнанный цилиндр, сначала со слабым усилием, затем со средним и, наконец, резким ударом, подобным тому, которым забивают сваи; вынимают губку, прокаливают ее и снова прессуют в цилиндре. Жаклен считал, что платиновая губка, полученная его способом, отличается более сильной адгезией, чем платиновый порошок, полученный из чистой соли платины с хлоридом аммония.

Платина, полученная по методу Жаклена, легко ковалась, и этим искусством владели рабочие, занимающиеся получением серебра и золота. Химиков и минерологов заинтересовало предложение Абиха использовать стальную ступку (*Poggendorff's Annalen* Bd. 23, p. 309), с помощью которой можно было получать даже маленькие платиновые тигли. Ее заполняли сухим или влажным платиновым порошком, сдавливали его в форме при помощи пресса стержнем или – за неимением стержня – с помощью нескольких сильных ударов молотка, после этого, удалив основание, выдавливают платину в виде цилиндра из формы, нагревают ее в тигле сначала на слабом, затем на более сильном кузнечном огне и куют горячей на наковальне.

³⁹ Pleischl. Poggendorf. Bd.63, p.111 – 115. 1844. Ueber die Blasenbildung im schmiedbaren Platin.

Процесс прессования просуществовал в платиновой промышленности в течение половины столетия до новейшего времени, до 1859 года, пока трудами Сент-Клер Девиля и Дебре не был разработан новый процесс, явившийся своего рода переворотом в металлургии и платиновой промышленности. В какой-то степени это был возврат к методу плавления Жанетти, но применение мышьяка в нем исключалось. Французские химики предложили удачную идею посредством кислородной горелки большого размера и безопасной конструкции получать такой сильный локальный нагрев, при котором наши тугоплавкие тигли из глины, железа и других материалов очень легко плавятся. Благодаря этой конструкции, металлическая платина сравнительно легко плавится, и это плавление осуществляют в обычном тигле из прокаленной извести. Позднее этот процесс плавления был описан точнее, здесь мы хотим только более подробно, опираясь на данные авторов, которые имели высочайший авторитет в истории платины, проследить его значение для применения платины в химической промышленности. Эти методы особенно важны для переработки уже непригодных, изделий из платины, имеющих любую форму. При этом новые методы обладают преимуществами по сравнению с более ранними, выигрывая и по затрачиваемому времени, и по расходу материалов, потому что прежние методы заключаются в повторном растворении измельченного, ставшего непригодным, платинового изделия в растворе царской водки, от 6 до 8 – кратном по весу, получении соли платины, ее прокалке и прессовке получаемой при этом платиновой губки, короче говоря, в обычном волластоновском методе. Переработка руды – самый дорогой процесс, что, естественно, значительно увеличивает высокую стоимость платины. Ученые дали в своей статье расчет, согласно которому затраты на получение одного килограмма платины по методу плавления составляют не более 0.4 франка, без учета стоимости работы и оборудования, а только на расходные материалы (топливо и светильный газ)^{*)}. Этот расчет, вероятно, справедлив для большого предприятия. На практике для маленьких фабрик цена оказывается примерно в 5 раз выше. Господин Хереус⁴⁶⁾ в Ганау (предместье Франкфурта) рассчитал свои расходы на производство фунта платины методом плавления на каждый вложенный гульден, чтобы сравнить их с расходами на получение платины по методу Волластона. Преимущества, которые имеет метод плавления – это время (а время – деньги) и высокая чистота платины. Все остальные возможные загрязнения платины, за исключением иридия и родия, а именно, палладий, осмий, само собой разумеется, серебро и золото или улетучиваются, или поглощаются известковым тиглем (железо, медь и очень вредный кремнезем). Кроме того, согласно опытам Девиля и Дебре, примесь иридия в этом процессе плавления платины должна не ухудшить ее качество и пригодность, а, напротив, сделать лучше. Ранее я об этом уже высказывался, но для подтверждения этот факт нуждался в более детальных исследованиях. После публикации процесса плавления производители платины стали его использовать, его применили фирма «Десмутис»⁴⁷⁾ и доктор Хереус в Ганау, удачливый и мудрый аптекарь.

Здесь рукопись обрывается...

^{*)} Расчет базируется на следующих фактах: 100 килограммов пиролюзита для получения кислорода стоит в Париже 20 франков, остаток пиролюзита после получения кислорода можно продать на стеклянную фабрику за 10 франков, так что затраты на высококачественный MnO_2 составят только 16 франков. Эти 100 килограммов MnO_2 дают 6 кубометров газа, весом 8.6 килограммов. Таким образом, каждый кубометр газа – кислорода стоит максимально 3 франка. Если учесть расходы на горючие материалы и светильный газ, то кубометр кислорода стоит максимально 4 франка. Такое количество кислорода позволит расплавить 10 кг платины, потому что для одного килограмма металла необходимо только 60 литров газа.

Примечания

- 1) Шмидт К.Г. (Schmidt C.) (1822 – 1894) – химик, медик, член-корреспондент по разряду физических наук (1873). Работал в Дерптском университете (с 1846).
- 2) Фрицше Ю.Ф. (Fritzsche) (1808 – 1871) – химик, ботаник, академик (1852). Основные труды – в области органической химии.
- 3) Якоби Э.Э. (Jacobi). Окончил Медико-хирургическую академию. Под руководством Клауса подготовил диссертацию «Монография металла осмия», которую защитил в 1863 г.
- 4) Браунригг В. (Brownrigg W.) (1711 – 1800) – врач и естествоиспытатель.
- 5) Ватсон В (Watson W.) (1715 – 1787).
- 6) Вуд Ч. (Wood C.) – пробирный мастер.
- 7) Ульоа А. де (Ulloa A de) (1716 – 1795) – испанский морской офицер, физик и математик.
- 8) Руденталь (Rudentael).
- 9) Маргграф А.С. (Marggraf) (1709 – 1782) – немецкий химик. Работал в различных областях химии и металлургии. Усовершенствовал способ получения фосфора.
- 10) Макер П.Ж. (Macquer) (1718 – 1774) – французский химик и врач. Открыл желтую «кровяную» соль (1749), ввел понятие «химическое соединение».
- 11) Боме А. (Baume) – французский химик и технолог. Создал производство хлорида аммония, очистки селитры, фосфора. Изобрел ареометр (1768).
- 12) Бюффон Ж.Л. (Buffon) (1707 – 1788) – французский естествоиспытатель. Почетный член Санкт-Петербургской Академии наук (1776). Основной труд – «Естественная история» (1749 – 1788), в котором высказана мысль о единстве растительного и животного мира и гипотеза развития поверхности земного шара.
- 13) Бергман Т.У. (Bergmann) (1735 – 1784) – шведский минералог и химик. Предложил ряд методов качественного анализа. Составил таблицы химических свойств, которыми пользовались до начала XIX века.
- 14) Крелль Л.Ф. (Crell) (1745 – 1816) – немецкий химик. Основал первый научный химический журнал.
- 15) Мусин-Пушкин А.А. (1760 – 1805) – русский химик. Вице-президент Берг – коллегии. Основные работы посвящены изучению хрома и платины, описанию исследований которой он посвятил более 20 статей. Им предложено два способа получения ковкой платины, синтезирован ряд тройных солей (содержащих анион $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ – Н.Ф.), способ разделения платины и иридия.
- 16) Гитон де Морво Л.Б. (Gyton de Morveau) (1737 – 1816) – французский химик. Основные работы – в области технологии. Создал производство селитры, водорода, стали. Первым применил методы объемного анализа. Был одним из создателей новой химической номенклатуры.
- 17) Пруст Ж.Л. (Proust) (1754 – 1826) – французский химик. Научные интересы – анализ неорганических соединений. Ввел представление о гидроксидах. Открыл один из основных законов химии – закон постоянства состава (1799 – 1806).
- 18) Волластон В.Х. (Wollaston) – английский физик и химик. Открыл два платиновых металла – палладий и родий. Изготовил платиновую проволоку. Работал также в области минералогии, кристаллографии и ботаники.
- 19) Ченевикс Р. (Chenevix) (1774 – 1830) – английский химик.
- 20) Розе В. (Rose V.) (1762 – 1807) – немецкий химик, разработал аналитические методы определения мышьяка, фосфора, диоксида углерода.
- 21) Рихтер И.В. (Richter) (1762 – 1807) – немецкий химик. Работал пробирером в Бреслау, химиком Берлинской фарфоровой мануфактуры. Установил, что элементы вступают в реакции в строгих пропорциях, позже названных эквивалентами.

- 22) Фуркруа А.Ф. (Fourcroy) (1755 – 1809) – французский химик. Участвовал совместно с другими учеными в разработке современной химической номенклатуры. Совместно с Вокеленом установил химическую природу мочевины, а также подтвердил существование иридия, осмия, родия и палладия.
- 23) Теннант С (Tennant) (1761 – 1815) – английский химик. Профессор Кембриджского университета. Открыл иридий и осмий (1804). Занимался агрохимией.
- 24) Берцелиус И.Я. (Berzelius) (1779 – 1848) – выдающийся шведский химик. Его научные исследования охватывали все проблемы химии. Открыл селен и теллур, выделил в чистом виде кремний, титан, тантал, цирконий. Определил атомную массу 45 элементов. Ввел современные обозначения элементов. Предложил термин «катализ».
- 25) Жанетти М.Э. (Jeanetty) (?– 1823) – известный парижский ювелир.
- 26) Бреан Ж.Р. (Breant) (1774 – 1852) – пробирер и управляющий парижского монетного двора.
- 27) Дёберейнер И.В. (Doebereiner) (1780 – 1849) – немецкий химик. Обнаружил каталитические свойства мелкоизмельченной платины. Ему удалось с помощью платины окислить спирт до уксусной кислоты (1821) и диоксид серы – до серного ангидрида (1822).
- 28) Озанн Г.В. (Osann) (1797 – 1866) – профессор химии Дертского и Вюрцбургского университетов. Известен работами в области физической химии и анализа платиновых металлов. Ему принадлежит ложное открытие металлов полина и плурана.
- 29) Рейзе Ж. (Reiset) (1818 – 1896). Известен исследованиями в области органической и координационной химии. Некоторые соединения – $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ и $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ носят его имя.
- 30) Раевский К.И. (1819 – 1879) – русский химик. Синтезировал соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}(\text{OH})](\text{NO}_3)_2$, названную его именем.
- 31) Скобликов М.В. (1825 – 1861). Возглавлял кафедру технической химии Петербургского университета. Известен работами по краскам и сульфидам металлов.
- 32) Мюллер Гуго (Müller) (1832 – 1915). Занимался изучением органических соединений с цианогруппой.
- 33) Жерар Ш.Ф. (Gerard) (1816 – 1856). Профессор химии университетов г. Монпелье и Страсбурга, автор 4-х томов «Курса органической химии».
- 34) Гмелин Л. (Gmelin) (1788 – 1853). Автор «Руководства по теоретической химии». После смерти автора переиздавалось с дополнениями новых сведений. В настоящее время – это наиболее полный справочник по химии. Издание продолжается.
- 35) Гесс Г.И. (1802 – 1850) – русский химик. Профессор Петербургского технологического института. Один из основоположников термохимии. Предложил способ получения теллура. Автор известного учебника «Основания чистой химии» (1831).
- 36) Струве Г.В. (1822 – 1908) – пробирер горного департамента (1849 – 1869). Работал в области аналитической химии. Предложил реакцию на фосфорную кислоту.
- 37) Фреми Э. (Fremy) (1814 – 1894). Профессор Политехнической школы в Париже. Занимался технологией стекла, цемента, стали. В неорганической химии его имя носят две соли $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{KF} \cdot \text{HF}$. Выпустил 6-ти томный «Учебник общей химии» (1854-1857).
- 38) Сент-Клер Девиль А.Э. (Saint-Claire Deville) (1818 – 1881). Профессор Сорбонны. Ввел в химию понятие диссоциации. Получил алюминий реакцией между хлоридом алюминия и натрием. Заложил основы промышленного получения

- алюминия. Совместно с Дебре разработал методы очистки платины и получение ее спутников из остатков (1855 – 1859). По поручению Международной комиссии мер и весов изготовил из сплава Pt (90%) и Ir эталоны метра и килограмма (1872).
- 39) Дебре А.Ж. (Debray) (1827 – 1888) – французский химик. Пробирер Монетного двора. Преподавал в Политехнической школе. Исследовал соединения вольфрама, мышьяка и сурьмы. В области платиновых металлов сотрудничал с Сент-Клер Девилем.
- 40) Гиббс У (Gibbs) (1822 – 1908) – американский химик. Изучал осмистый иридий и разделение входящих в него металлов. Занимался химией рутения и осмия.
- 41) Шеффер Г.Т. (Scheffer) (1710 – 1759) – служащий Шведского Монетного двора.
- 42) Льюис (Lewis) (1714 – 1781) – английский врач.
- 43) Соболевский Петр Григорьевич (1781 – 1841) – выдающийся русский инженер. Первым предложил технологический способ переработки платиновой руды с получением платины, который он довел до такого совершенства, что достиг небывалой по тому времени производительности – 1 пуд/день (1828).
- 44) Бертолле К.Л. (Bertollet) (1748 – 1822) – выдающийся французский химик. Исследовал кислородные кислоты хлора, установил состав аммиака (1785), сернистого водорода и цианистоводородной кислоты (1789). Вместе с Лавуазье, Гитоном де Морво и Фуркруа разработал химическую номенклатуру.
- 45) Пельтье П.Ж. (Pelletier) (1788 – 1842) – французский химик. Основные исследования – в области органической химии. Получил толуол.
- 46) Хереус В.К. (Haereus) (1827 – 1904). Владелец предприятия по производству платины, которое он организовал в 1851 г. в Ханау (Германия).
- 47) Десмутис (Desmoutis). Французская фирма по производству платины. Существовала в середине XIX века.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ В СТЕПЕНИ ОКИСЛЕНИЯ +III С 2-АЦИЛПРОИЗВОДНЫМИ ИНДАНДИОНА-1,3

А.Н. Кочетов, В.В. Кравченко, М.Г. Зайцева, Л.Ю. Аликберова,

*К.А. Шестаков

* Химическая лаборатория Испытательного Лабораторного Центра МГЦД

Синтезированы и охарактеризованы различными методами комплексные соединения Fe(III), Cr(III), Al(III), In(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственным (2-фенил-4-хлорфенилацетил)-индандионом-1,3

Известно, что 2-ацилиндандионы-1,3 (циклические β -трикетоны), в отличие от *транс*-фиксированных 2-арилиндандионов-1,3, образуют в органических растворителях интенсивно окрашенные комплексные соединения с солями Fe(III) [1]. Спектрофотометрически установлено, что стехиометрическое соотношение металл : лиганд для этих соединений является таким же, как для нециклических β -дикетонов, и равно 1:3 [2-5]. Спектральные характеристики и высокие значения констант образования комплексных соединений [6-9] позволили рекомендовать реакции образования комплексов 2-ацилиндандионов-1,3 с Fe(III) для аналитического определения железа [10] и ацильных производных 1,3-индандиона [11, 12] с высокой селективностью. Изучение координационных соединений РЗЭ с ацильными производными 1,3-индандиона позволило предложить 2-(дифенилацетил)-индандион-1,3 в качестве реагента для селективного определения Nd(III), Er(III), и Eu(III) в смесях соединений РЗЭ [13-15]. Образование комплексов 2-ацилиндандионов-1,3 с металлами в степени окисления +3 в растворах довольно хорошо изучено, в то время, как об их кристаллическом состоянии практически ничего не известно.

Цель настоящей работы – синтез и характеристика кристаллических комплексных соединений железа(III), хрома(III), алюминия(III), индия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственным (2-фенил-4-хлорфенил-

ацетил)-индандионом-1,3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Соединения были синтезированы по следующей общей методике. Навеску 0.12-0.15 ммоль соответствующей соли металла растворяли в 40 мл этанола и затем добавляли 0.25-0.30 ммоль 2-(дифенилацетил)индандиона-1,3 или (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандиона-1,3. Кристаллы, выделяющиеся через несколько недель, отделяли от раствора фильтрованием и промывали этанолом. Затем полученные кристаллы растворяли в 20 мл хлороформа и подвергали изотермическому выпариванию при комнатной температуре; выход продукта составлял 20-45% от теоретического. Подобным образом были получены и отобраны образцы комплексных соединений Fe(III) и Al(III) для рентгеноструктурного исследования.

Определение содержания металла вели на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой IRIS Advantage («Thermo Jarrell Ash», США), после растворения навески в хлорной кислоте. Результаты элементного анализа соединений на содержание металла, а также C и H (CHNS-анализатор Carlo Erba EA 1108, без предварительной пробоподготовки) приведены в табл. 1.

Спектроскопическое изучение комплексных соединений проведено с помощью ИК-Фурье спектрометра Bruker EQUINOX 55 в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} при комнатной температуре (таблетки KBr).

Таблица 1.

Данные элементного анализа (М, С, Н) комплексных соединений металлов в степени окисления +3 с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 и родственными (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (%)

Соединения	Вычислено			Найдено		
	М	С	Н	М	С	Н
Fe(C₂₃H₁₅O₃)₃ Темно-красные игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	5.20	77.17	4.22	5.1	70.0	3.5
Cr(C₂₃H₁₅O₃)₃ Темно-зеленые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	4.86	77.44	4.24	3.4	75.6	3.3
Al(C₂₃H₁₅O₃)₃ Желто-оранжевые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	2.58	79.30	4.34	2.3	77.2	3.0
In(C₂₃H₁₅O₃)₃ Оранжевые игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	10.14	73.16	3.98	9.0	72.6	3.7
Fe(C₂₃H₁₄ClO₃)₃ Темно-красные игольчатые кристаллы, растворимые в хлороформе	4.74	70.39	3.59	4.3	63.9	2.3

В спектрах комплексов наблюдаются смещения полос поглощения в области 1710-1270 см⁻¹, наиболее характеристичной для валентных колебаний $\nu(\text{C-O})$ карбонильных групп, по сравнению со спектром исходного соединения (табл. 2). Это позволяет сделать предположение о координации лиганда через атом кислорода кето-группы ацильного фрагмента и атом кислорода, непосредственно связанный с индандионатной системой.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов комплексных соединений

железа(III) и алюминия(III) с 2-(дифенилацетил)индандионом-1,3 проведено на автоматическом дифрактометре Enraf-Nonius CAD-4 (излучение MoK α , графитовый монохроматор, θ -сканирование, $\theta \leq 30^\circ$). Поглощение учитывалось по кривым пропускания. Расчеты проводили по программе SHELX 97 [16]. Как показывают результаты исследования данных соединений (табл. 3, рис. 1), они обладают сходными структурными характеристиками.

Таблица 2.

Частоты максимумов полос поглощения (см⁻¹) в ИК-спектрах 2-(дифенил-ацетил)индандиона-1,3 (**HL**), его соединений с металлами в степени окисления +3 (**ML₃**) и комплексного соединения железа(III) с (2-фенил-4-хлорфенилацетил)индандионом-1,3 (**FeL'₃**).

Отнесение	HL	FeL₃	CrL₃	AlL₃	InL₃	FeL'₃
$\nu(\text{C-O})$	1710	1702	1700	1702	1703	1701
$\nu(\text{C-O})$	1648	1610	1612	1618	1613	1612
$\nu(\text{C=C + инд})$	1626 1590	1566 1475	1564 1478	1579 1505	1571 1479	1566 1477