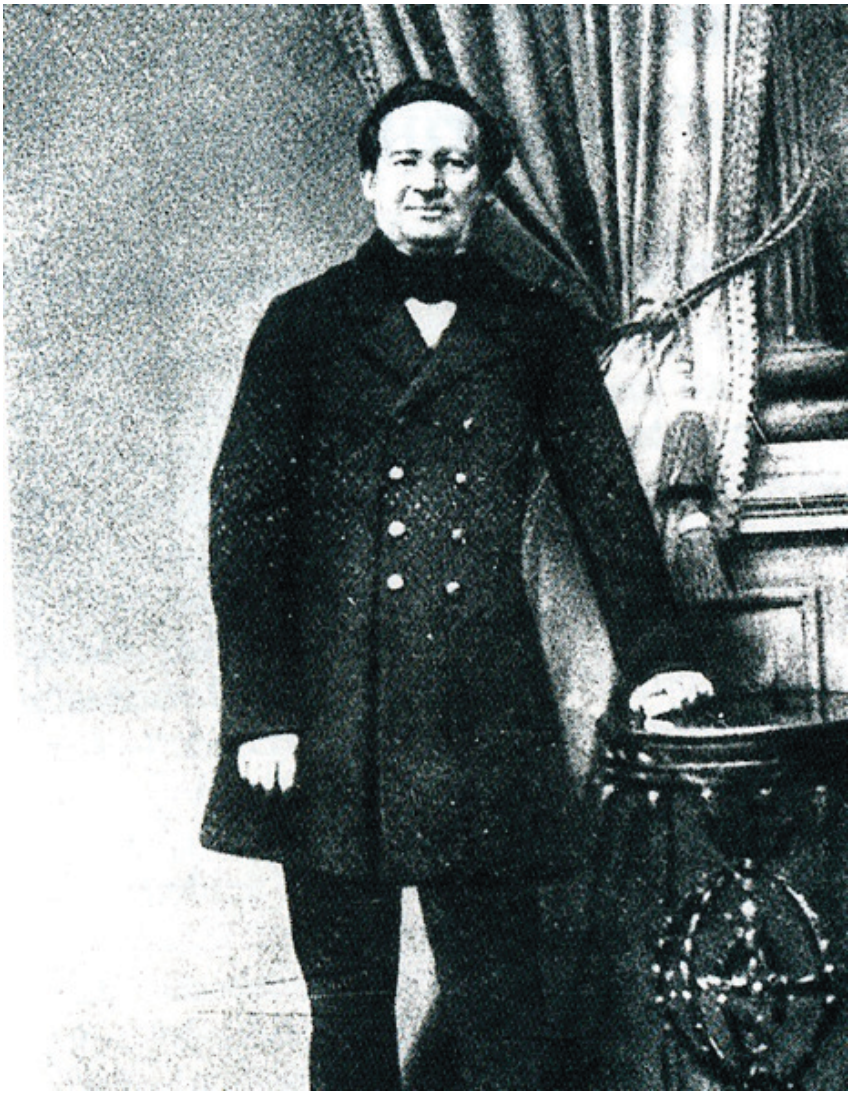
К 170-летию открытия

Ru 44
рутений
101.07
$4d^7\,5s^1$
1
15
18
8
2

РУССКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Посвящается
170-летию открытия рутения



Карл Карлович Клаус

1796–1864

РУССКИЙ ЭЛЕМЕНТ
К 170-летию открытия рутения

МОСКВА

2014

УДК 546.96
ББК 24.128
Р 90

Русский элемент

Р 90 К 170-летию открытия рутения : сборник / сост., авт. предисл. Т.М. Буслаева. – М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2014. – 202 с., 113 ил.

ISBN 978-5-904742-28-7

Настоящий сборник подготовлен профессором Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова, д.х.н. Т.М. Буслаевой к 170-летию открытия рутения в России Карлом Клаусом. Фрагмент «Монографии о платине и платиновых металлах» и рисунки К.К. Клауса публикуются впервые.

УДК 546.96
ББК 24.128

ISBN 978-5-904742-28-7

© Издательство МИТХТ им. М.В. Ломоносова, оформление, 2014
© Буслаева Т.М., составление, предисловие, 2014

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие *(Т.М. Буслаева)*.....7

Открытие рутения *(глава из монографии Н.В. Федоренко «Развитие исследований платиновых металлов в России»)*.....11

Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах К. Клауса.....39

1. История платины *(пер. с немецкого Е.В. Волчковой, Т.М. Буслаевой)*.....87

2. Библиография *(пер. с немецкого Е.В. Волчковой, Т.М. Буслаевой)*.....94

3. Металлургия платины или превращение сырой руды в ковкий металл, поддающийся обработке *(пер. с немецкого Е.В. Волчковой, Т.М. Буслаевой)*.....162

Примечания переводчиков.....178

Рисунки К. Клауса, выполненные им в 1830-е годы.....183

Вид Казани со стороны озера Кабан (К.К. Клаус, 1828 г.)

ПРЕДИСЛОВИЕ

В истории химии есть имена, которые навсегда останутся в нашей памяти. К ним, безусловно, относится имя выдающегося ученого XIX века *Карла Карловича Клауса*, который открыл химический элемент с порядковым номером 44 и назвал его в честь России – элемент **Рутений**.

150 лет прошло с тех пор, как Клаус ушел из жизни, оставив после себя громадное наследие, в котором до настоящего времени осталось еще много до конца нераскрытого и непóнятого. Он был талантливым химиком – экспериментатором и преуспевающим фармацевтом, технологом и аналитиком, натуралистом и художником, ученым с мировым именем и скромным отцом большого семейства. При этом он не получил систематического образования и защитил диссертацию на степень магистра только в 1837 г., когда ему было уже больше 40 лет. Великий труженик науки, он с глубочайшим почтением относился к своим коллегам, трудившимся в области платиновых металлов, но не достигших подобных ему высот. Само название открытого им нового элемента *Ruthenium (лат. – Россия)* есть дань уважения своему коллеге по Дерптскому университету профессору Г. Озанну, который в 1828 г. объявил об открытии трех новых элементов – рутена, полина и плурана, но в действительности заблуждался.

Исследования К.К. Клауса резко отличались от работ и предшественников, и современников. Клаус впервые охватил все основные вопросы, касающиеся платиновых металлов: химию, анализ, аффинаж, металлургию (получение ковкой платины и изделий из нее). 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. Клаус одновременно изучал химию всех металлов платиновой группы.

Такой подход позволил ему выявить не только сходство, но и тонкие различия в их свойствах. Клаус фактически первым обратил внимание на взаимное влияние платиновых металлов, которые «за компанию» участвуют в реакциях, не 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 сыграли важную роль в препаративной практике и в технологии, не утратив своего значения и в наши дни. До Клауса получить платиновые металлы в чистом виде не мог никто, включая 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. Достоверность полученных им данных не подлежала и не подлежит сомнению.

Будучи человеком неравнодушным, размышляя о будущем, Клаус адресовал свои труды тем химикам, которые вслед за ним будут изучать платиновые металлы. Поэтому его работы носили и просветительский характер. 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. Такими руководствами стали монографии Клауса: «Исследования остатков Уральской платиновой руды и металла рутения» (1845 г.) и «Материалы к химии платиновых металлов» (1854 г.).

Справедливости ради стоит заметить, что к теме открытия рутения в России и к личности Клауса обращались многие известные ученые и историки науки и в нашей стране, и за рубежом. Так, в Советском Союзе труды Клауса были переизданы в 1927–1928 гг., в период создания производства по переработке платиносодержащих руд и расширения исследований в этой области. Они были напечатаны к 100-летию создания платинового производства в России в юбилейном номере журнала «Известия Института по изучению платины и других благородных металлов». В 1953 г. в серии «Классики науки» вышли «Избранные труды по химии платиновых металлов» К.К. Клауса. В 1926 г. «Материалы к химии платиновых металлов» были изданы в Германии. В 1984 г. опубликована монография «The Chemistry of ruthenium» (авторы E.A. Seddon, K.R. Seddon) объемом свыше 1300 стр. Нельзя не

упомянуть здесь книгу известного историка химии Н.Н. Ушаковой «Карл Карлович Клаус», вышедшей в 1972 г.

Упомянутые книги стали уже библиографической редкостью. С момента публикации этих книг и статей прошло несколько десятков лет. За прошедшие годы выросло не одно поколение химиков, работающих в области координационной химии, в частности, координационной химии платиновых металлов. Поэтому мы сочли своим долгом еще раз обратиться к теме рутения, уникального металла платиновой группы, значение которого в науке, технике, современной жизни трудно переоценить.

Настоящий сборник подготовлен к открытию XXVI Международной Чугаевской конференции по координационной химии (6–10 октября 2014 г., Казань). Он включает в себя три раздела:

- отрывок из книги Н.В. Федоренко «Открытие рутения» – главу из ее монографии «Развитие исследований платиновых металлов в России» (1985 г.), который перепечатывается с незначительными коррективами с согласия самой Нины Владимировны;
- фрагмент «Монографии о платине и платиновых металлах» К.К. Клауса, состоящий из трех глав, переведенный с немецкого языка к.х.н. Е.В. Волчковой и отредактированный Н.В. Федоренко и мной;
- рисунки К.К. Клауса, выполненные им в 30-е годы XIX века (примерно до 1834 г.), во время многочисленных экспедиций, в которых он участвовал, еще не будучи сотрудником Казанского университета, но по приглашению его профессоров – Э.А. Эверсмана, А.Я. Купфера и др., которые знали и почитали Клауса как знатока флоры приволжских степей и блестящего художника.

Жизнь К.К. Клауса была связана в основном с двумя городами: Дерптом (ныне г. Тарту), где он родился, учился, куда он вернулся маститым профессором, в Дерпте он и умер, и с Казанью – именно в этом городе он занял кафедру химии, вырастил великих учеников (достаточно упомянуть имя А.М. Бутлерова) и 170 лет тому назад открыл новый элемент. И в Тарту, и, безусловно, в Казани имя Клауса глубоко чтут и бережно хранят реликвии, связанные с его именем. Во время работы над сборником нам не удалось найти материалы, касающиеся его пребывания в Саратове в скромной должности провизора, в Петербурге, где он сдал экзамен в Медико-хирургической Академии (ныне Военно-Медицинская академия имени С.М. Кирова) и стал «самым молодым экзаменованным аптека-

рем в России». Думаю, что все еще впереди, и найдутся неравнодушные люди, ученые, знатоки, краеведы, которые откроют новые страницы жизни и судьбы великого ученого Карла Карловича Клауса.

В заключении хочу выразить глубокую благодарность академикам РАН Н.Т. Кузнецову, В.М. Новоторцеву, О.Г. Синяшину, профессорам К.Ю. Жижину, А.А. Карасику, В.В. Фомичеву, сотрудникам Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН к.х.н. Т.Д. Кешнер и А.И. Карасик, к.х.н. Н.В. Федоренко (Институт истории естествознания РАН), к.х.н. Е.В. Волчковой (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), директору Музея Казанского (Приволжского) государственного университета С.В. Писаревой и директору Музея Казанской химической школы Г. Валитовой за ту неоценимую помощь и поддержку, которые они оказали мне на всех этапах работы над сборником. Особую признательность я выражаю работникам Отдела рукописей и редких книг (русский сектор) библиотеки Казанского (Приволжского) Федерального Университета, которые позволили мне прикоснуться к драгоценным страничкам монографии, написанной рукой К.К. Клауса. Выцветают от времени чернила, но от этого рукопись становится только ближе и дороже. Безусловно, огромное внимание проявила по отношению к нам сотрудница библиотеки Тартусского государственного университета Ирина Оплетаева, которая взяла на себя труд разыскать уникальные рисунки Карла Карловича Клауса, выполненные в технике гризайль, и бескорыстно передать нам дигитальные копии этих реликвий, которые в полном объеме публикуются нами впервые. Замечу, что в ходе поиска ею был найден альбом с 13-ю литографиями Клауса, который пока в данный сборник не вошел, однако в скором времени этот альбом непременно станет достоянием общества.

Благодарю моих студентов, обучающихся в Московском государственном университете тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова (МИТХТ) по специализации «Химия и технология платиновых металлов». Глубокую признательность в создании оригинал-макета сборника выражаю сотрудникам Издательства Московского государственного университета тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова.

Т.М. Буслаева

ОТКРЫТИЕ РУТЕНИЯ

(глава из монографии Н.В. Федоренко «Развитие исследований платиновых металлов в России». – М.: Наука, 1985. – 264 с.)

Рутений был открыт К.К. Клаусом в самом начале его работ по изучению платиновых металлов. В 1840 г. Клаус получил от П.Г. Соболевского 2 фунта остатков от переработки платиновой руды для того, чтобы выделить из нее платиновые металлы и «приготовить главнейшие их соединения для химического кабинета Казанского университета» [1].

Для того, чтобы растворить остатки, К.К. Клаус подействовал на них «царской водкой» и получил раствор и нерастворимый остаток. Анализируя раствор, Клаус обнаружил, что в нем содержится значительное количество – около 10% – платины, а также другие платиновые металлы. Поэтому Клаус назвал материал «богатым остатком».

Перейдя к изучению нерастворимого остатка, К.К. Клаус для переведения его в раствор воспользовался методом высокотемпературного хлорирования, предложенного Ф. Вёлером [2]. С помощью этого метода Клаусу удалось почти полностью растворить нерастворимый остаток. После того как был отогнан осмий и выделены остальные платиновые металлы вначале хлористым калием, а затем муравьинокислым натрием, остался раствор, содержащий медь и железо. Медь была выделена из него в виде сульфида действием сероводорода, а железо – виде гидроокиси раствором аммиака. Прокалив гидроокись железа, Клаус обнаружил, что «она содержала в себе особенную примесь, которая сообщила ей «*...особенные свойства... мне не удалось тогда*, – писал Клаус в «Химическом исследовании остатков Уральской платиновой руды», – отделить эту примесь; она была по всем признакам окись металла, отличного совершенно от всех доныне известных металлов» [1].

Здесь хотелось бы отметить, что К.К. Клаус обнаружил присутствие рутения с первых шагов работы с платиновыми металлами, не имея достаточного практического опыта. Это говорит о его необычайном таланте как химика и высокой эрудиции ученого, который, несомненно, был хорошо знаком со всеми исследованиями своих предшественников[1].

В то же время мнение о том, что открытию рутения, вернее, его первому обнаружению предшествовало тщательное исследование платиносодержащих материалов, представляется необоснованным. Так, в книге о Клаусе [3] читаем: «Тщательные количественные анализы платиновых остатков и платиновой руды, придирчивое сопоставление данных о свойствах препаратов платиновых металлов показали Клаусу, что невоспроизводимость некоторых данных, с чем он часто сталкивался, нельзя объяснить лишь трудностью анализа. Особенно настораживало завышенное количество железа – более 18%». Но:

- *во-первых, тщательных количественных анализов платиновых остатков и платиновой руды еще не было, был только анализ одного «богатого остатка»; руду, т.е. самородную платину, К.К. Клаус исследовал лишь в конце этой работы, в 1843 г., тогда как присутствие рутения в «богатом остатке» впервые им было отмечено в конце 1841 или начале 1842 г.;*
- *во-вторых, с невоспроизводимостью литературных данных он еще не успел столкнуться, т.к. только начинал работать – во всяком случае у него таких упоминаний, относящихся ко времени первого обнаружения рутения, нет;*
- *в-третьих, чтобы считать содержание железа завышенным, нужно было знать, сколько его должно быть, а Клаус этого не знал, т.к. это был его первый анализ, да и примесь рутения не могла бы сказаться на данных по железу, поскольку его содержание по сравнению с железом ничтожно мало.*

[1] Курсивом выделены примечания Н.В. Федоренко – далее Н.Ф.

Относительно железа Клаус только отмечал: «Полученное количество окиси[2] в сравнении с количеством прочих металлов было весьма значительным [1]. Это не должно было удивлять его, т. к., характеризуя «богатый остаток», Клаус указывал, что он состоял «бóльшей частью из хромистого железа, осмистого иридия и ирита[3]...» [1].

Так, в конце 1841 или начале 1842 г. К.К. Клаус впервые заметил присутствие в «богатом остатке» нового, до этого неизвестного металла. Заниматься его исследованием ученый не стал. Произошло это потому, что «богатый остаток» содержал значительное количество платины и Клаус решил, что более важным в тот момент было нахождение способа выделения платины из указанного материала. Итогом работы с «богатым остатком» была методика, позволявшая выделять в чистом виде пять известных в то время платиновых металлов. «Неожиданное богатство остатков, – писал Клаус, – находящихся без употребления в значительном количестве в лаборатории Санкт-Петербургского монетного двора, мне показалось таким важным, что я сообщил мои результаты горному начальству и в 1842 г. отправился в столицу» [1].

В Петербурге К.К. Клаус добился приема у министра финансов Е.Ф. Канкрина и получил разрешение на получение для дальнейших исследований новой партии материалов. Клаус должен был закончить свои изыскания в течение года и представить Горному ведомству отчет и выделенные металлы.

Вновь полученные остатки «...были гораздо беднее первых, – писал К.К. Клаус, – и надежда применить мой способ обработки остатков для выгодного добывания из них платины исчезла; осталось только исследование, интересное для науки. Два года потом занимался я постоянно этим трудным, продолжительным и даже вредным для здоровья исследованием» [1]. Методика выделения нового элемента из «богатых остатков» так и не была разработана, поскольку в материале, полученном с Монетного двора, этих остатков не было.

---

[2] железа – Н.Ф.

[3] Ирит – «смесь осьмистого иридия и хромистого железняка из платиновых россыпей Урала» (из Энциклопедического словаря Ф.А. Брокгауза и И.А. Ефрона) – примечания Т.М. Буслаевой (Т.Б.).

Новый платиносодержащий материал в количестве 8 кг был получен К.К. Клаусом в июле 1842 г., он имел совершенно иной минеральный состав и другое содержание платиновых металлов. Их было значительно меньше, и поэтому Клаус назвал новый материал «бедным остатком». Работу пришлось начинать заново.

Работа К.К. Клауса осложнилась тем, что в то время Казань постигло бедствие – небывалый пожар, который продолжался несколько дней. По словам Клауса, «химическая лаборатория пришла в такой беспорядок, что работы в ней могли быть снова начаты не прежде, как по истечении полугода». Исследования были возобновлены в начале 1843 г. [2].

Задача, которую на этот раз поставил перед собой К.К. Клаус, заключалась в обнаружении и выделении нового платинового металла. Вскрытие материала, т.е. переведение его в растворимое состояние, Клаус выполнил на этот раз иным путем – плавлением со щелочью и селитрой, считая, что при этой операции не будет оставаться нерастворимого остатка (схема 1).

Оба метода, которыми пользовался К.К. Клаус для растворения остатков – и высокотемпературное хлорирование, и сплавление со смесью щелочи и селитры – переводили в растворимое состояние осмистый иридий. Как позже было установлено ученым, рутений концентрируется именно в осмистом иридии, входящем в состав платиновой руды. Поэтому в растворах «бедных» и «богатых» остатков, приготовленных Клаусом, всегда присутствовал рутений.

Плав Клаус растворил в воде, отделил раствор от нерастворимого остатка и каждый из них в отдельности подверг анализу (по Клаусу, «раствор А» и «нерастворимый остаток Б») (схема 1). Щелочной водный раствор А получился довольно разбавленным, его объем был около 100 л. Поэтому Клаус решил упарить его до возможно малого объема. Из раствора выпал значительный осадок (по Клаусу, «осадок а»), который был отделен от раствора («раствор б»). Осадок и раствор были проанализированы Клаусом раздельно.

«Осадок а» был помещен в реторту, и из него под действием «царской водки» при нагревании был отогнан осмий в виде четырёхокиси. Сухой остаток был растворен в соляной кислоте, и из этого раствора впервые выделено соединение рутения.

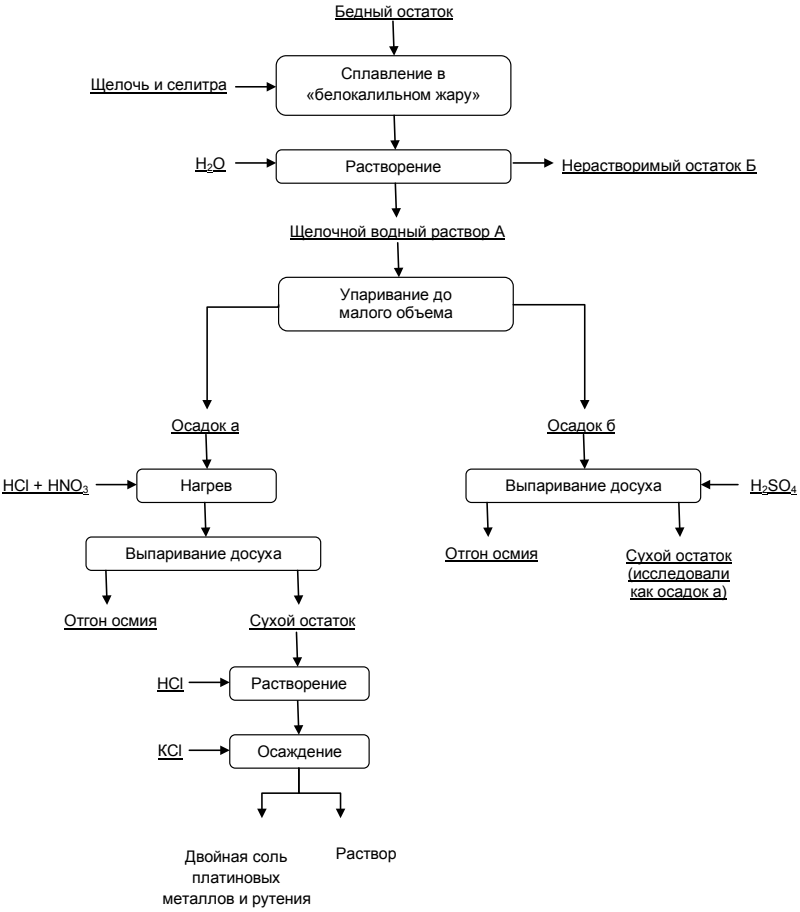


Схема 1. Исследование «бедного остатка» по методу Клауса

К.К. Клаус писал об этом: «Если смешаем оставшуюся при этой перегонке в растворе жидкость[4] с избытком хлористого калия, то получим осадок, который я почитал прежде за двойную соль хлористого иридия и потассия... Но я узнал после, что эта соль была двойное соединение хлористого рутения с хлористым потассием» [1]. Первому соединению рутения, которое Клаусу удалось выделить, он приписал формулу $2KCl + Ru_2Cl_6$. Анализа он не проводил, а заключение сделал на основании условий протекания синтеза.

В конце 80-х – начале 90-х годов XIX века французский химик А. Жоли занимался изучением соединений рутения и, в частности, того соединения, которое К.К. Клаус принял за гексахлororутенат(IV) калия. Жоли заметил, что при прокаливании этого соединения выделяется хлорид аммония. Он предположил, что в действительности соединение представляет собой нитрозопентахлорид $K_2[RuNOCl_5]$ [4]. Впоследствии его вывод был многократно подтвержден другими исследователями.

Далее К.К. Клаус попытался узнать, как распределяется новый металл в материале и есть ли он в нерастворимом остатке Б, образовавшемся при растворении полученного плава в воде (схема 2). Если мы обратимся к схеме, то увидим, что осмий был удален из нерастворимого остатка так же, как и из «осадка а» (схема 1). Сухой остаток в реторте был растворен в воде и к нему добавлен поташ K_2CO_3, после чего из раствора выпала гидроокись железа $Fe(OH)_3$. Реакционная смесь была оставлена на несколько суток, в течение которых бурый цвет гидроокиси железа изменился на черный. *По-видимому, совместно с гидроокисью железа выделились нитрозогидроокись рутения $[RuNO(OH)_3]$ и металлический рутений [5].*

К.К. Клаус писал: «Это окрашивание приписывал я осадившейся окиси иридия, но подозревал в нем также присутствие некоторого количества окиси родия, и потому я собрал нечистую окись железа[5], растворил ее в соляной кислоте и получил темный, пурпурово-красный, почти черный непрозрачный раствор[6]. Это явление удивило меня потому, что ни одна из известных мне окисей не растворяется в кислотах таким цветом.

---

[4] раствор сухого остатка в HCl – Н.Ф.

[5] в действительности, гидроокись железа – Н.Ф.

[6] По мнению О.Е. Звягинцева, в растворе находился также нитрозохлорид рутения состава $[RuNOCl_3]$ [5] – Н.Ф.

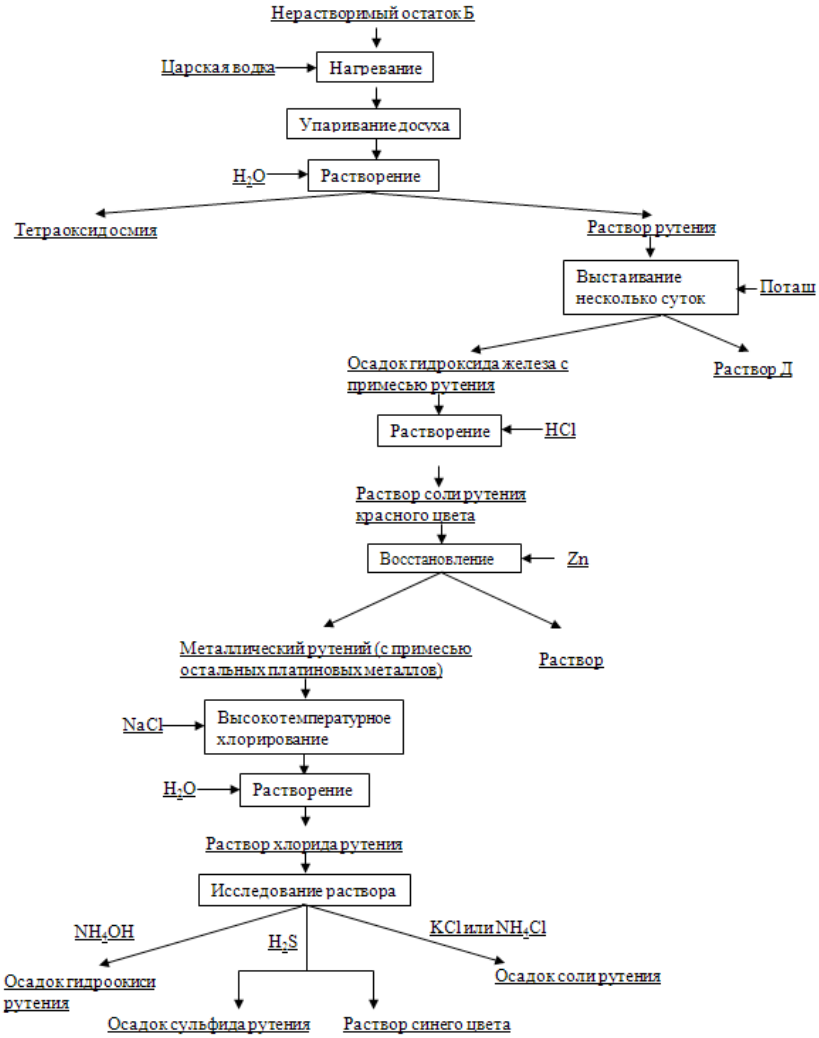


Схема 2. Выделение рутения из сплава с селитрой («бедный остаток») по методу Клауса

Из этого раствора получил я через прибавление цинка металлический порошок, который содержался[7] не так, как иридий и родий, а именно: смешанный с поваренной солью и обработанный хлором, при калильном жаре, он дал черно-бурую массу, растворившуюся в воде померанцево-желтым цветом.

Вероятно, образовались гексахлororутенат(IV) $Na_2[RuCl_6]$ и продукты его гидролиза.

Этот раствор, цвет которого очень легко можно было различить от растворов иридия и родия и смеси растворов обоих металлов, дал с аммиаком черный бархатный осадок[8] и, обработанный сероводородом, при отделении черного сернистого металла, получил густой сапфирно-синий цвет.

Возможно, речь идет об осадке RuS_2 и синем растворе рутения(II) [6]. Ни иридий, ни родий и ни один из других металлов не содержатся таким образом. Хлористый калий и аммоний дают с раствором этого металла труднорастворимые соли, которые трудно различать от двойных солей двухлористого иридия. Такое большое сходство побудило меня сначала принять металл за нечистый иридий, необыкновенные реакции которого могли произойти от неизвестного мне тела. Теперь я старался отделить это тело от иридия, однако труды мои были напрасны. Тогда я начал сравнивать это тело с иридием во всех возможных отношениях и нашел при этом такие большие различия, что мне не оставалось ни малейшего сомнения об его особенности» [1].

В середине 1843 г. при исследовании нерастворимого остатка, образовавшегося при сплавлении «бедного остатка» с селитрой (на схемах 1 и 2 остаток Б), К.К. Клаус не только впервые выделил металлический рутений, но и вновь растворил его и провел с ним несколько реакций, характерных для всех платиновых металлов. Однако тогда свойства нового металла еще не были Клаусу хорошо известны и он предположил, что осадок, выпавший при действии поташа на испытуемый раствор, идентичен тому, который Озанн назвал «окисью рутения». Клаус писал: «Это тело имело все свойства описанной Озанном окиси рутения, и я удостоверился в тождественности обоих тел… Так как этот металл в окиси рутения Озанна встречается в малом количестве, я предлагаю назвать его рутением; если же в продолжение моего исследования окажется, что мой рутений есть плюран… Озанна, то я мог бы оставить из-

[7] Здесь и далее *содержаться* – реагировать; *содержание* – химическое поведение – Т.Б.

[8] Вероятно, гидратированная двуокись рутения – Н.Ф.

бранное мною название потому, что г. Озанн сначала имел намерение назвать плюран рутением» [1].

Позже, в 1844 г., К.К. Клаус отказался от мысли, что открытый им металл был известен Г. Озанну. В статье, опубликованной в 1845 г., он писал: «...получив металл в совершенно чистом виде, сообщил уже об этом открытии ученому совету и новое тело назвал, в честь моего отечества, *рутением*. Я имел полное право назвать его этим именем потому, что г. Озанн отказался от своего рутения, и в химии еще не существовало этого названия; ...г. Озанн не имел никогда под рукой этого замечательного металла...» [7].

Таким образом, временем открытия К.К. Клаусом рутения следует считать середину 1843 г.

В 1845 г. приоритет К.К. Клауса в открытии рутения получил полное признание со стороны ученых. Уважение к Клаусу вызвал также характер полемики с Г. Озанном, которая велась очень корректно и подкреплялась убедительными доказательствами.

В письме от 24 января 1845 г. Я. Берцелиус писал К.К. Клаусу: «Примите мои искренние поздравления с превосходными открытиями и изящной их обработкой: благодаря им Ваше имя будет неизгладимо начертано в истории химии. В наше время очень принято, если кому-либо удалось сделать настоящее открытие, вести себя так, как будто вовсе не нужно упоминать о прежних работах и указаниях по тому же вопросу в надежде, что ему не придется делить честь открытия с каким-либо предшественником. Это – плохое обыкновение, и тем более плохое, что преследуемая им цель все же через некоторое время ускользает. Вы поступили совсем иначе. Вы упомянули о заслугах Озанна и выдвинули их, причем даже сохранили предложенное им название. Это такой благородный и честный поступок, что Вы навсегда вызвали во мне самое искреннее, глубокое почтение и сердечную симпатию, и я не сомневаюсь, что у всех друзей доброго и справедливого это встретит такой же отклик» [8].

В 1844 г. К.К. Клаус установил, что в платиновой руде рутений концентрируется в осмистом иридии, который при растворении руды в «царской водке» образует основную массу нерастворимого остатка. Он писал: «Присутствие рутения в нерастворимом остатке зависит от осмистого иридия, которого в нем находится всего от 20 до 40 процентов. Рутений есть составная часть осмистого иридия, и этот естественный сплав заключает в себе значительное количество его (от 5 до 7 процентов), так что осмистый иридий составляет главный материал, из которого легко и выгодно получать этот замечательный металл» [7].

Лекционная аудитория Химического факультета Казанского (Приволжского) федерального университета, в которой читал лекции профессор К.К. Клаус. На стене – портрет Клауса (крайний слева).

Стеклянная реторта над входом в кабинет заведующего кафедрой химии (предположительно, реторта Клауса).

ПАМЯТНИК
НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРТИФИКАТ № 802

Настоящим удостоверяется,
что музейный предмет

Реторта

из фондов **Музея Казанской химической школы Казанского государственного университета, г. Казань**

признан памятником науки и техники
I категории

Памятник науки и техники
как национальное культурное достояние России
является объектом охраны государством
согласно действующему законодательству.
Сведения о памятнике включаются в Банк данных
«Памятники науки и техники России»

Сертификат выдан по решению Экспертного совета
при Политехническом музее, г. Москва
от имени Ассоциации научно-технических музеев
Российского национального комитета
Международного совета музеев
(Протокол № 16 заседания Экспертного совета от 15.11.2007 г.)

Председатель Экспертного совета

Г.Г. Григорян

Сертификат на реторту
(из фондов Музея Казанской химической школы).

Вакуумный насос из химической лаборатории XIX века
(Музей Казанской химической школы).

Оборудование лаборатории К.К. Клауса.

Коллекция препаратов кафедры химии, синтезированных видными деятелями Казанской химической школы.

Препараты рутения и его соединений, синтезированные профессором К.К. Клаусом.

ПАМЯТНИК
НАУКИ И ТЕХНИКИ

СЕРТИФИКАТ № 857

Настоящим удостоверяется,
что музейный предмет

Коллекция препаратов элементов платиновой группы, полученных и исследованных К. Клаусом, в химических склянках

из фондов **Музея Казанской химической школы Казанского государственного университета, г. Казань**

признан памятником науки и техники
I категории

Памятник науки и техники
как национальное культурное достояние России
является объектом охраны государством
согласно действующему законодательству.
Сведения о памятнике включаются в Банк данных
«Памятники науки и техники России»

Сертификат выдан по решению Экспертного совета
при Политехническом музее, г. Москва
от имени Ассоциации научно-технических музеев
Российского национального комитета
Международного совета музеев
(Протокол № 17 заседания Экспертного совета от 12.11.2008 г.)

Председатель Экспертного совета

Г.Г. Григорян

Сертификат на коллекцию препаратов металлов платиновой группы (из фондов Музея Казанской химической школы).

Открытие Клаусом минерала, в состав которого входит рутений, или, как говорят специалисты, формы нахождения рутения в руде, имело очень большое значение для геологии, минералогии, анализа и переработки платиновой руды. На основании проведенных исследований Клаус предложил метод выделения металлического рутения из «бедных остатков». Метод представлен на схеме 3[9].

Как следует из схемы 3, для полного извлечения рутения К.К. Клаус проводил повторное щелочное плавление нерастворимого остатка с селитрой. Затем он растворил плав в воде и получил «раствор померанцевого цвета». Анализ содержания работы Клауса показывает, что он имел дело с K_2RuO_4. Действием азотной кислоты Клаус выделил из этого раствора «хлопчатый, черный осадок нечистой окиси рутения» [1]. По-видимому, черный осадок был гидроокисью рутения $Ru(OH)_4$. В то же время часть рутения оставалась в растворе в виде четырехокиси RuO_4. Реакция рутената калия с азотной кислотой протекала, согласно современным данным [5], по уравнению[10].

$$K_2RuO_4 + 4HNO_3 = RuO_4 + Ru(OH)_4 + KNO_3$$

К реакционной смеси, содержащей «нечистую окись рутения», К.К. Клаус добавил соляную кислоту и получил зеленый раствор, который быстро изменил цвет на оранжевый. По всей вероятности, здесь о синтезе соединения определенного состава говорить нельзя. В данном случае, по-видимому, образовалась смесь комплексных хлоридов рутения(IV) и (III), а также продуктов их акватации и гидролиза: $K_2[RuCl_6]$, $K_2[Ru(OH)Cl_5]$, $K_4[Ru_2O_2Cl_8]$ и $K_3[RuCl_6]$, $K_4[Ru_2Cl_{10}]$, $K_{3-n}[Ru(H_2O)_nCl_{6-n}]$. Полученный раствор был выпарен Клаусом до влажных солей, затем «разжижен значительным количеством воды» для того, чтобы из него осела «кремнистая кислота в виде студени». Профильтрованный раствор был выпарен до малого объема в присутствии хлорида калия. «...При этом, – указывает Клаус, – оседает двойная соль хлористого рутения с хлористым потассием... Эта соль служила мне материалом для приготовления как рутения, так и его соединений» [1]. Следовательно, по мнению Клауса, было получено

[9] Кроме рутения, метод позволял извлекать из «бедных остатков» родий и иридий – Н.Ф.

[10] Реакция дана в редакции О.Е. Звягинцева – Т.Б.

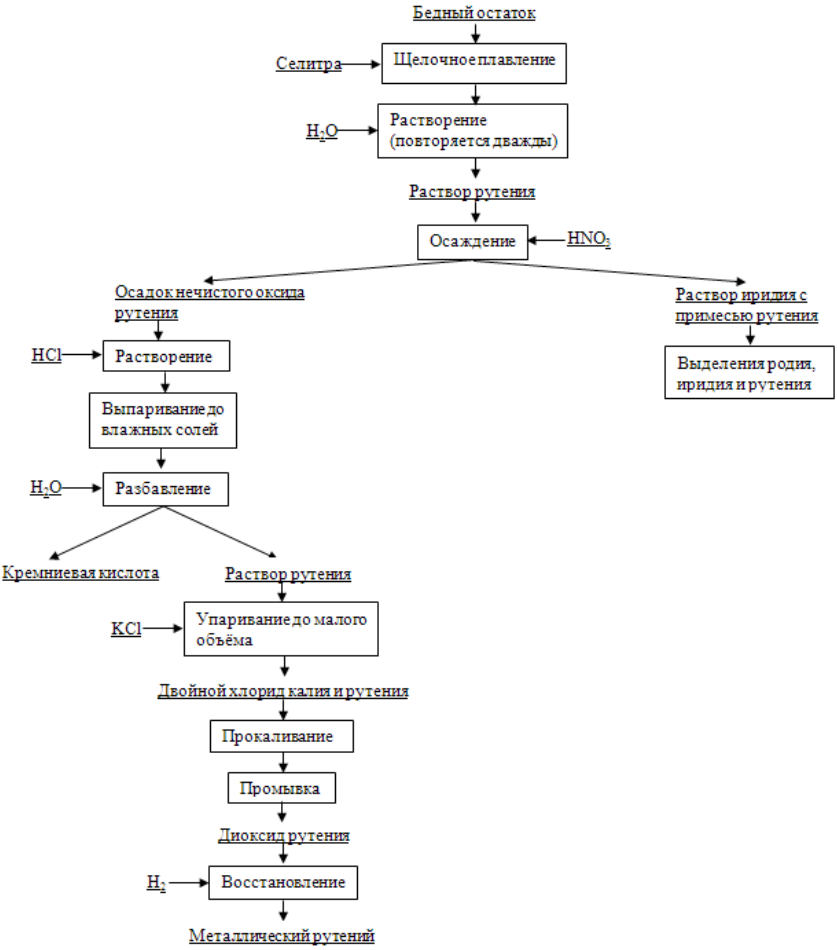


Схема 3. Извлечение рутения из «бедного остатка» по методу Клауса

соединение $K_2[RuCl_6]$ в современном написании. Более вероятно, что в данном случае было получено не одно определенное соединение, а смесь указанных выше хлорокомплексов. Прокаливанием хлоридов рутения Клаус получил двуокись рутения и, восстановив ее водородом, выделил чистый металлический рутений в количестве около 6 граммов.

Химические свойства нового элемента К.К. Клаус охарактеризовал довольно подробно. Он установил, что восстановленный водородом металл представляет собой светло-серый порошок с удельным весом 8,6 (16°С). «...Вероятно, действительный вес этого металла, – высказал предположение Клаус, – может простираться до 20...»[11] [1]. В мелко раздробленном состоянии он незначительно растворяется в «царской водке», в то время как компактный металл устойчив к воздействию кислот. Для переведения рутения в растворимое состояние «...служат те же самые средства, которые употребляются для растворения иридия, именно: обработка смеси рутения с поваренной солью при слабом накаливании хлором или прокаливание металла с едким кали или с селитрой. В первом случае получают черно-бурую массу, легко растворимую в воде, в последнем – зеленовато-черное вещество, которое также растворяется в воде оранжевым цветом» [1]. Для каждого из этих растворов Клаус привел качественные реакции с наиболее распространенными в то время аналитическими реагентами.

Раствор, приготовленный хлорированием «при слабом накаливании», содержал, по-видимому, $Na_2[RuCl_6]$[12], и реакции, описанные для этого раствора, были по сути дела качественными реакциями на ион $[RuCl_6]^{2-}$. Они сведены в таблицу. Если мы сравним их с качественными реакциями, приведенными для рутения в современных руководствах, то увидим, что в большинстве случаев они повторяют реакции, описанные К.К. Клаусом.

Раствор рутения, сплавленного с селитрой, содержал, согласно К.К. Клаусу, рутениевокислый калий K_2RuO_4. Для этого соединения также были изучены некоторые характерные реакции, но в

[11] плотность рутения составляет 12.45 г/см^3 – Т.Б.

[12] Варьируя условия хлорирования, в первую очередь, меняя температуру реакции, удается получать хлоридные комплексы рутения(IV) различного состава – Т.Б.

Таблица. Качественные реакции на рутений в водном растворе, полученном после хлорирования металла (раствор оранжевого цвета) по Клаусу* [1]

Реагент	Условия	Что наблюдается
Основания – кали, натр, аммиак	Обыкновенная температура	Черный осадок
Раствор буры	То же Кипячение	Цвет раствора меняется на слабый зеленовато-желтый Черный осадок, раствор обесцвечивается
Фосфорнокислый натр	Обыкновенная температура	Черный осадок
Щавелевая кислота	То же	Цвет изменяется на желтый
Железисто-синеродистый потассий	– »» –	Раствор обесцвечивается, затем окрашивается в зеленый цвет, реакция протекает медленно
Синеродистая ртуть	– »» –	Черновато-синий осадок, раствор окрашивается в синий цвет
Сернистый водород	– »» –	Бурый осадок сернистого металла, со временем он чернеет, а раствор принимает синий цвет
Сероводородный сернистый аммоний	– »» –	Черный осадок
Муравейнокислый натр	Кипячение	Цвет раствора меняется на зеленовато-желтый
Хлористый потассий, аммоний	Обыкновенная температура	Осадки, состоящие из мелких кристаллов
Сернистая кислота в виде газа	То же	Раствор обесцвечивается до слабо-желтого

* названия реагентов – по Клаусу – Н.Ф.

значительно меньшем количестве, чем в предыдущем случае. Главное, что отметил Клаус, было то, что раствор «...разлагается от действия органических щелочей, от спирта, бумаги, кожи и осаждает черную окись. Разложение происходит и без действия посторонних тел, хотя гораздо медленнее; оно совершается в одно мгновение от прилития какой-либо кислоты. При этом осаждается весь рутений в виде черной окиси, и жидкость делается бесцветной. Окись растворяется легко в соляной кислоте, образуя оранжевый раствор, содержащийся как хлористое соединение, полученное прокаливанием металла с поваренной солью при действии хлора. Азотная и серная кислоты растворяют его трудно и не весь; растворы имеют розовый цвет, как растворы солей родия» [1].

Из всех приведенных качественных реакций на рутений К.К. Клаус выделил две реакции, которые, по его мнению, позволяли «весьма легко убедиться в самостоятельности рутения». Первая заключалась в пропускании сероводорода через раствор двойного хлорида щелочного металла и рутения. В результате образовывались «темный осадок и жидкость лазурно-синего цвета». Вторая реакция заключалась в действии азотной кислоты на раствор рутениевокислого калия K_2RuO_4. «...Две капли азотной кислоты, – указывал Клаус, – дают в этом померанцево-желтом растворе черный осадок окиси рутения» [1]. Он обращал внимание на то, что из платиновых металлов эти реакции характерны только для рутения.

Изучение химического поведения рутения позволило К.К. Клаусу доказать, что рутений представляет собой платиновый металл. «Из этого *содержания* видно, что рутений принадлежит к любопытному ряду платиновых металлов. Это подтверждает трудная осаждаемость его из раствора сернистым водородом и основаниями, а преимущественно способность образовать с хлористым калием и аммонием кристаллические двойные соли» [1].

Сведения о химическом поведении рутения дали К.К. Клаусу возможность попытаться выяснить, не встречался ли этот элемент ранее Я. Берцелиусу, поскольку он также занимался нерастворимыми остатками, осмистым иридием и родственными ему минералами, т. е. материалами, где мог находиться рутений. Клаус показал, что некоторые реакции, приписываемые Берцелиусом иридию, очень напоминают реакции рутения. По этому поводу Клаус заметил: «Госпо-

дин Берцелиус в своем руководстве к химии... говорит, что иридий при накаливании с селитрой или углекислым потассием дает бурую массу, которая отчасти растворяется в воде желто-бурым цветом, что этот раствор разлагается при кипячении и отделяет черную окись; но, по моим исследованиям, это *содержание* не свойственно чистому иридию и показывается только тогда, когда иридий содержит в себе рутений... Соединение, которое Берцелиус описал под названием трехдвухлористого иридия (Ir_2Cl_6), *содержалось* совершенно, как соединение рутения. Весьма вероятно, что соединение, которое г. Берцелиус описывает под именем треххлористого иридия ($IrCl_6$), есть не что иное другое, как соединение рутения» [1].

Очевидно, что Я. Берцелиус не получал рутения, он не знал его свойств и, следовательно, не умел чисто отделять его от прочих платиновых металлов в виде летучей четырехокиси. В растворах, которые исследовал Берцелиус, рутений, по-видимому, присутствовал как примесь к другим платиновым металлам, особенно тем, с которыми он наиболее близок по свойствам, например, к иридию. Несмотря на то, что Берцелиус проработал с платиносодержащими материалами более 30 лет, он не сумел открыть в них рутения. К.К. Клаус же заметил присутствие нового элемента уже в первый год работы с платиновыми остатками, а спустя некоторое время так полно охарактеризовал его свойства, что уже после ни один из исследователей не путал этот металл с другими металлами семейства платины.

Из химических соединений рутения К.К. Клаусом были изучены окислы, сульфиды, хлориды и некоторые двойные соли. Состав и свойства большинства из них были подтверждены позднее работами других исследователей. Некоторые синтезы до сих пор никем не повторялись, некоторые не удалось воспроизвести.

К.К. Клаус отмечал особую склонность рутения к взаимодействию с кислородом. Он писал: «Рутений имеет значительное сродство к кислороду, хотя этот металл не окисляется ни при обыкновенной температуре в сухом воздухе, ни при влиянии влажности; но при накаливании он поглощает весьма скоро кислород и превращается в черную или темно-синюю окись... Из всех соединений рутения с кислородом я получил, в отдельном состоянии, только Ru_2O_3 и RuO_2» [1]. Впоследствии существование Ru_2O_3 не подтвердилось. Гидроокись, соответствующую этому окислу, которой Клаус

приписал формулу $Ru_2O_3 + aq_3$ и которую теперь записывают как $Ru(OH)_3$, была получена им «при осаждении хлористого рутения Ru_2Cl_6 едким или углекислым кали». Клаус обращал внимание на то, что ее «дóлжно тщательно вымыть водой и потом высушить при 100 °С. В таком виде она представляет черное тело, легко растворимое в соляной кислоте, но трудно в азотной и серной кислотах. Окись содержит всегда несколько процентов кали и восстанавливается при нагревании в струе водорода. Нагретая в струе углекислоты, она вдруг начинает калиться, светит ярко и превращается в безводную нерастворимую окись» [1].

Впоследствии было показано, что таким способом невозможно получить гидроокись, свободную от примесей хлоридов рутения и щелочного металла, однако получение ее К.К. Клаусом не подвергается сомнению.

Двуокись рутения RuO_2 К.К. Клаус получал несколькими способами. Один из них был описан в «Химическом исследовании остатков Уральской платиновой руды и металла рутения», другой – в «Бюллетенях Санкт-Петербургской академии наук» в 1844–1846 гг. [10, 11].

Относительно первого способа К.К. Клаус писал: «Если прокалим металл с селитрой и едким кали, растворим массу в воде и прибавим малое количество азотной кислоты, то окись рутения RuO_2 осядет в виде черного порошка» [1]. По-видимому, Клаус в данном случае получил не RuO_2, а $Ru(OH)_4$. Подтверждение этому мы находим в монографии по химии рутения[13], где указывается: «Рутенаты… получают сплавлением металлического рутения со щелочами и окислителями… Азотная кислота разлагает рутенаты на четырехокись и гидроокись Ru(IV):

$$2K_2RuO_4 + 4HNO_3 = RuO_4 + Ru(OH)_4 + KNO_3» [5]$$

Два других способа получения двуокиси рутения не вызывают сомнений. В одном случае К.К. Клаус получал двуокись прокаливанием сульфида рутения RuS_2, в другом – сульфата рутения $Ru(SO_4)_2$ [10, 11].

Что касается летучей четырехокиси рутения RuO_4, то она была получена К.К. Клаусом много лет спустя после открытия им рутения. Если рутений был замечен Клаусом впервые в 1841 г., а некоторые его соединения и сам он в виде металла были выделены

[13] Здесь опять автор обращается к монографии О.Е. Звягинцева – Т.Б.

в середине 1843 г., то RuO_4 был получен только в 1858 г. [12]. До этого Клаус неоднократно замечал в процессе своих исследований образование ярко окрашенных паров со своеобразным запахом. Метод, с помощью которого была получена четырехокись, состоял в пропускании хлора через щелочной раствор рутената K_2RuO_4. Образовавшуюся газообразную четырехокись Клаус пропускал через холодильник, охлаждаемый льдом, и поглощал раствором щелочи. Метод был прост и достаточно удобен и сохранил свое значение в лабораторной практике до наших дней.

Соединения рутения с серой К.К. Клаус изучил не так подробно, как кислородные. Он установил, что «сернистые соединения образуются при действии сернистого водорода на раствор хлористого рутения и двойных солей его… В сыром состоянии эти соединения легко окисляются на воздухе и отделяют серную кислоту; в сухом виде они труднее окисляются. Дымящая азотная кислота действует так сильно на них, что в прикосновении с нею калятся и окисляются со взрывом» [1]. Нужно заметить, что на сегодня наши знания в этом направлении ушли не намного дальше. В монографии по платиновым металлам, вышедшей в 1975 г., мы можем прочесть о сульфидах [13] примерно столько же, сколько у Клауса[14].

Относительно взаимодействия рутения и хлора К.К. Клаус писал, что «хлор легко соединяется с рутением: если пропустить через слабо раскаленный металл струю хлора, то образуются различные степени охлорения…» [1]. Описание хлоридов, методов их получения и свойств приводятся Клаусом не только в монографии «Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения», но и в ряде статей, относящихся к тому же времени, что и монография. Мы приводим здесь сведения из тех и других источников [10, 11, 14].

Наиболее полно Клаусом был изучен трихлорид рутения, который он получил как в растворе, так и сухим путем. В последнем случае он записывал его как $RuCl_2$, и только исследованиями других ученых было доказано, что в действительности Клаус имел дело с трихлоридом [5]. Мокрым путем трихлорид был получен в виде раствора померанцевого

[14] Несмотря на то, что со времени публикации монографии Н.В. Федоренко прошло без малого 30 лет, ее замечания относительно недостаточной изученности сульфидов (в общем, и халькогенидов) рутения остаются справедливыми – Т.Б.

цвета при растворении гидратированного окисла RuO_2 в разбавленной соляной кислоте[15]. Состав его Клаус изображал формулой Ru_2Cl_6.

К.К. Клаус высказал также предположение о существовании тетрахлорида рутения. В одной из статей, относящихся к 1846 г., он писал: «при накаливании металлического рутения в токе хлора при сильном нагревании выделяется желтое летучее вещество (вероятно, высшего хлорида)...» [11]. Впоследствии предположение подтвердилось.

Из двойных солей рутения К.К. Клаусом были получены два соединения $2KCl_2 + Ru_2Cl_6$ и $2N_2H_8Cl_2 + Ru_2Cl_6$ [1]. В 1950-е годы было высказано предположение, что эти соли в действительности представляют собой K_2RuCl_5 и $(NH_4)_2RuCl_5$ [12]. Ход синтеза, описанный Клаусом, позволяет высказать предположение, что состав их был иной.

Начнем с двойного хлорида калия и рутения. Соль была получена К.К. Клаусом двумя способами. В первом случае окись рутения (как было сказано выше, это была гидроокись $Ru(OH)_4$) растворяли в соляной кислоте, прибавляли KCl и упаривали до влажных солей. Двойная соль выделялась в виде бурых кристаллов. Вероятно, в данном случае выделялась соль $K_3[RuCl_6]$. Другой способ заключался в высокотемпературном хлорировании смеси металлического рутения с KCl. Здесь, по-видимому, образовывалась соль $K_2[RuCl_6]$ [5].

Что касается аммонийной соли, то ее синтез К.К. Клаус вел аналогично, с той лишь разницей, что добавлял в реакционную смесь немного азотной кислоты. Как известно, присутствие азотной кислоты приводит к образованию нитрозохлоридов [5]. Поэтому более вероятно, что Клаус получил $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$. Эту соль он анализировал на содержание металла, которого обнаружил 32,25%. *Вероятно, это была все же не чистая соль, так как содержание металла в соединении $(NH_4)_2[RuCl_5]$ составляет 47,13%, в $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$ – 29,31%.*

К.К. Клаус не только изучил химические свойства рутения, но и определил его атомный вес. К определению атомного веса рутения ученый подошел с большим вниманием. В качестве исходного соединения он выбрал двойной хлорид калия и рутения. Удостоверившись

[15] В работах К.К. Клауса встречаются разночтения относительно вещества, взаимодействующего с кислотой: в одних источниках указано, что это гидратированный окисел, в других – просто окисел. Безусловно, Клаус брал гидроксид рутения, т. к. диоксид не растворим в соляной кислоте. – Т.Б.

с помощью лупы в однородности осадка, Клаус на этом не остановился и после исследования его под микроскопом с четырехсоткратным увеличением обнаружил, что осадок содержал кристаллы трех видов: «...бóльшая часть из них оранжевые прозрачные кубы или квадратные четырехсторонние прямоугольные таблицы; другие – прозрачные октаэдры, далее видны призмы с ромбоидальным основанием. Все эти кристаллы одинакового цвета и прозрачности перемешаны с темными некристаллическими частицами» [1].

К.К. Клаус выбрал соединения, которое образовывало кубические кристаллы. Он нашел способ его очистки и получил в достаточном количестве. Анализ Клаус провел очень тщательно. Для анализа он приготовил четыре образца, проводя каждый раз синтез и очистку заново. Анализы для «большей верности» были проведены тремя различными способами, причем каждый раз определялись два или три элемента, входившие в соединение: калий, рутений и хлор. В первом случае навеску помещали в шарик, «выдутый посередине трубки, через которую протекала струя сухого водорода», и прокаливали. Оставшуюся массу вымывали водой, рутений отфильтровывали и взвешивали, а калий определяли в виде хлорида после выпаривания фильтрата. Во втором способе образец соли прокаливали в токе водорода в присутствии «едкого барита», растворяли в воде, отфильтровывали металлический рутений, определяли хлор нитратом серебра, из оставшегося раствора отделяли барий в виде сульфата, фильтрат выпаривали и взвешивали оставшийся осадок сульфата калия для определения последнего. Третий метод был видоизменением первого. Разница состояла в том, что хлористый водород, выделявшийся при прокаливании соли рутения, поглощали растворами едкого кали и аммиака и определяли в этих растворах с помощью нитрата серебра.

Все три варианта были достаточно просты и удобны в исполнении, что говорит о том, что никакой, даже сложный, анализ не представлял для К.К. Клауса трудности[16].

Этими тремя методами было проведено шесть определений; сходимость их результатов была хорошая. Средний результат, вычис-

[16] Прокаливание в токе водорода – наиболее удобный сегодня метод анализа комплексных соединений рутения, особенно соединений с органическими лигандами – Т.Б.

ленный по данным К.К. Клауса: 26,89% Ru, 21,72% K, 49,51% Cl (всего 99,92%). К.К. Клаус приписал соединению состав $2KCl + Ru_2Cl_6$.

О.Е. Звягинцев считал, что это был пентахлорорутенат(III) калия K_2RuCl_5 [15], теоретический состав которого: 28,5% Ru, 21,9% K, 49,6% Cl.

Из средних результатов, приведенных К.К. Клаусом, мы вычислили соотношение между элементами в том соединении, которое он изучал: Ru : K : Cl = 1: 2: 5,5. По-видимому, здесь нельзя однозначно говорить, какое это было соединение – K_2RuCl_5 или K_2RuCl_6. Однако несомненно, что это было чистое, однородное, индивидуальное соединение. Вопрос, по-видимому, можно разрешить, если выяснить, соединению какого состава принадлежат кристаллы в виде прозрачных оранжевых кубов, которые Клаус отделил от общей массы для своего исследования.

На основании полученных результатов К.К. Клаус вычислил атомный вес рутения, который оказался равным 651,4. При расчете он, согласно Я. Берцелиусу, принимал вес кислорода равным 100. Если принять современное значение 16 (15,9994), то получится 104,2. В 1961 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (ИЮПАК) принял величину атомного веса (массы) рутения в углеродных единицах равной 101,07. Как видно, значение Клауса близко к современному.

Замечание относительно атомной массы рутения: в 1888 г. А. Жоли, исходя из RuO_2, определил атомную массу равной 101,66, год спустя, анализируя нитрозохлориды $RuCl_3NO{\cdot}H_2O$ и $(NH_4)_2[RuNOCl_5]$, получил новые значения 101,3 и 101,55 [16, 17]. В 1912 г. Т. Фогт вновь определил атомную массу рутения из RuO_2, однако впоследствии было показано, что двуокись рутения нельзя выделить в виде соединения стехиометрического состава. В 1938 г. К. Глю и К. Рем из анализа $[Ru(NH_3)_5Cl]Cl_5$ определили значение атомной массы 101,1 [18], причем оно совпало с тем, которое было определено физиками расчетным путем.

К.К. Клаус настолько полно изучил химию рутения, что долгие годы новые исследования других ученых только добавляли штрихи к сведениям, полученным им. Он был также создателем технологического метода переработки платиновой руды и продуктов платинового производства на рутений. Аналитическая химия этого элемента своим возникновением тоже обязана трудам Клауса. С момента появления его работ в печати каждый химик мог выделить рутений, с помощью аналитических реакций идентифицировать и убедиться в его чистоте.

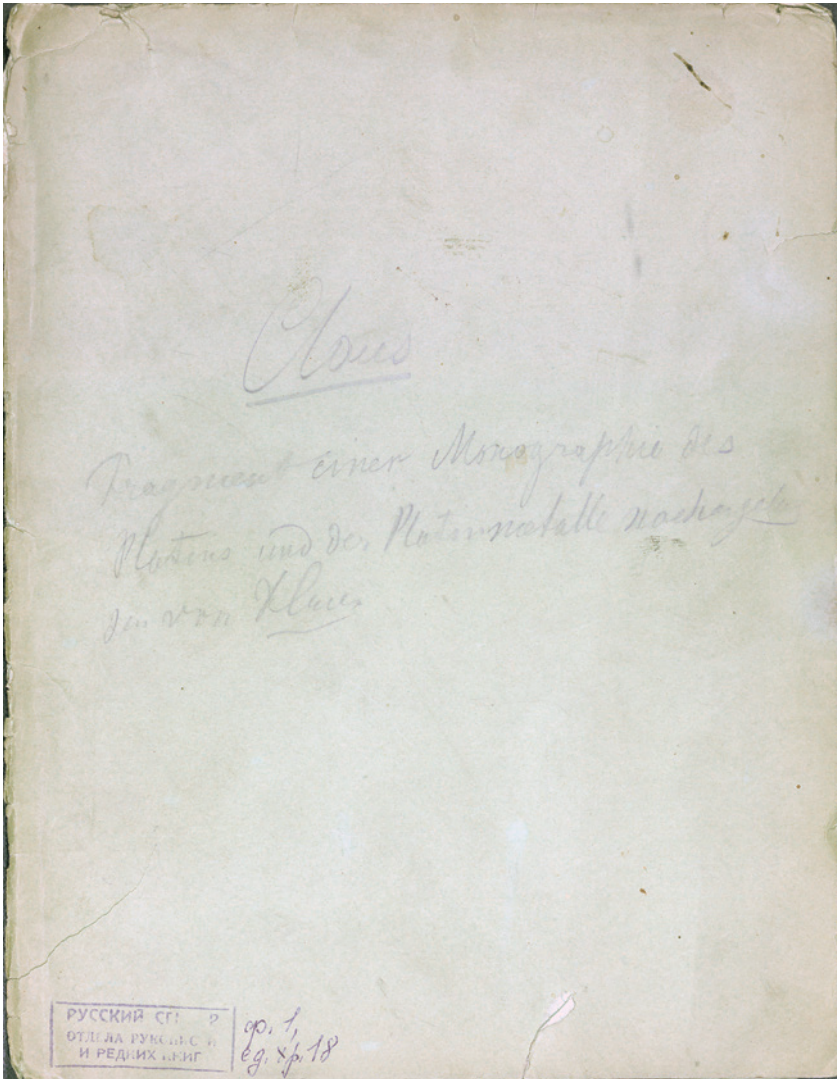
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Клаус К.К. Химическое исследование остатков Уральской платиновой руды и металла рутения. Казань, 1845. Цит. по [11, с. 7–136].
2. Wöhler F. Ueber die gewinnung Iridium und Osmium aus dem Platinrückstand. – Ann. Phys. 1834. Bd. 31. S. 161–168.
3. Ушакова Н.Н. Карл Карлович Клаус. М.: Наука, 1972. 150 с. (Серия НБЛ).
4. Joly A. Sur les combinasions ammoniacales du ruthenium. C. r. Acad. sci., 1889, t. 108, p. 1300–1303.
5. Звягинцев О.Е., Колбин Н.И., Рябов А.Н. и др. Химия рутения. М.: Наука, 1965. 299 с.
6. Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения. М.: Изд-во АН СССР, 1962. 263 с. (Аналитическая химия элементов).
7. Клаус К.К. О рутение. – Горн. Журн. 1845. Ч. III., кн. 7. С. 157–163.
8. Соловьев Ю.И. Неопубликованное письмо Я. Берцелиуса к К. Клаусу от 21/I 1845 г. – Вопр. истории естествознания и техники. 1959. Вып. 7. С. 148–149.
9. Seddon E.A., Seddon K.R., The chemistry of ruthenium, Amst., 1984.
10. Claus C. Fortsetzung der Untersuchung des Platinrückstandes, nebst vorlaufiger Ankündung eines neuen Metalles. – Bull. Acad. Sci. St. Peterburg, 1844/1845, Bd. 3. N 23/24. S. 353–371.
11. Claus C. Ueber die chemischen Verhaltnisse des Rutheniums verglichen mit denen des Iridiums. – Bull. Acad. Sci. St. Peterburg, 1846 (1847). Bd. 5. N 16. S. 241–262.
12. Claus C. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Ueber das Rutheniums verglichen mit dem ihm ähnlichen Osmium. – Bull. Acad. Sci. St. Peterburg, 1859/1860. Bd. 1. S. 97–124.
13. Livingstone S.E. The chemistry of ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium und platinum. Oxford, 1975. 1370 p.

14. Claus C. Entdeckung eines neuen Metalles (Ruthenium). – Ann. Phys. 1845. Bd. 64. S. 192–197.
15. Клаус К.К. Избранные труды по химии платиновых металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1954. 302 с. (Классики науки).
16. Joly A. Sur les combinasions qie forme le bioxyde d'azote avec les chlororuthenites et sur le poids atomique du ruthenium. C. r. Acad. sci., 1888, t. 107, p. 994–997.
17. Joly A. Sur le poids atomique du ruthenium. C. r. Acad. sci., 1889, t. 108, p. 946–948.
18. Gleu K., Rehm K. Das Atomgewicht des Rutheniums. – Ztschr. Anorg. Und allg. Chem., 1938.Bd. 235. S. 352–362.

ФРАГМЕНТ МОНОГРАФИИ О ПЛАТИНЕ И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ

Карла Клауса



Обложка тетради К. Клауса с черновой рукописью его монографии.

СУДЬБА РУКОПИСИ

В 50–60 годы XIX века К.К. Клаус задумал монографию о платине и платиновых металлах. В ней он хотел отразить весь свой опыт и все свои знания, которые он накопил, работая с платиновыми металлами. Книга должна была содержать разделы, касающиеся истории платиновых металлов, библиографии, химии и металлургии. В это время Клаус уже покинул Казань и вновь поселился в Дерпте, преподавал в университете, работал над рукописью. Клаус в это время постоянно переписывался с А.М. Бутлеровым, который был его учеником и преемником по кафедре. Учителя и ученика связывали очень теплые дружеские отношения.

В 1862 г. монография была закончена, о чем Клаус сообщил Ученому совету Дерптского университета. В мае 1863 г. Клаус отправился в поездку в Европу. Он знакомился с работой наиболее известных производств по переработке самородной платины и изготовлению изделий из нее, побывал в лаборатории В. Гереуса в Германии, на заводе фирмы «Десмутис», в лаборатории Сент-Клер Девиля, на заводе фирмы «Метью» в Англии; посетил многих видных ученых: А. Вюрца, М. Бертло, Э. Фреми, Г. Розе. После поездки Клаус окончательно утвердился в своей оценке различных способов переработки платиновой руды и пришел к выводу, что новый способ Сент-Клер Девиля и Дебре, ознакомление с которым было главной целью его командировки, не пригоден для переработки руды, так как не обеспечивает очистки платины от примесей.

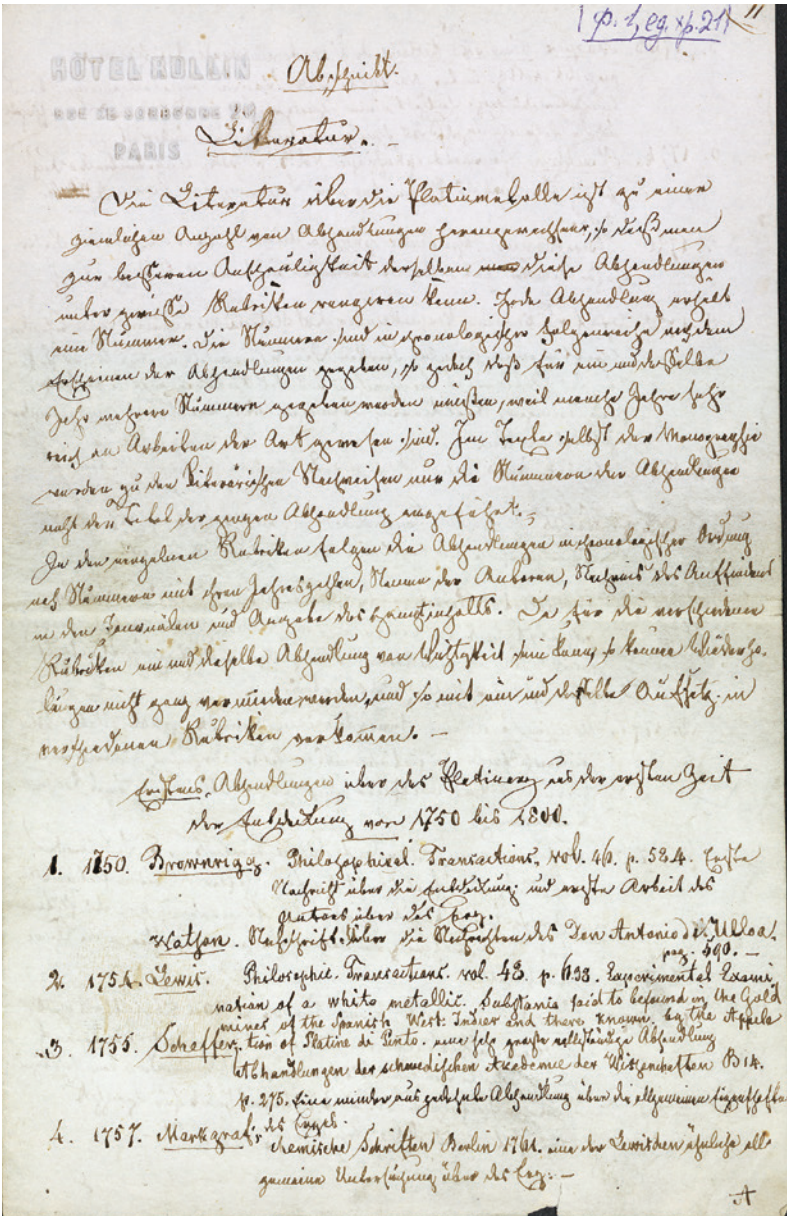
Во время поездки Клаус продолжал корректировать свою рукопись. В отчете о командировке он написал: «...Я намерен... издать ее в переводе на русский язык...чтобы сделать как можно скорее доступной нашей публике и в особенности нашим горным инженерам».

В марте 1864 г. Клаус скончался. По-видимому, он отдал монографию в издательство в конце 1863 или в начале 1864 г., и ее

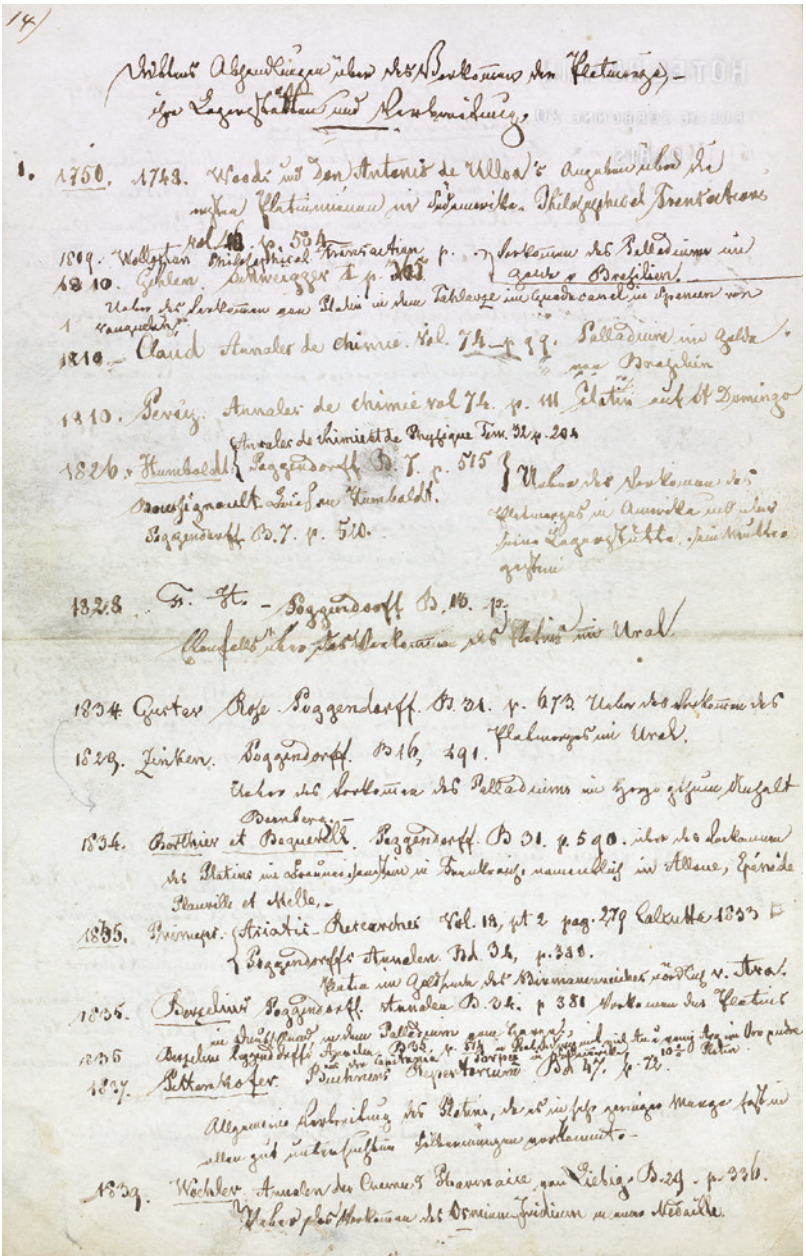
стали готовить к печати. Как известно, было отпечатано два листа, а два других – только подготовлены к печати. По неизвестным причинам печатание задержалось, а затем часть рукописи была потеряна.

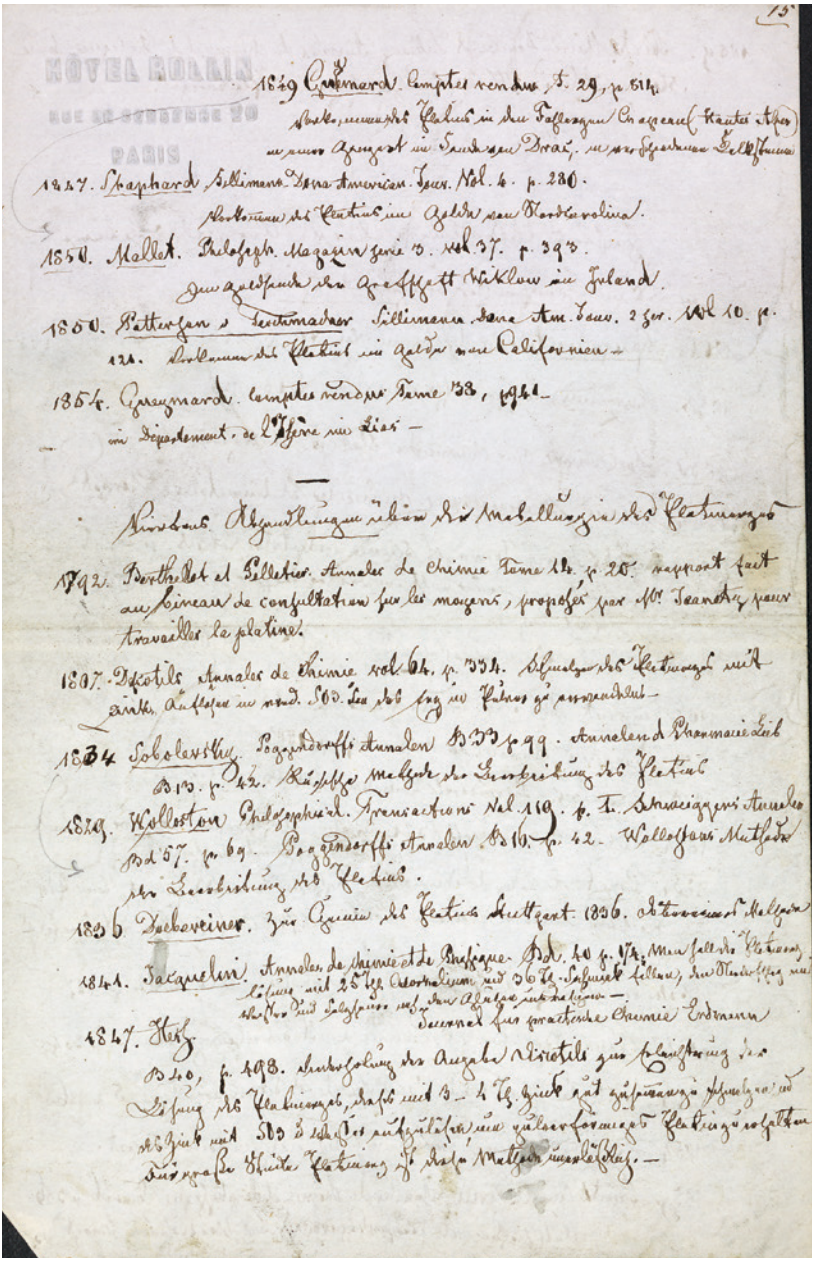
Предлагаемая Вашему вниманию работа Клауса «Фрагмент монографии о платине и платиновых металлах» была издана только один раз, через 20 лет после смерти автора, в Петербурге в 1883 г. на немецком языке и является библиографической редкостью.

Во вкладках Вы увидите подлинную рукопись К.К. Клауса и корректуру первого ее несостоявшегося издания 1865 г. с правками Ю.Ф. Фрицше, также ученика К.К. Клауса, которые бережно хранятся в Отделе рукописей и редких книг (русский сектор) библиотеки Казанского (Приволжского) Федерального Университета, в архиве А.М. Бутлерова (ф. 1, ед. хр. 18–22.).



На стр. 43–80 приведены фрагменты рукописи К. Клауса.

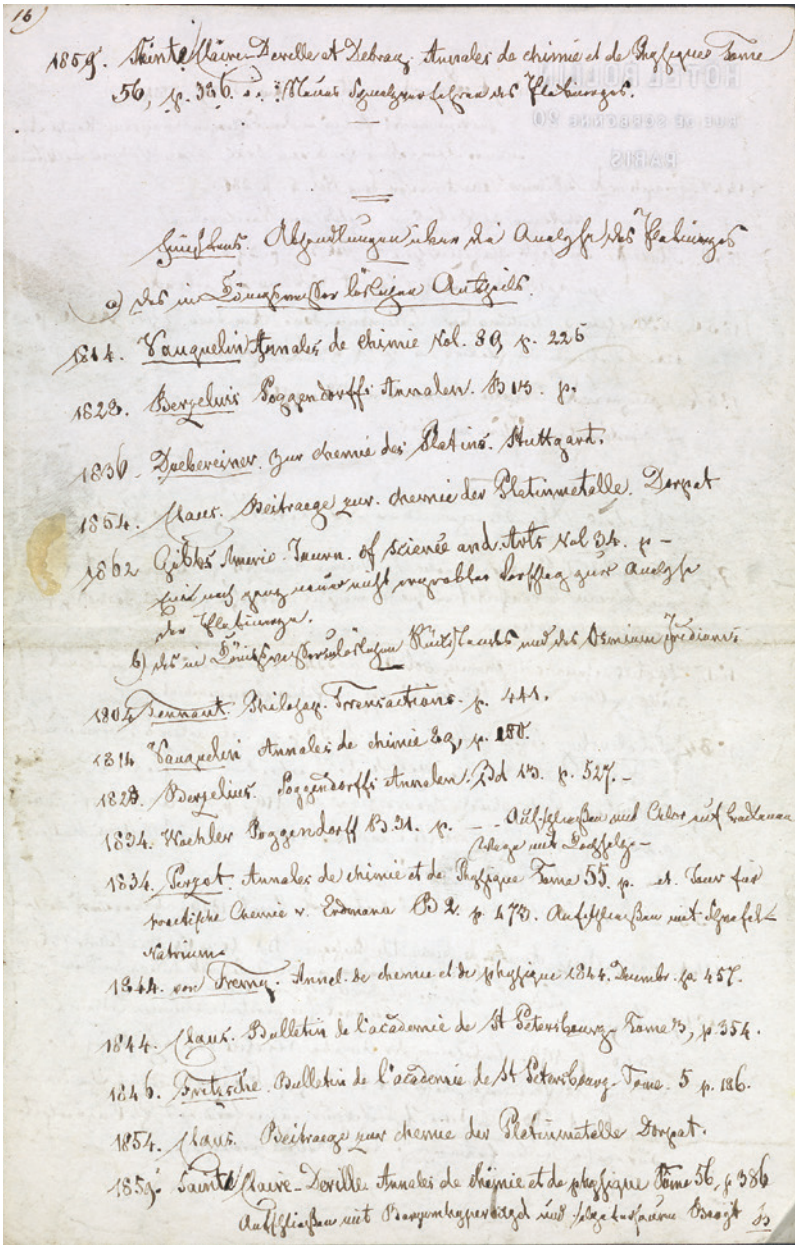


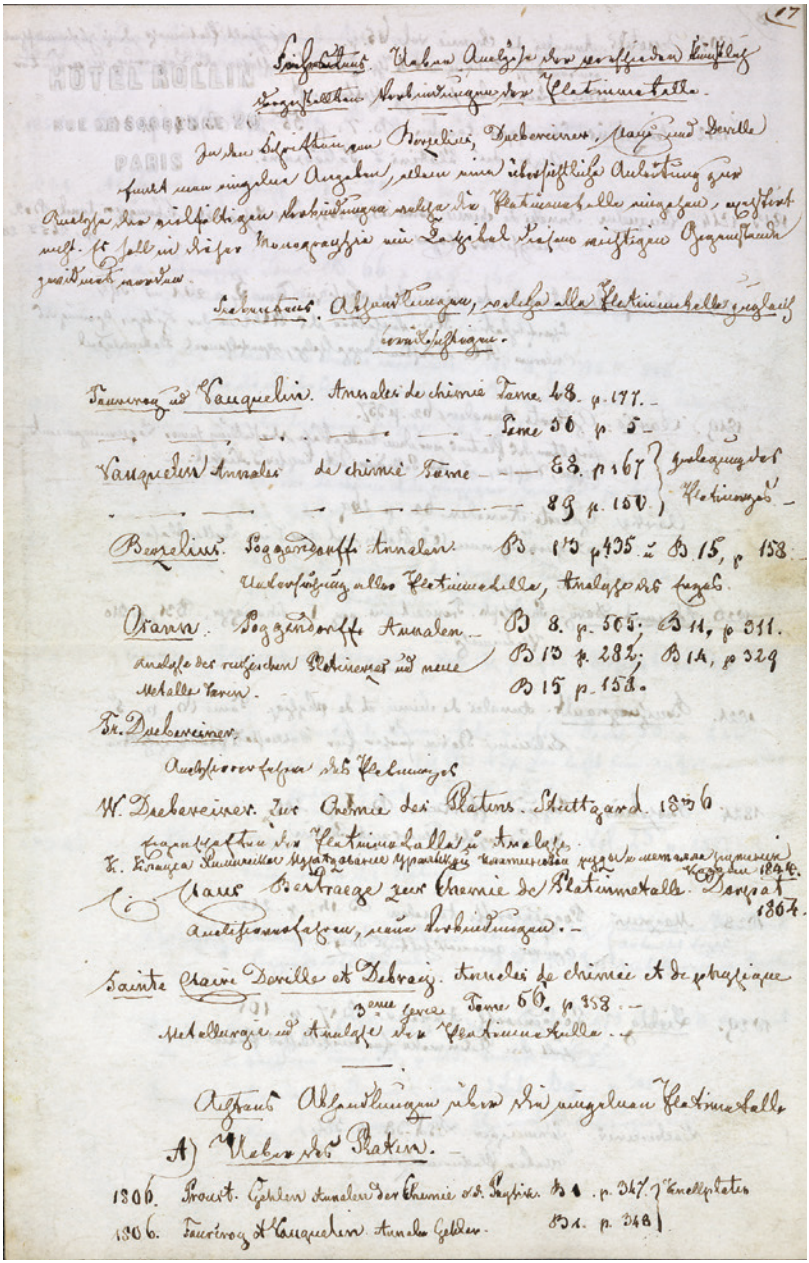


1849 Quesneville. Comptes rendus t. 29, p. 514.
Sur le, minerais de Platine in den Polargegenden Canadas, Neu-Süd-Wales, in Sonora, Brasilien, in Südamerika, in Californien, Columbien
1847. Shepard. Silliman's Journ. American Journ. Vol. 4. p. 280.
Vorkommen des Platins in Georgia, Nord-Carolina.
1850. Mallet. Philosoph. Magazin serie 3. vol. 37. p. 393.
Über Gediegen Eisen von Cranbourne Wicklow in Irland.
1850. Petterson & Svanberger Silliman's Journ. Am. Journ. 2 ser. Vol 10. p. 121. Vorkommen des Platins in Gold von Californien.
1854. Quesneville. Comptes rendus Tome 38, 1941.
im Departement de l'Ariège im Lias –

Nicolaus Abhandlungen über die Metallurgie des Platinerzes

1792. Berthollet et Pelletier. Annales de Chimie Tome 12. p. 225. rapport fait au Bureau de consultation sur les moyens, proposés par Mr. Jeandet, pour travailler le platine.
1807. Descotils Annales de Chimie vol 64. p. 334. Schmelzen des Platinerzes mit Zinke, Auflösen in rauch. Salz. Säure und Fällen durch Salmiak
1834 Sobolewsky Poggendorffs Annalen B 33 p. 99. Auszug aus Pharmaceutisch B 30. p. 42. Reagens Methode der Gewinnung des Platins
1829. Wollaston Philosophical Transactions Vol 119. p. 1. Schmelzen Annalen Bd 57. p. 69. Poggendorffs Annalen Bd 16. p. 42. Wollastons Methode der Gewinnung des Platins.
1836 Berzelius. Jahresbericht Stuttgart 1836. Schmelzen Methode
1841. Jacquelin. Annales de Chimie et de Physique Bd. 10 p. 172. Mineralien Platinerz Lösen mit 25 Th. Chlorwasserstoffsäure und 25 Th. Salpetersäure Fällen, durch Chlorkalium und Chlorammonium mit dem Niederschlag Platinsalmiak Calcinieren
1847. Fritzsche Journal für praktische Chemie Erdmann B 40, p. 498. Abänderung der Angabe Berzelius zur Gewinnung des Platinerzes, Probe mit 3 – 4 Th. Gold gut gelingen, schwerer mit 3 Gold mit 30 Th. Gold Platinerz vollständig Platin zu erhalten Ausgabe Platinerz Methode Fritzsche.





17

Einleitung. Ueber Analyse der verschiedenen Einschlüsse
Vorgeschichte Abhandlungen über Platinmetalle.

Zu den Lehrbüchern von Berzelius, Dieberreiner, Graham und Deville
sind nur einzelne Angaben, aber nirgends übersichtliche Anleitung zur
Analyse der vielfältigen Verbindungen welche die Platinmetalle eingehen, angeführt
weshalb ich selbst in dieser Monographie mit Zugrundelegung meiner Arbeiten
zusammenstellen.

Literatur. Abhandlungen, welche alle Platinmetalle zugleich
enthalten.

Sammlung von Vauquelin. Annales de chimie Tome 48. p. 177.
" " " " " Tome 56 p. 5.
Vauquelin Annales de chimie Tome 63. p. 167 } Gewinnung der
" " " " " 89 p. 150 } Platinmetalle.
Berzelius. Poggendorffs Annalen. B. 13 p. 435 u. B. 15, p. 158.
Uebersetzung alles Platinmetalle, Analyse des Erzes.
Osann. Poggendorffs Annalen. B. 8. p. 505; B. 11, p. 311.
Analyse des russischen Platinerzes und neue B. 13 p. 282; B. 14, p. 329
Metalle daraus. B. 15 p. 158.

Fr. Dieberreiner.

Analysirung des Platinerzes

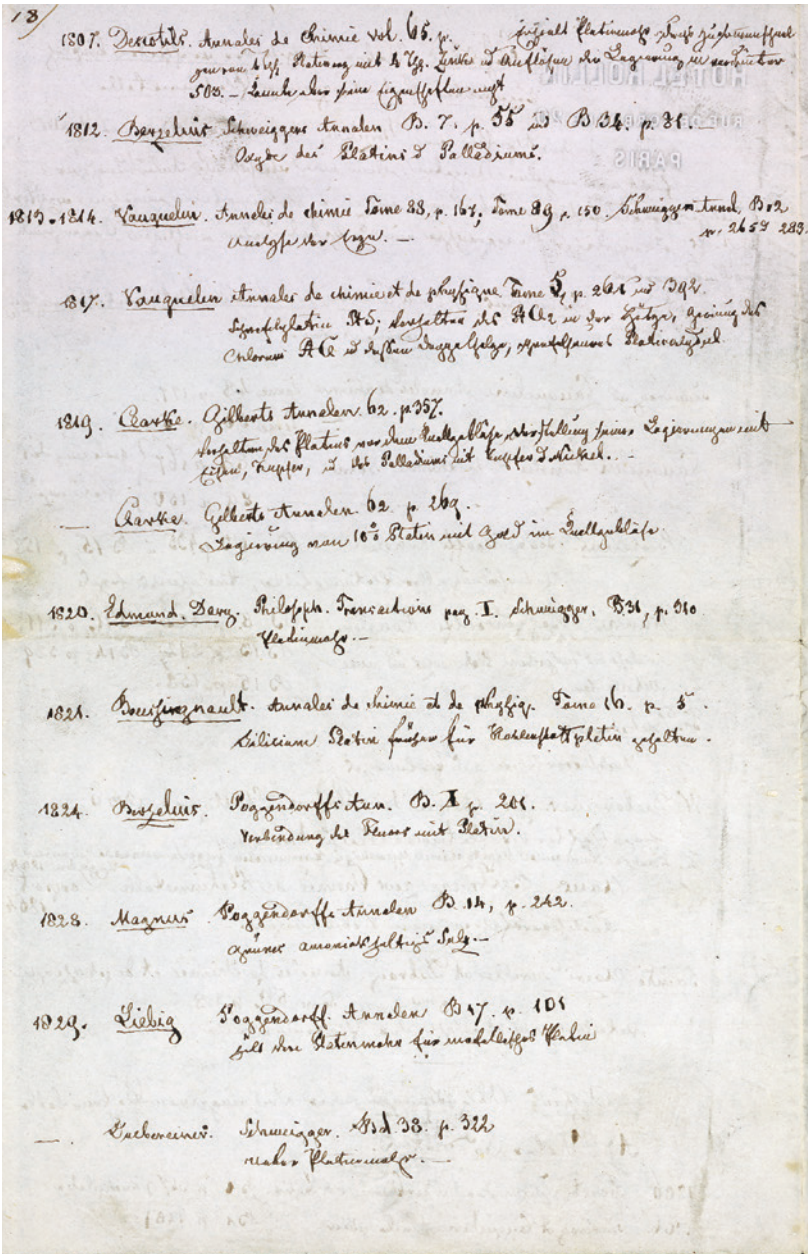
W. Dieberreiner. Zur Chemie der Platins. Stuttgard 1827.
Fragmente über Platinmetalle u. Analyse.
K. Fischer Sammlung Physikalisch-chemischer Abhandlungen gegen Ende des Jahres 1824.
C. Claus Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat 1854.
Analysirung des Erzes, neue Verbindungen.

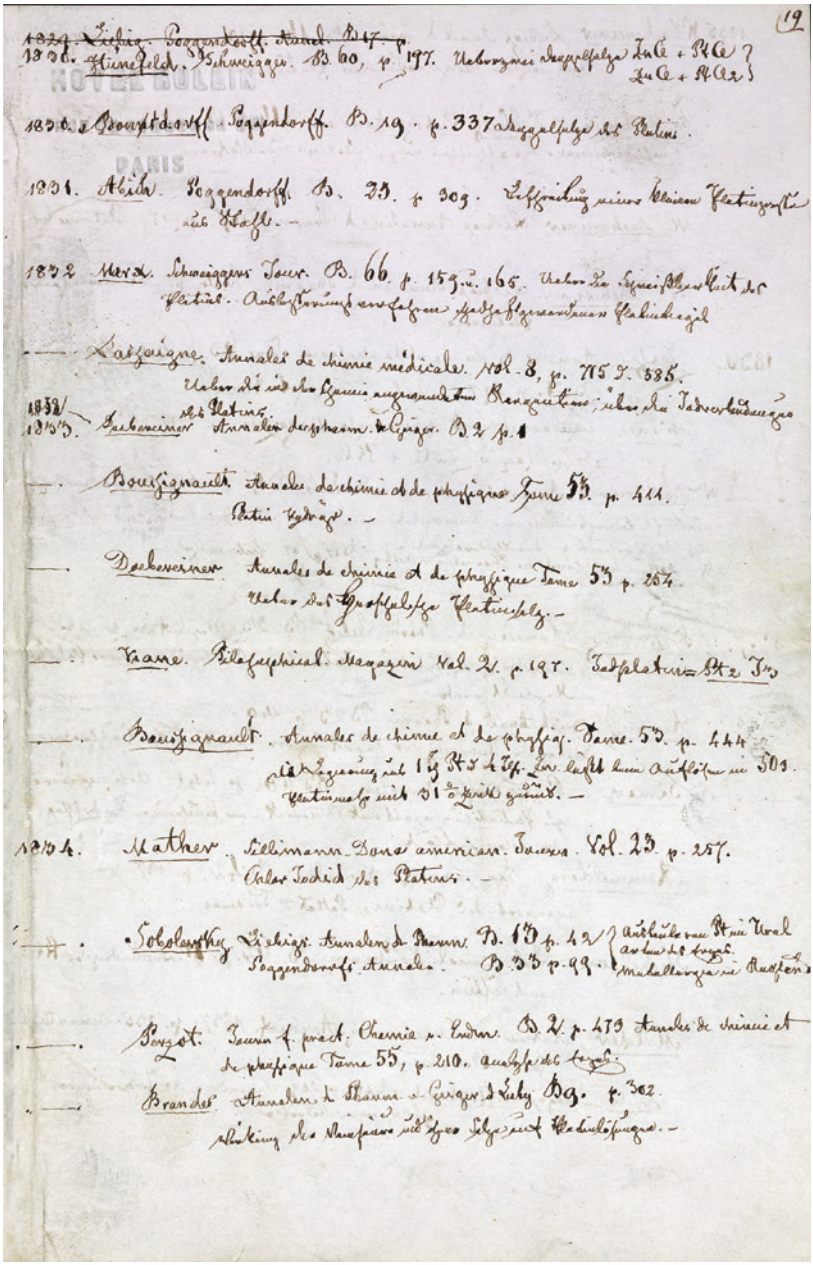
Sainte Claire Deville et Debray. Annales de chimie et de physique
3ème série Tome 66. p. 358.
Metallurgie und Analyse des Platinerzes.

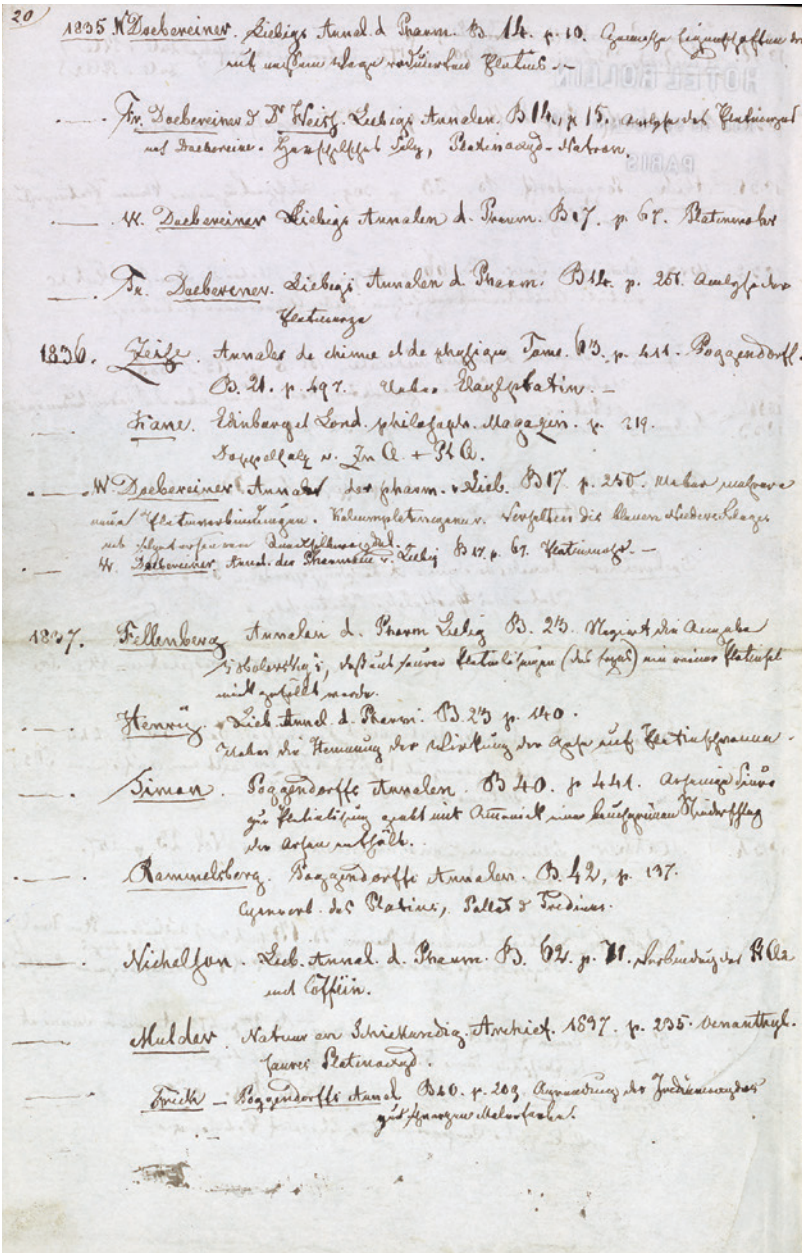
Register Abhandlungen über die einzelnen Platinmetalle

A) Ueber das Platin.

1806. Proust. Gehlens Annalen der Chemie u. Physik. B. 1. p. 347. } Enthaltet
1806. Vauquelin Annales Gehlen. B. 1. p. 348. } Einzelheiten







21

1833. Gros. Liebig. Annal. d. Pharm. Bd. p. 241. neue Ammoniakplatinbasen. Platin.

" " Berzelius. Jahresb. über d. Fortschr. d. Chemie v. Liebig. Bd. 15, p. 315. –
Eigenschaften des Platinoxyds. $PtO_2 + 2\,SO_3$.

1839. Fuchsmann. Institut. N. 262. p. 196. Wirkung des Platinschwamms, bedingt von Anwesenheit von Luft. Jahresberichte von Liebig &c. N.

" Zeise. Annales de chimie et de physique. Série 72. p. Pogendorff Bd. 31, sur l'action de l'atmosphère sur le double chlorure de platine. p. 321.

" Melly. Jahresb. über d. Fortschr. d. Chemie v. Liebig. Bd. 18 p. 232. Platin enthalten in Mineralien beschrieben.

" W. Baubereimer. Jahresb. über d. Fortschr. d. Chemie v. Liebig. Bd. 17 p. 158. Wasserstoffgas und Platinschwamm zu Platinäther und Platinäthylamin gebraucht.

" Gerhardt.

$3\,C_2$ mit Chinin, Strychnin & Brucin.

1840. Zeise. Pogendorffs Annalen. Ergänzungsheft 1 p. 159. Ueber Aetherbildung nebst Bemerkungen über einige andere Producte der Einwirkung des Platinchloridsalzes auf Aether. –

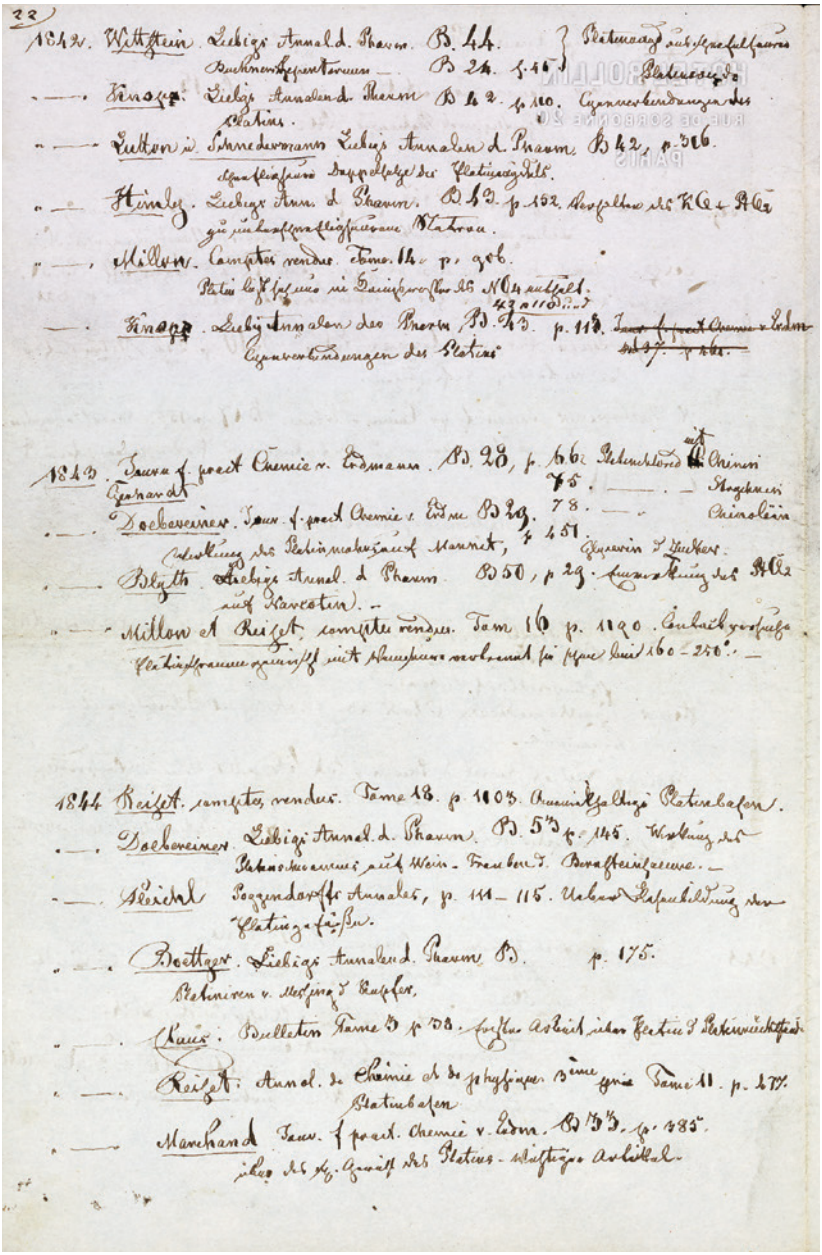
" Hosler. Gazette medicale. Echo N. 48. Wirkung des Platinschwamms auf den Organismus. –

" Regnault. Liebigs Annal. d. Pharm. Bd. 42, p. 110. Ueber die Zusammensetzung Kalium-Platinchlorürs, nebst Anführung. –

" Reizet. Comptes rendus. Tom 10. p. 870. Platinbasen. Ammoniakplatin.

1841. Boettger. Neue Annalen der Pharm. B. 37. p. 16.
Bildung des Platinoxyds durch Zeise's $PtCl_2 + PtO_2$ beim Erhitzen von $50°$ –

" Rogers and Boyce. Transact. of the americ. Philosph. Society. Vol 21.
Jahresber. über d. Fortschr. d. Chemie B 26. p. 150.
Platinchlorür $5\,(PtCl_2 + PtCl) + 2\,HO_2 + 10\,HO$.
mit eigenthümlicher Verbindungsweise.
entstehend aus Platinoxyd & Platinchlorür.



HÔTEL BRIAIN
RUE DE SEINE, 20
PARIS

23

1845. Elsner. Journ. f. pract. Chemie v. Erdm. B. 35. p. 310. Ueber Trennung des Platins von Iridium.

— W. Baeyer. Poggendorff. Annal. B. — H. p. 94. Neue Beobachtungen zur Dynamik des Pendels.

1846. Brann. Poggendorff. Annalen. B. 69. p. 453. Untersuchung des Platinmetalls Rutils.

~~Genocchi. Schneidermann. Journ. f. pract. Chemie Erdm. B. 37. p. 461~~
~~Zersetzungsweise des Platins.~~

~~Genocchi. Schneidermann. Liebigs Annal. d. Pharm. B. 43. p. 113~~

— Borchgrave. Liebigs Annalen d. Pharmacie. B. 59, p. 117–128.
Löslichkeit des PtCl + PtCl2 in Alkohol. 97° % Tfr. in 12083 Tl.

— Unger. Liebigs Annal. d. Pharmacie. B. 64. p. 58. Platin mit Iridium.

1847. Liebig. Annal. d. Pharmacie v. Lieb. B. 62, p. 309. Pt Chemie Erwähnung.

— Fritzsche. Bulletin de l'Académie. Tome 6. p. 250. Pt Cl mit Ammoniak.

— Glaisher. Liebigs Annal. d. Pharm. B. 61. p. 340. Pt Cl mit Theobromin.

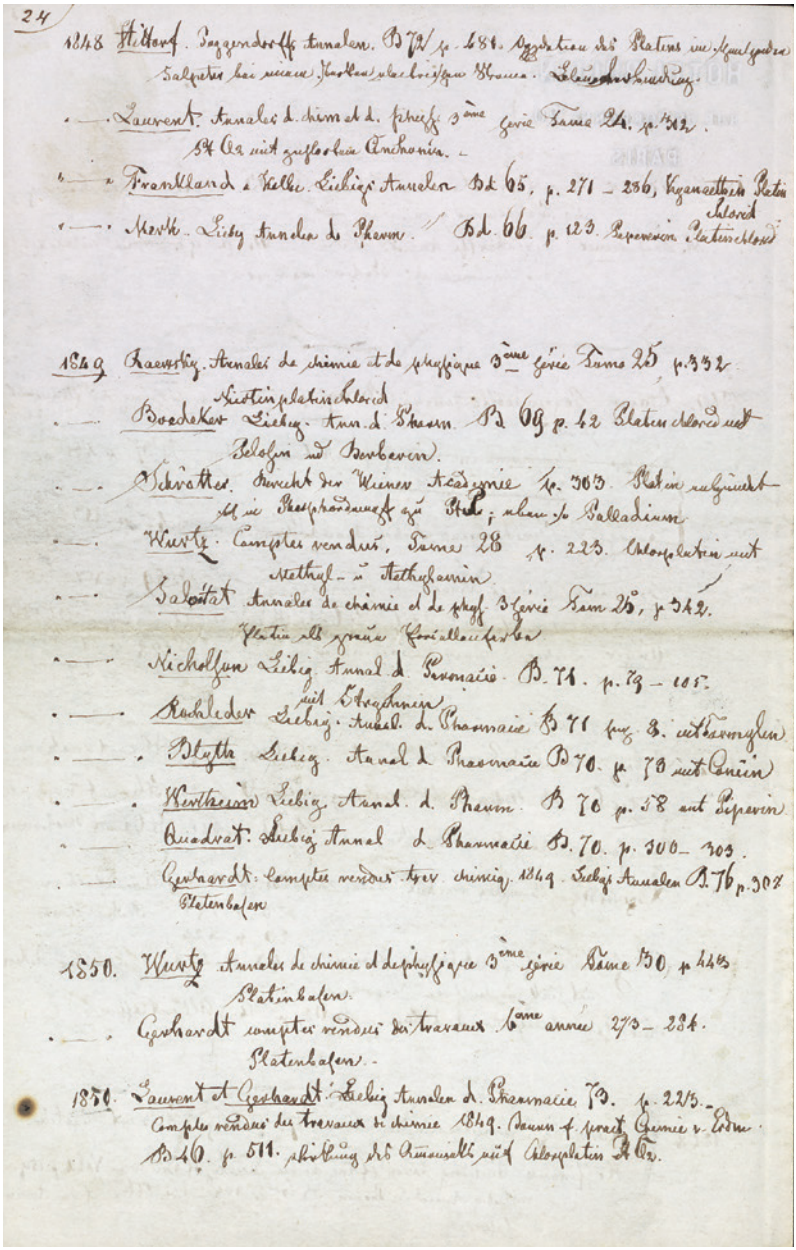
— Ragewsky. Comptes rendus. Tome 24. p. 1151. Atomgewichtsbestimmung des Platinbasens.
— 25 p. 794.
— 26 p. 124.

— Hess. Journ. f. pract. Chemie Erdm. B. 40. p. 498. Eigenschaften des Platins und Gold zur Leitung der Galvanizität.

— Nikellès. Liebigs Annal. d. Pharm. B. 62, p. 74. Pt Cl mit Caffein.

1848. Ragewsky. Comptes rendus. Tome. 27. p. 609. Pt Cl mit Nicotin.

— Hoffmann. Quarterly Journ. of the chemic. Society of London. Vol. 1 p. 159.
Liebig Annal. d. Pharm. B. 67 p. 128–174. Pt Cl mit dem Platenbasen.



24

1848 Hittorf. Poggendorffs Annalen. B 73 p. 481. Zersetzung des Platins im Knallgasbad Salpeter bei neuen Versuchen über leitende Ströme. Platinchlorid

" Laurent. Annales de chimie et de physique 3ème Série Tome 24. p. 342. 94 Cr mit zugesetzten Anchonin.

" Frankland & Kolbe. Liebigs Annalen Bd 65, p. 271 – 286, Cyanmethyl Platin Jodid

" Mercks Liby Annalen de Pharm. Bd 66 p. 123. Reperorium Platinchlorid

1849 Raewsky. Annales de chimie et de physique 3ème Série Tome 25 p. 332.

" Boedeker Nichtexplosives Platinchlorid Liebig. Ann. d. Pharm. B 69 p. 42 Platinchlorid mit Belichtung und Verbrennen.

" Schrötter. Berichte der Wiener Academie 4. p. 303 Platin aufgelöst in Phosphorsäure zu Pt P; neben so Palladium

" Wurtz. Comptes rendus, Tome 28 p. 223. Chloroplatin mit Methyl- u Methylamin

" Salzätat Annales de chimie et de phys. 3 Série Tom 25, p. 342. Platin als grüne Verbindung

" Nicholson Liebig Annal d. Pharmacie B. 71. p. 73 – 105.

" Rochleder mit Strafinnen Liebig. Annal. d. Pharmacie B 71 pag. 3. (Platinsalmiak)

" Blyth Liebig. Annal d. Pharmacie B 70. p. 78 mit Anilin

" Wertheim Liebig Annal. d. Pharm. B 70 p. 58 mit Reperin

" Beudant. Liebig Annal d. Pharmacie B. 70. p. 300 – 303.

" Gerhardt. Comptes rendus trav. chimiq. 1849 Liebig Annalen B. 76 p. 308 Platenbasen

1850. Wurtz Annales de chimie et de physique 3ème série Tome 30 p. 443 Platinbasen.

" Gerhardt comptes rendus des travaux 5ème année 273 – 284. Platenbasen.

1851 Laurent et Gerhardt. Liebig Annalen d. Pharmacie 79. p. 225 – Comptes rendus des travaux de chimie 1849. Annen of pract. Chemie v. Erdm. B 46. p. 511. Abhandlung des Platinsalz mit Chloroplatin 2 Cr.

HÔTEL ROBLIN
RUE DE SORBONNE 20
PARIS

1851. Brecton. the Quarterly Journ. of the chem. Society. Vol. 4. p. 260.
Diphtoraromin + Cyan.

— Pezzone. Lieb. Annales de Pharmacie B3 . p. 1.
Amerikanische Rabenkäfer.

— Cyanth, Geller u. Fiedermann Nordamerikanische Monatsschrift. B11 p. 8–12
(3 At H3 (Az Cl2 + 2 At Cl2 + 3 H).

— Steinhauer. Liebig Annal d. Pharmacie B 78, p. 24. Chloroplatin-nat-Spaltsalz.

— Anderson. Liebig Annal d. Pharmacie B 77. p. 321. Chloroplatin-nat-Cobalt.

— Anderson. Chemist. Phil Magazin and Journ. of Sciences 4 Series Vol. 2. p. 253 (Verunreinigung d. Anilin)

— Hoffmann. Liebig Annalen d. Pharmac. 78 p. 253.
Tetrachlorbenzamin. p. Chlorchlorid.

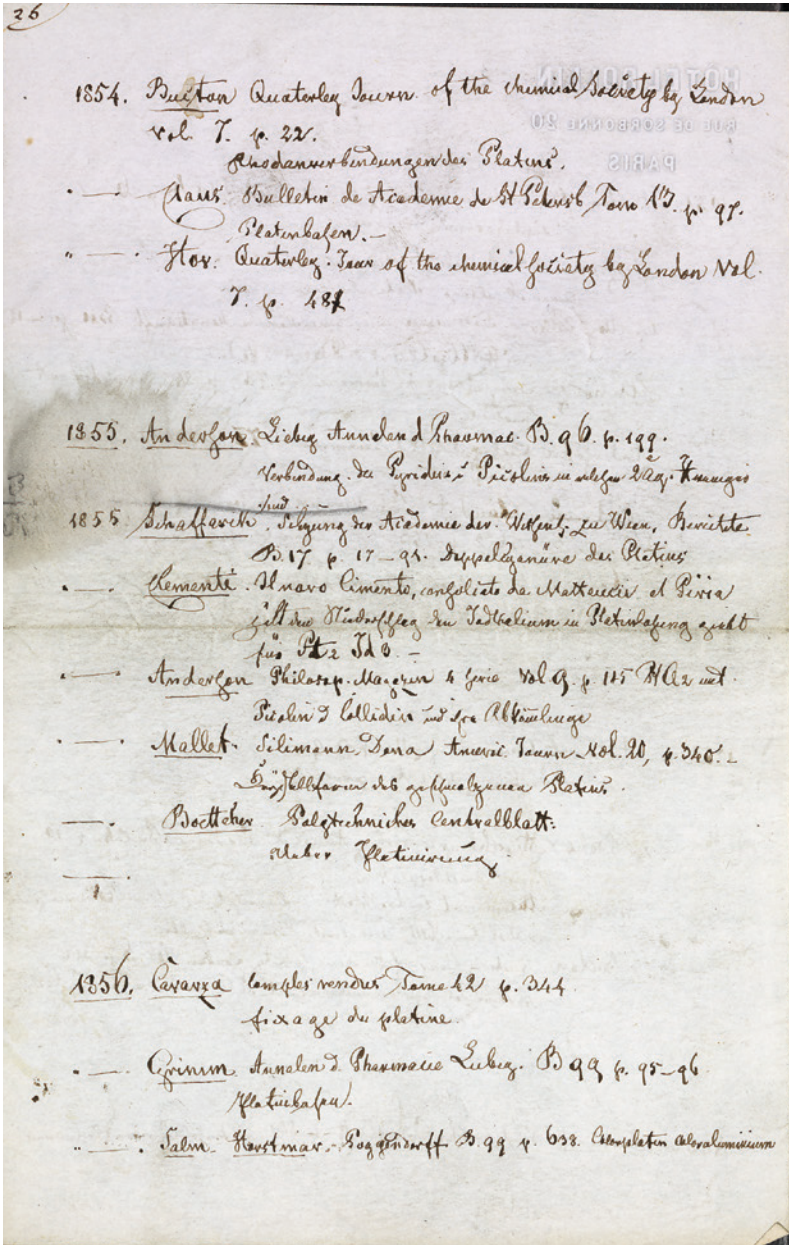
1852. Andrews Chemical Gazette p. 379.
Entstehung der Atmosphäre.

3/33 v. Baka & Hirschbrunn. Liebig Annal d. Pharmac. B. 84. p. 10–32
Dinitrocalcinchloroplatin

— Rivot. Pharmaceut. Centralblatt. Anwendung des Platinmohrs des essigsaur. Bleioxyds, Aethylenbromür zur Alkoholbestimmung.

— Buckton. Quarterly Journ. of the chem. Society London Vol. 5 p. 210
Abkömmling des Dipentaminchlorürs mit 3 At Cl, 2 At Cl. 6 At N 6 At Cl2.

1853. Townsend Polytechnisches Centralblatt p. 509. Platinbestimmung aus Platinmohr

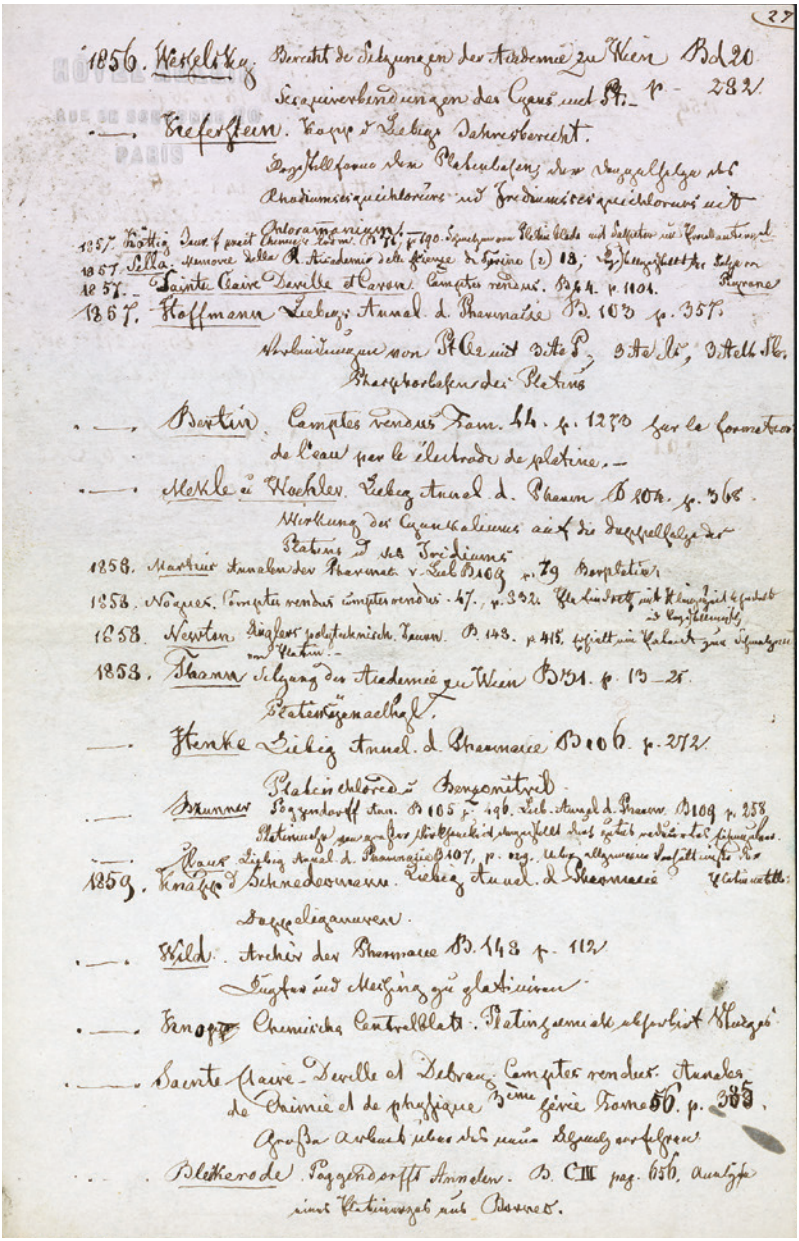


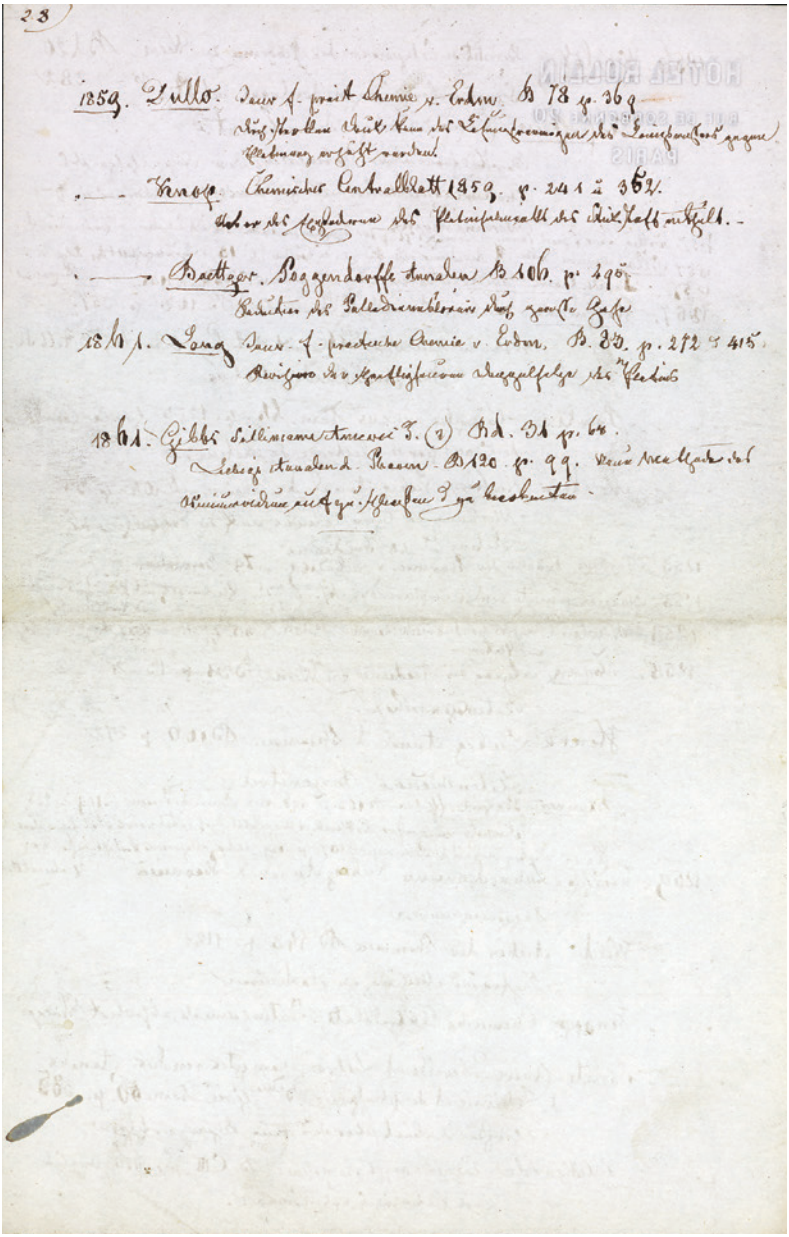
26

1854. Buchner Quaterley Journ. of the chemical Society by London
vol. 7. p. 22.
Cyandoppelverbindungen des Platins.
" — Laur. Bulletin de Academie de St Petersb Tome 13. p. 97.
Platinbasen. —
" — Hor. Quaterley Jour of the chemical society by London Vol.
7. p. 187

1855. Anderson Liebig Annalen d Pharmac. B. 96. p. 199.
Verbindung des Pyridins, Picolins u anderen Bas. Körpers
mit
1855 Schaffarik. Sitzung der Academie der Wissensch. zu Wien, Berichte
B. 17 p. 17–95. Doppelcyanüre des Platins
" — Clementé. Alvaro Cimento, consolidato da Matteucci d Pisa
Gelb von Niederschlag des Platinchlorids in Platinlösung gebt
für Pfd 320. —
" — Anderson Philosop. Magazin 4 Serie Vol 9. p. 115 Bas und
Picolin d Collidin und ihre Abkömmlinge
" — Mallet. Silimann Dana Americ. Journ Vol. 20, p. 340.
Darstellung des cyanplatin Platins.
— Boettcher Polytechnisches Centralblatt.
Oxalat Platinirung

1856. Cavazza Comptes rendus Tome 42 p. 344
fixage du platine.
" — Crivelli Annalen d. Pharmacie Liebig. B. 99 p. 95–96
Platinbasen.
" — Salm Hautmar-Hoogendorff B. 99 p. 638. Cyanplatin aluminium





HÔTEL ROLLIN
RUE DE SORBONNE 20
PARIS

29

B. Abhandlungen über Palladium

1805. Chenevix. Philosophical Transactions. Die Auflösung und Auflösungsmittel v. Os. Ir. Rh. Pd. Hg. Au. Pt. Ag. Cu. Sb. Bi. Ni. Co. Zn. Mn. Cr. Mo. W. Te. Ti. Ce. Ur. Sn. Fe. Pb. Die Legierungen des Palladiums mit Silber, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Arsenik

1804. 1805. 1809. Wollaston. Philosophical Transactions p. 419. Gewinnung und Eigenschaften des Palladiums.

1810. Gilbert's Annalen Bd. 36, p. 300 aus Schweigger's J., p. 370. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Chlor und Jod. Von Wollaston.

Claud. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Chlor und Jod. Von Vauquelin. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Cyan und Jod. Von Porrett. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Schwefel und Phosphor. Von Vauquelin. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Chlor und Jod. Von Porrett. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Cyan und Jod. Von Vauquelin. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Schwefel und Phosphor. Von Vauquelin. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Chlor und Jod. Von Porrett. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Cyan und Jod. Von Vauquelin. Ueber die Verbindungen des Palladiums mit Schwefel und Phosphor. Von Vauquelin.

1813. Vauquelin. Annales de Chimie Tome 88. pag. 164. –

1828. Berzelius. Poggendorffs Annalen Bd 13. p. 467. Ueber Palladium

1829. Berzelius. Poggendorffs Annalen Bd 16. p. 385. Bemerkungen über Palladium. Ausführliche Arbeit über die Platinmetalle. Ueber das Palladium.

1830. Osann. Poggendorffs Annalen. Bd. 19. p. 347. Bemerkungen über Palladium.

1837. Johnson. Journ. für praktische Chemie v. Erdmann Bd. 11, p. Poggendorffs Annalen Bd. 30, p. 174. Ueber Palladium. Journ. de chimie médicale p. 319. – 351.

1838. Lassaigne. Journ. de chimie médicale Bestimmung d. Jods in der Verbindung des Palladiums mit Jod. Lassaigne. Journ. de chimie médicale Tom 11 p. 87. Jodverbindungen des Palladiums

1840. Fellenberg. Poggendorffs Annalen Bd, 50, p. 68

1841. Boisgerard. Journ. f. pract. Chemie v. Erdmann Bd 23, p. 253. Eigenschaften des Palladiums

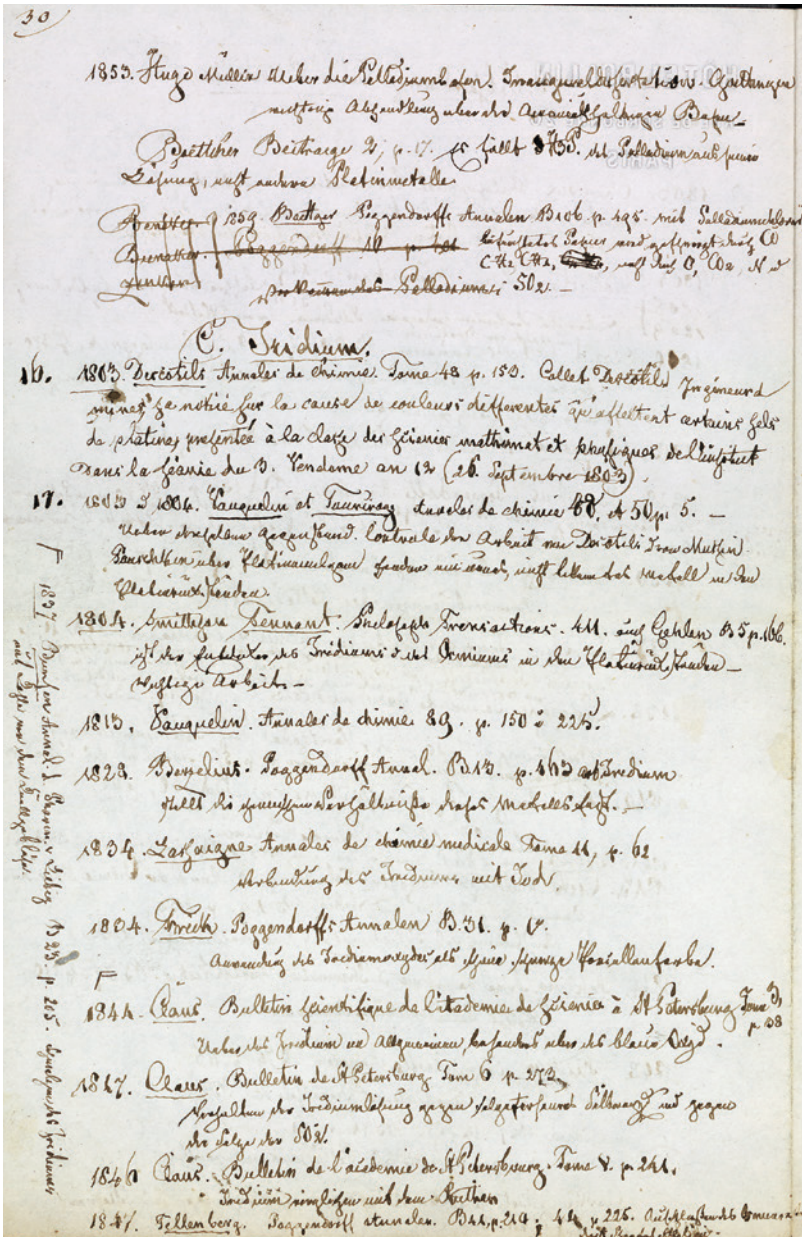
1845. Clark. Philosophical Magazin Vol. 25 p. 16. Annal der Chemie u. der Pharmacie von Wöhler und Liebig. Bd. 49. p. 256. Darstellung des Palladiums aus dem brasilianischen Golde.

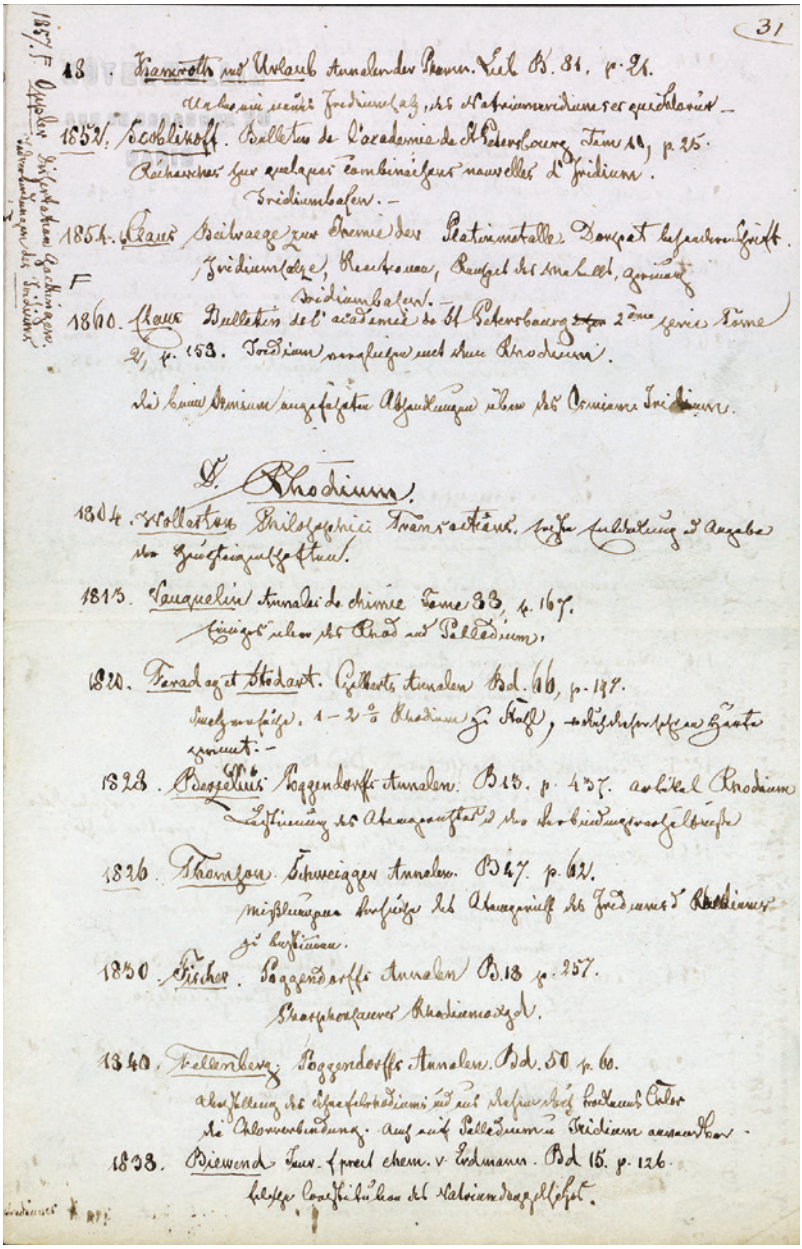
1844. Fehling. Annal der Chemie u. Pharmacie Wöhler et Liebig. Bd. 49. p. 110. Ueber Palladiumchlorür-Ammoniak.

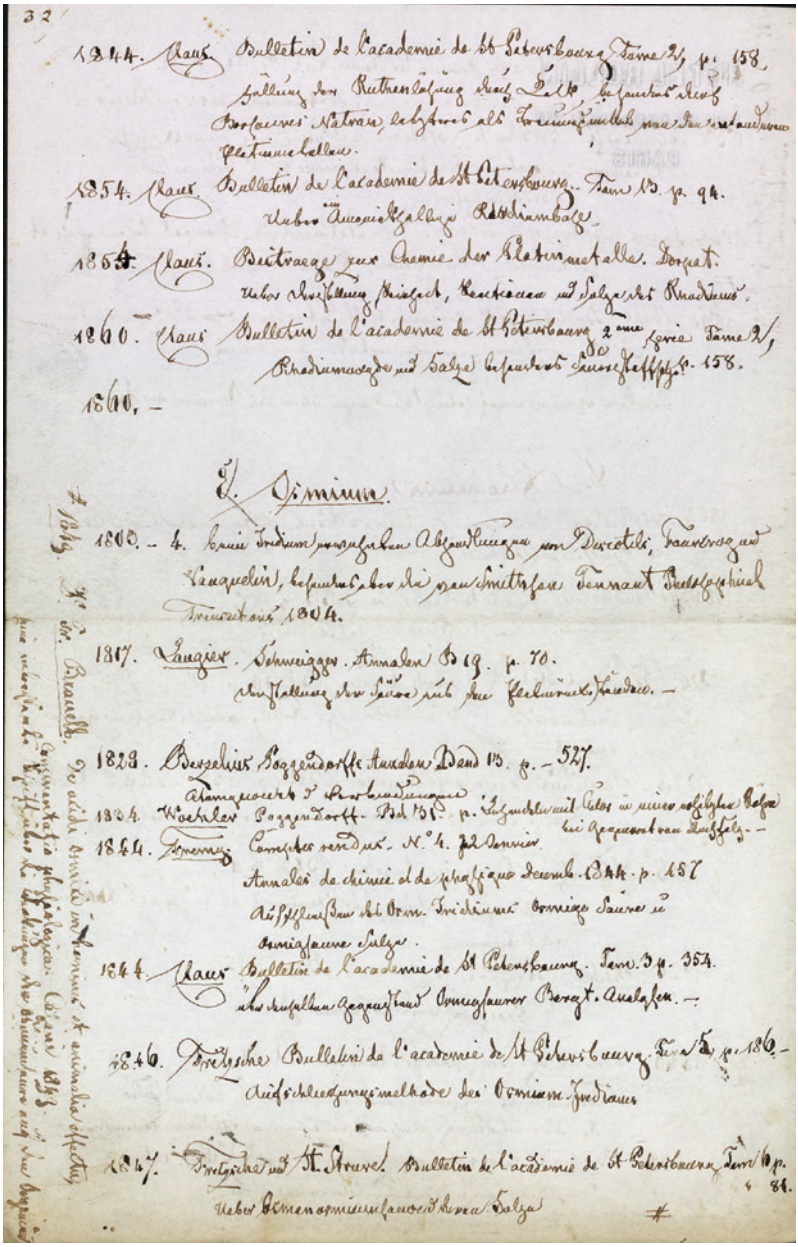
1848. Fischer. Poggendorffs Annalen. Bd 74. p. 115. Vorläufige Anzeige der Pallad.

idem 1847 Poggd. Bd 71. p. 401. Zur Geschichte des Palladiums, Platinmetalle.

Clarke. Silliman's Annalen. Bd. 52, p. 359. neues Vorkommen des Palladiums mit Nickel, Bergam







32

1844. Claus Bulletin de l'academie de St Petersbourg Tome 2, p. 158, Fällung der Ruthenoxydes durch Salze beschreibt diese Verfasser Natron, salzsaures als Trennungsmittel von den verschiedenen Platinmetallen.

1854. Claus Bulletin de l'academie de St Petersbourg. Tom 13. p. 94. Ueber Ammoniakgallen Rhodiumsalze

1855. Claus. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Ueber Darstellung phosphors, Verbindungen und Salze des Rhodiums.

1860. Claus Bulletin de l'academie de St Petersbourg 2ème série Tome 2, Rhodiumoxyde und Salze beschreibt dasselbe Journ. pr. Chem. p. 158.

1860. –

Osmium.

1808. – 4. Davis Tridium verschiedene Abhandlungen von Descotils, Fourcroy und Vauquelin, beschäftigen sich mit Smithsons Tennant Gehlen's Journal 1804.

1817. Laugier. Schweigger. Annalen Bd 19. p. 70. Darstellung des Säure aus dem Platinerz, Fundort.

1828. Berzelius Poggendorffs Annalen Band 13. p. – 527. Atomgewicht d. Verbindungen

1834. Woehler Poggendorff. Bd 31. p. Salzsäure mit Oxyd in einer verschlossenen Röhre bei Gegenwart von Ruthen. –

1844. Fremy Comptes rendus. N.° 4. 22 Janvier.

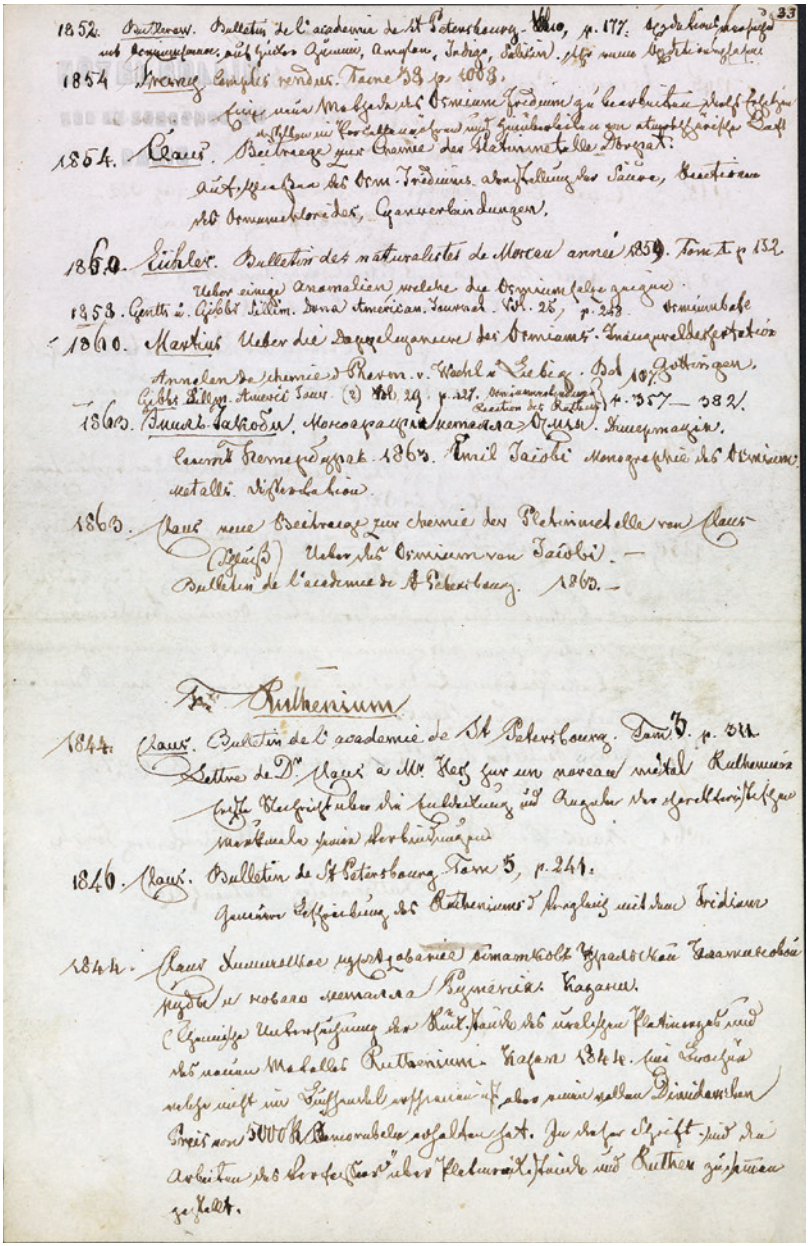
Annales de chimie et de physique decembr. 1844. p. 457

Ausführlicher über Osm. Verbindungen Säure u. Osmiasaures Salze.

1844. Claus Bulletin de l'academie de St Petersbourg. Tom. 3 p. 354. " über darstellen Osmiumsäure Osmiasauren Bereit. Analysen. –

1846. Fritzsche Bulletin de l'academie de St Petersbourg Tom 5 p. 186. – Ausschliessungsmethode des Osmium Iridiums

1847. Fritzsche und St. Struve Bulletin de l'académie de St Petersbourg Tom 6 p. 81. Ueber Osmansaures Kalium und Natron Salze



1852. Osann. Bulletin de l'académie de St Petersbourg. [illegible] p. 177. [illegible]

1854 Svanberg. Comptes rendus. Tome 38 p. 1003.

1854. Claus. Beiträge zur Chemie des Platinmetalle. Dorpat.

1860. Eichler. Bulletin des naturalistes de Moscou année 1859. Tome 2 p. 132.

1858. Gentle a. Ajibbs Sillim. Jour. American. Journal. Vol. 25, p. 248.

1860. Martius Ueber die Darstellung des Osmiums. Annalen der Chemie u. Pharm. v. Wöhler u. Liebig. Bd. 116 Göttingen.

Gibbs Silliman. American. Journ. (2) Bd. 29. p. 327. Osmiumverbindungen. Reaction des Ruthens. 4. 357 — 382.

1863. Emil Jacobi. Monographie des Osmiums metalli. Dissertation.

1863. Claus neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle von Claus. (Osmium) Ueber das Osmium von Jacobi. — Bulletin de l'académie de St Petersbourg. 1863. —

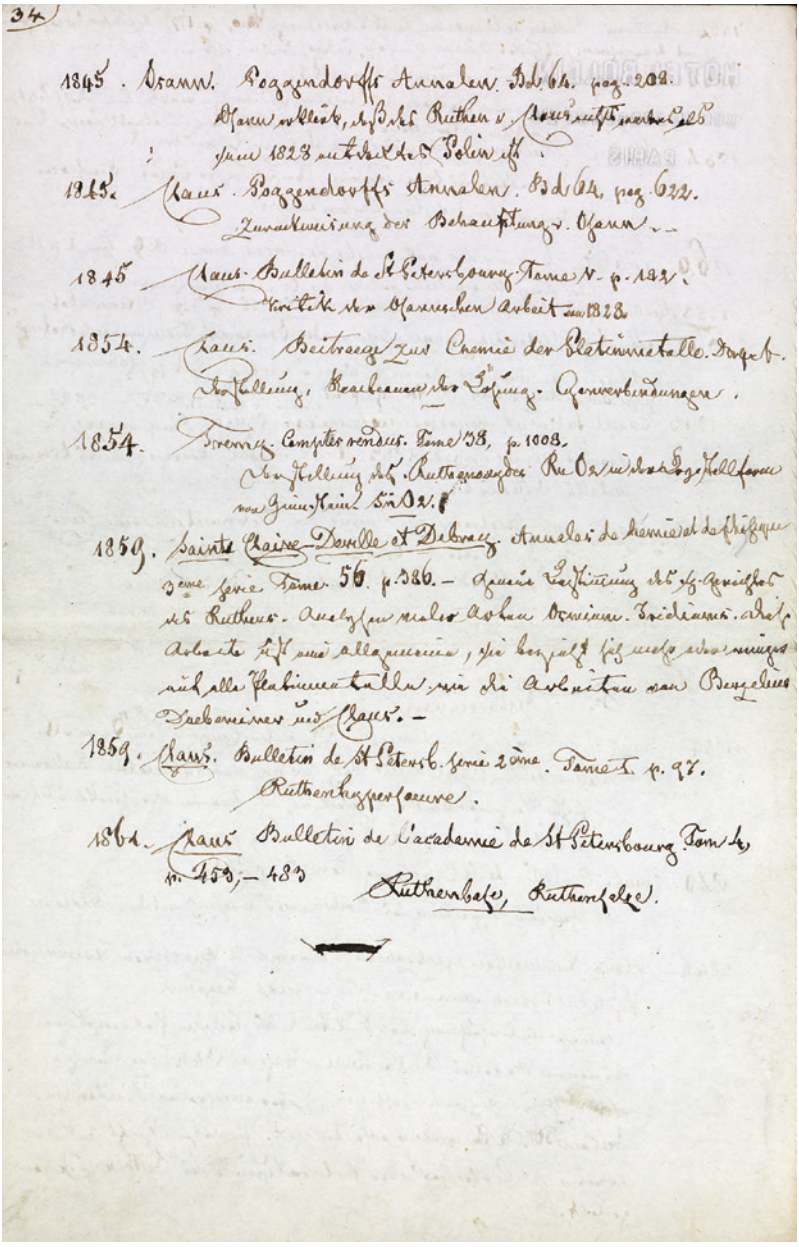
Ruthenium

1844. Claus. Bulletin de l'académie de St Petersbourg. Tom 3. p. 321. Lettre de Dr. Claus à Mr. Hess sur un nouveau métal Ruthenium. [illegible]

1846. Claus. Bulletin de St Petersbourg Tome 5, p. 241.

1844. Claus [illegible] Ruthenium [illegible] Kasan.

Ausführliche Untersuchung des Rückstandes des [illegible] Platinerzes und des neuen Metalles Ruthenium. Kasan 1844. [illegible] welche nicht im Buchhandel erschienen ist. Für diese Arbeit wurde dem Verfasser [illegible] zuerkannt.



34

1845. Osann. Poggendorffs Annalen. Bd. 64. pag. 208.
Osann entdeckt, dass Ruthen v. Jahre 1823 entdeckte Polin ist.

1845. Osann. Poggendorffs Annalen. Bd. 64, pag. 622.
Zurückweisung der Behauptung v. Osann.

1845. Osann. Bulletin de St Petersbourg. Tome V. p. 132.
Kritik der Osannschen Arbeit von 1828.

1854. Claus. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat.
Darstellung, Reactionen der Säure. Verbindungen.

1854. Fremy. Comptes rendus. Tome 38, p. 1003.
Darstellung des Ruthenoxydes. Ru O2 wird durch Erhitzen von Chlor Kalium Salz O2.

1859. Sainte Claire Deville et Debray. Annales de Chemie et de Physique
3eme serie Tome 56. p. 386. – Genaue Darstellung des Verfahrens
des Ruthens. Analyse mehrer Oxyde Chloride. Verbindungen. Reactionen
Arbeit fast mit allen Platinmetallen, wie bezüglich Löslichkeit Verflüchtigung
und alle Platinmetalle, wie die Arbeiten von Berzelius
Fechner Claus. –

1859. Claus. Bulletin de St Petersb. serie 2ème. Tome I. p. 97.
Ruthenchlorverbindungen.

1861. Claus. Bulletin de l'academie de St Petersbourg. Tome 4,
p. 453. – 483.
Ruthenbasen, Ruthensalze.

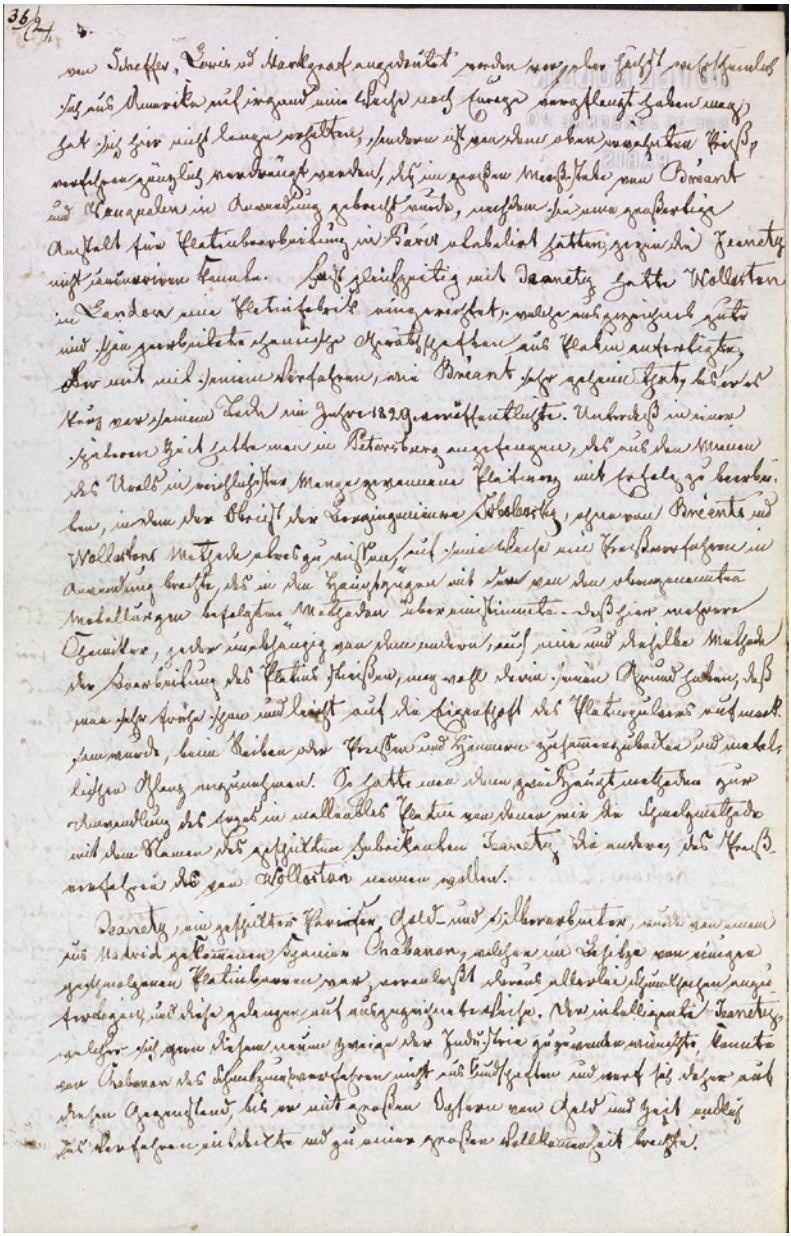
HÔTEL ROLLIN
RUE DE SORBONNE 20
PARIS

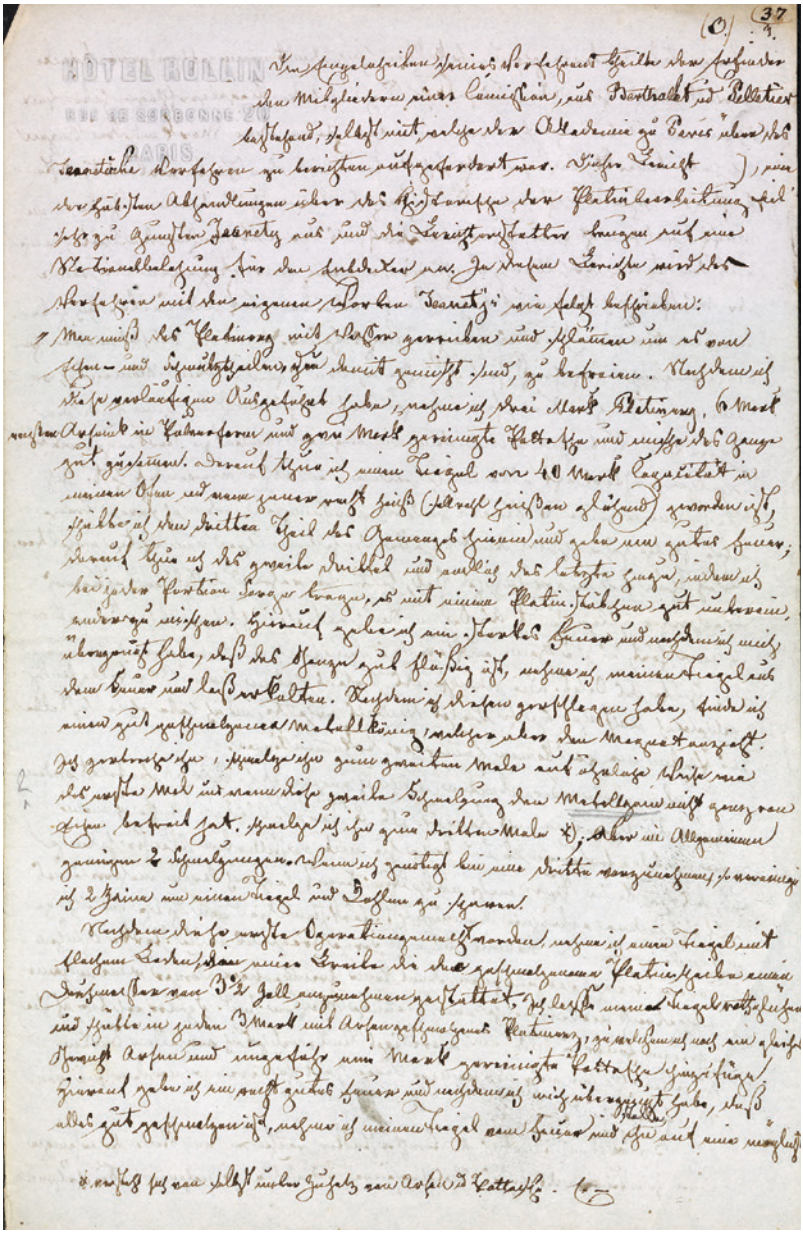
1 (35)

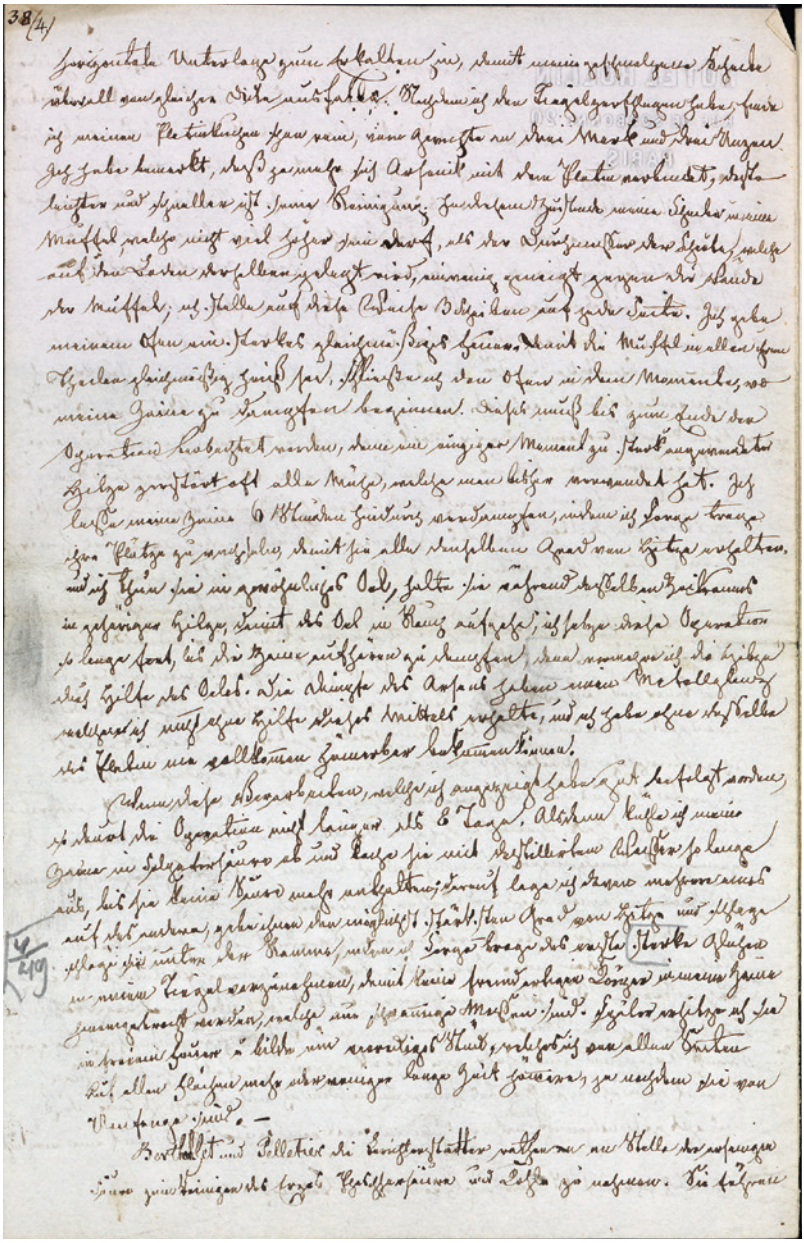
Siebter Abschnitt.

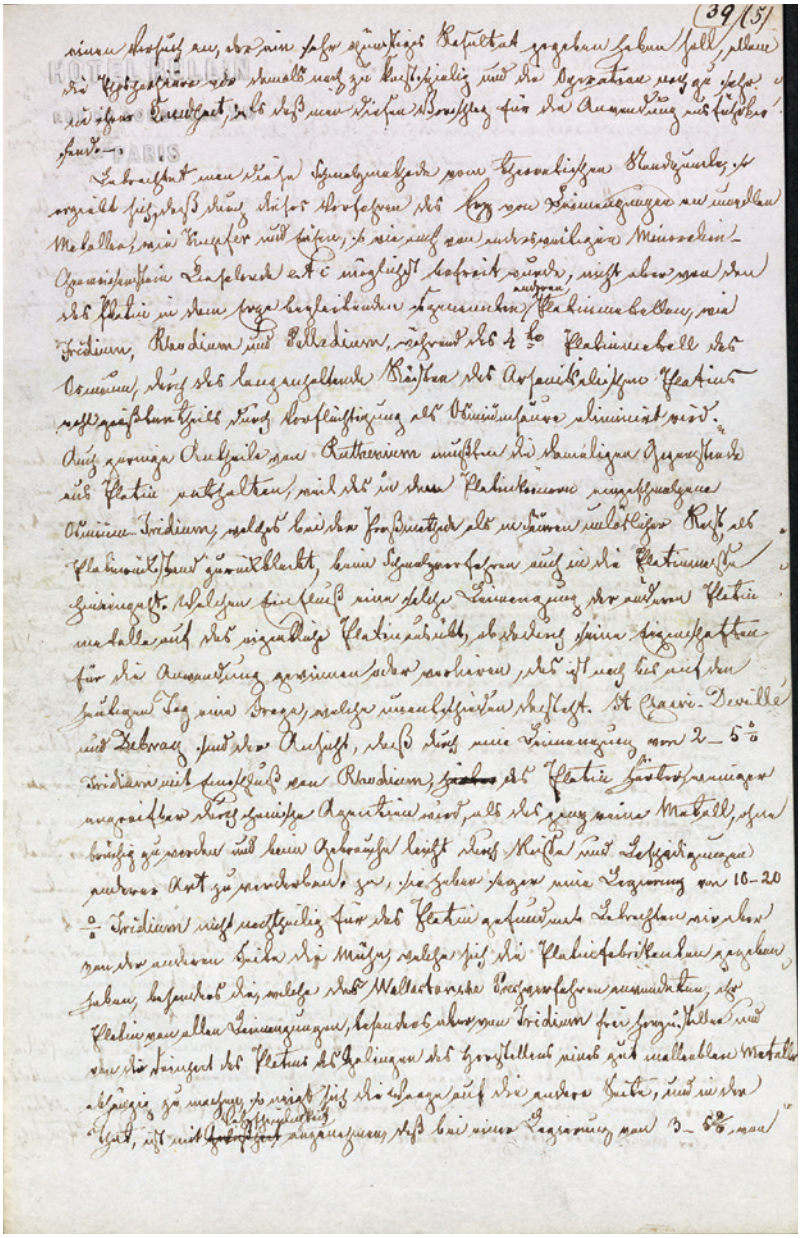
Metallurgie des Platins oder Umwandlung desselben in malleables schmiedbares Metall.

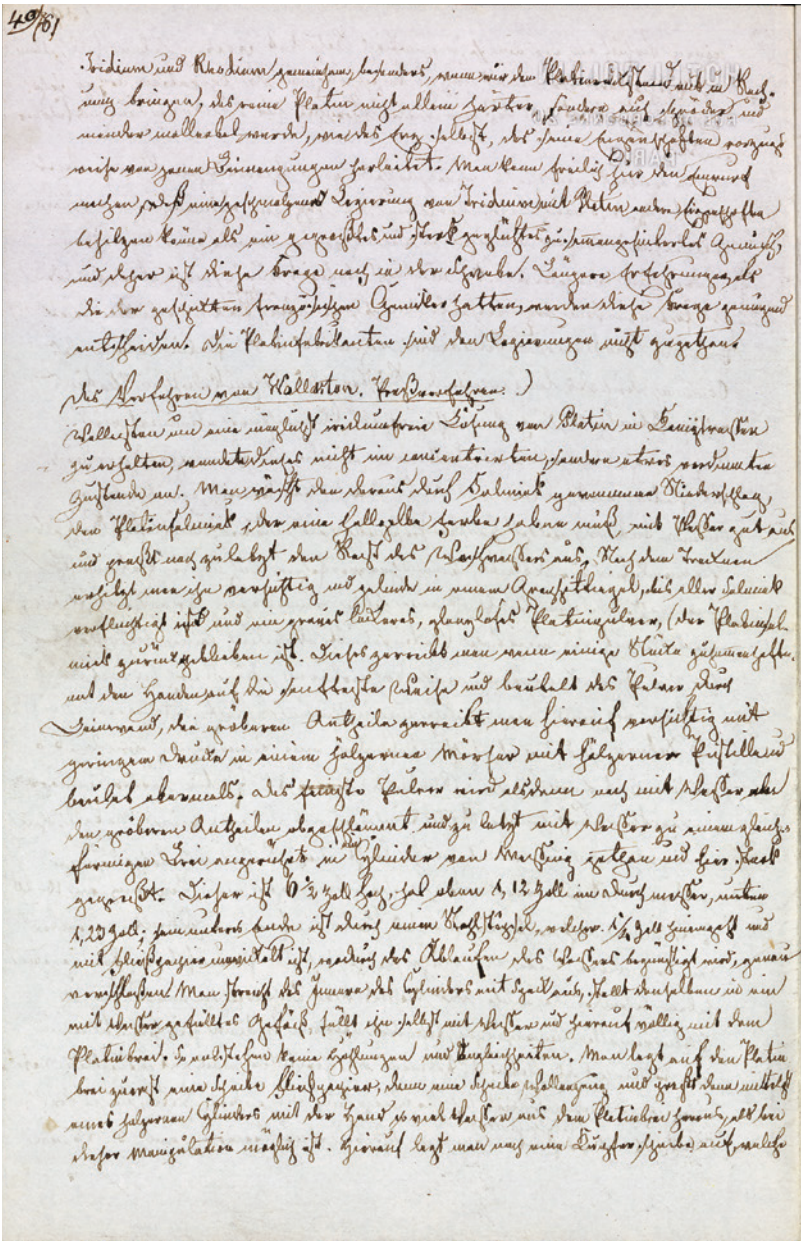
Obgleich schon seit langer Zeit eine Methode bekannt ist, das Platin in Barren zu verwandeln, so ist doch diese Operation immer noch mit großen Schwierigkeiten verbunden, und nur Wenige haben sich bis jetzt damit beschäftigt, dieses Metall in großen Massen zu bearbeiten. Die Ursache davon ist, daß man bis vor Kurzem nur sehr kleine Quantitäten Platin besaß, und daß dieses Metall, wegen seiner Seltenheit und seines hohen Preises, nur zu wissenschaftlichen Versuchen verwendet wurde. Erst in neuerer Zeit hat man sich mehr damit beschäftigt, dasselbe zu verarbeiten, und es ist jetzt dahin gekommen, daß man es in Barren, Platten, Blech, Draht, Röhren, Tiegeln, Schalen, Retorten, Kapellen, Abdampfschalen, Destillirblasen, Kühlröhren, Kühlschlangen, Kühlfässern, Kühlapparaten, Kühlgefäßen, Kühlmaschinen, Kühlvorrichtungen, Kühlwerkzeugen, Kühlgeräthen, Kühlmaterialien, Kühlstoffen, Kühlmitteln, Kühlflüssigkeiten, Kühlsalzen, Kühlsäuren, Kühlbasen, Kühlsalzlösungen, Kühlsalzgemischen, Kühlsalzgemengen, Kühlsalzpulver, Kühlsalzkrystallen, Kühlsalzkrystallpulver, Kühlsalzkrystallgemengen, Kühlsalzkrystallgemischen, Kühlsalzkrystallmischungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethoden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehren, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbüchern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregistern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbänden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregistern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbänden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregistern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbänden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregistern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbänden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregistern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbänden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregistern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbänden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregistern, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbänden, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterbandsammlungsverzeichnissen, Kühlsalzkrystallmischungsverhältnissberechnungsmethodenlehrbuchsammlungsverzeichnissverzeichnissregisterband

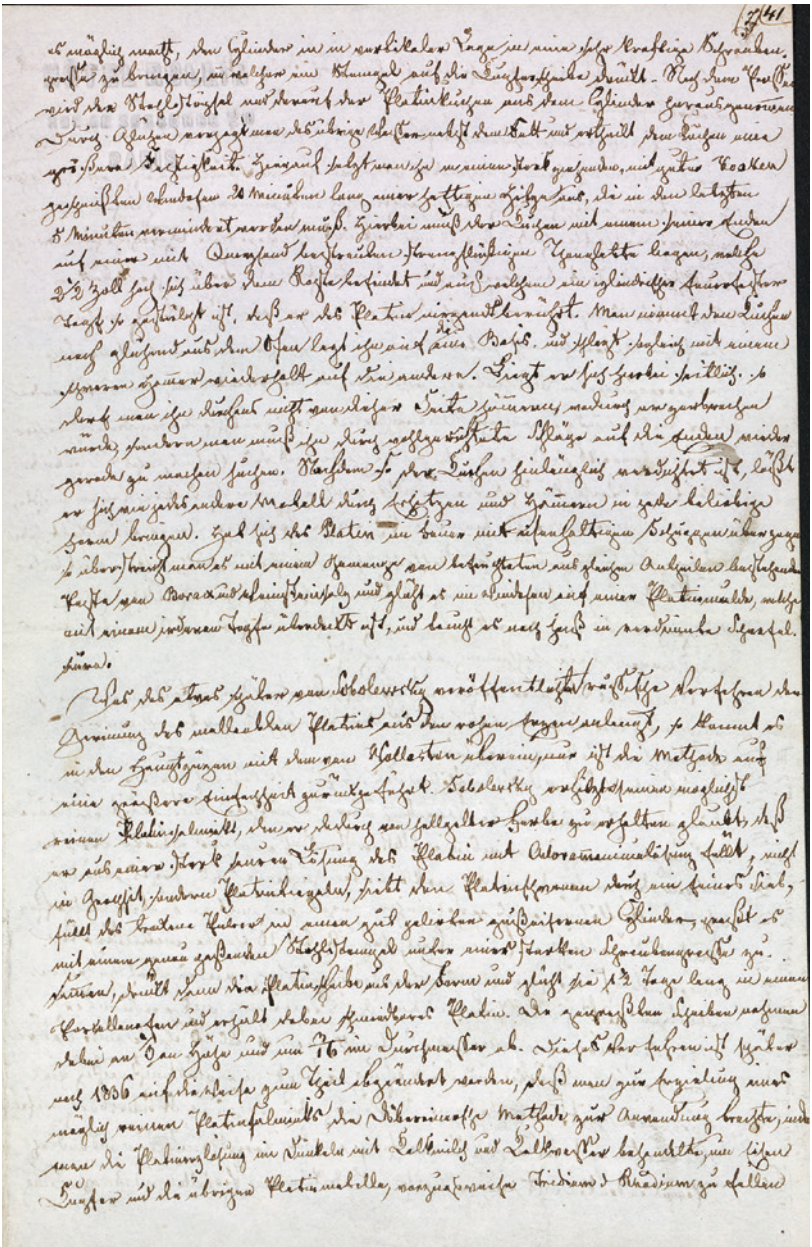


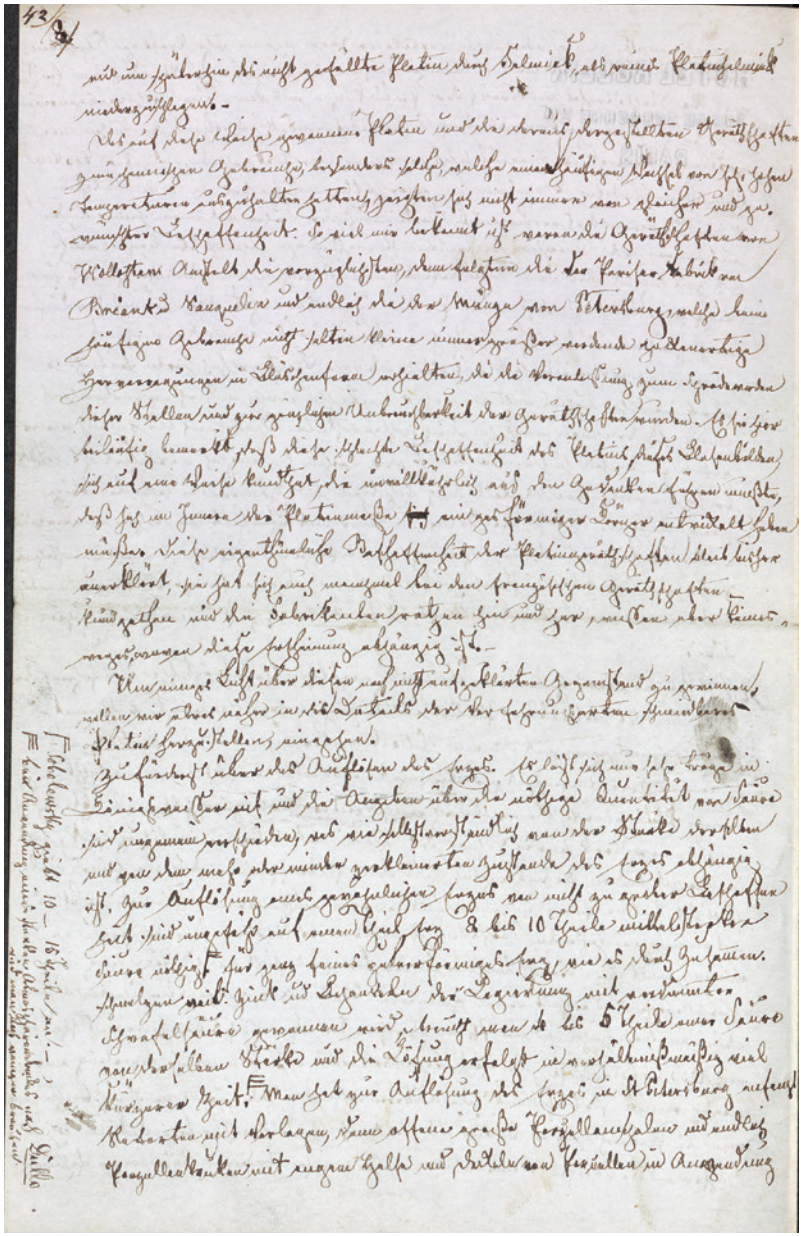


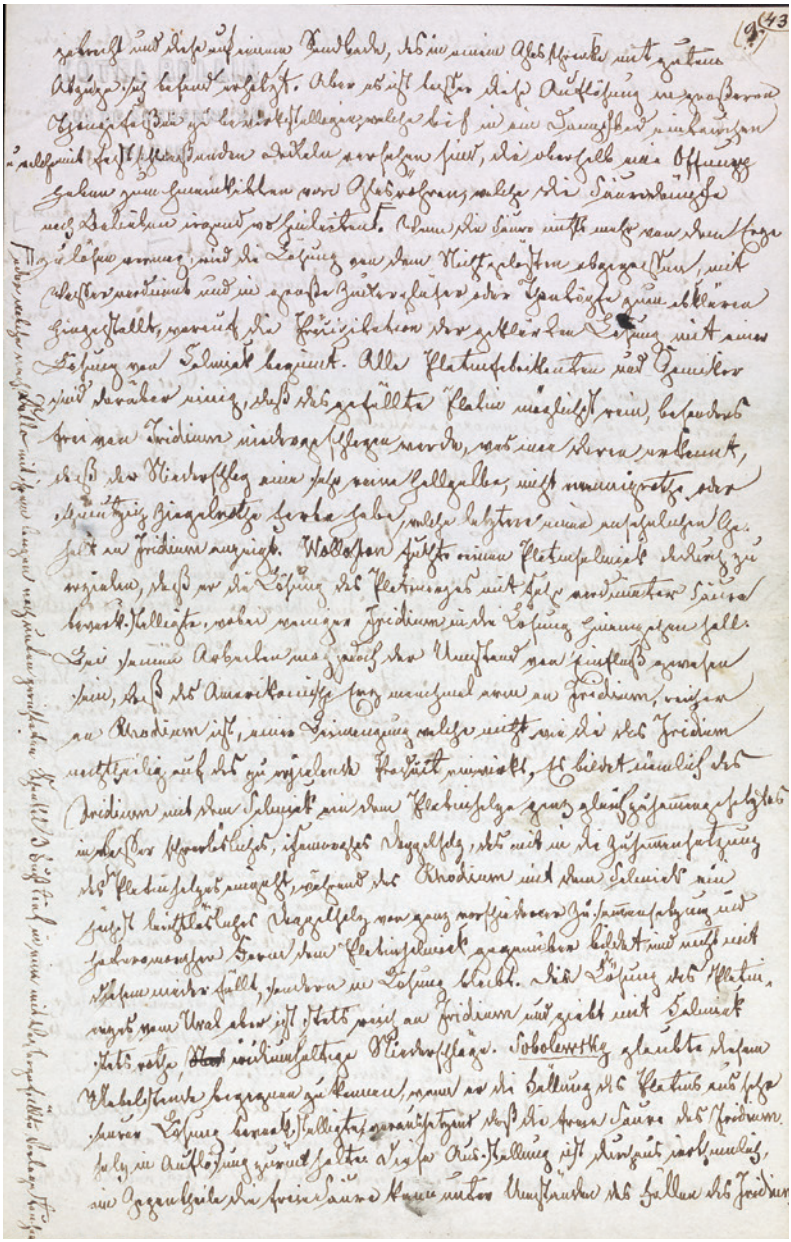


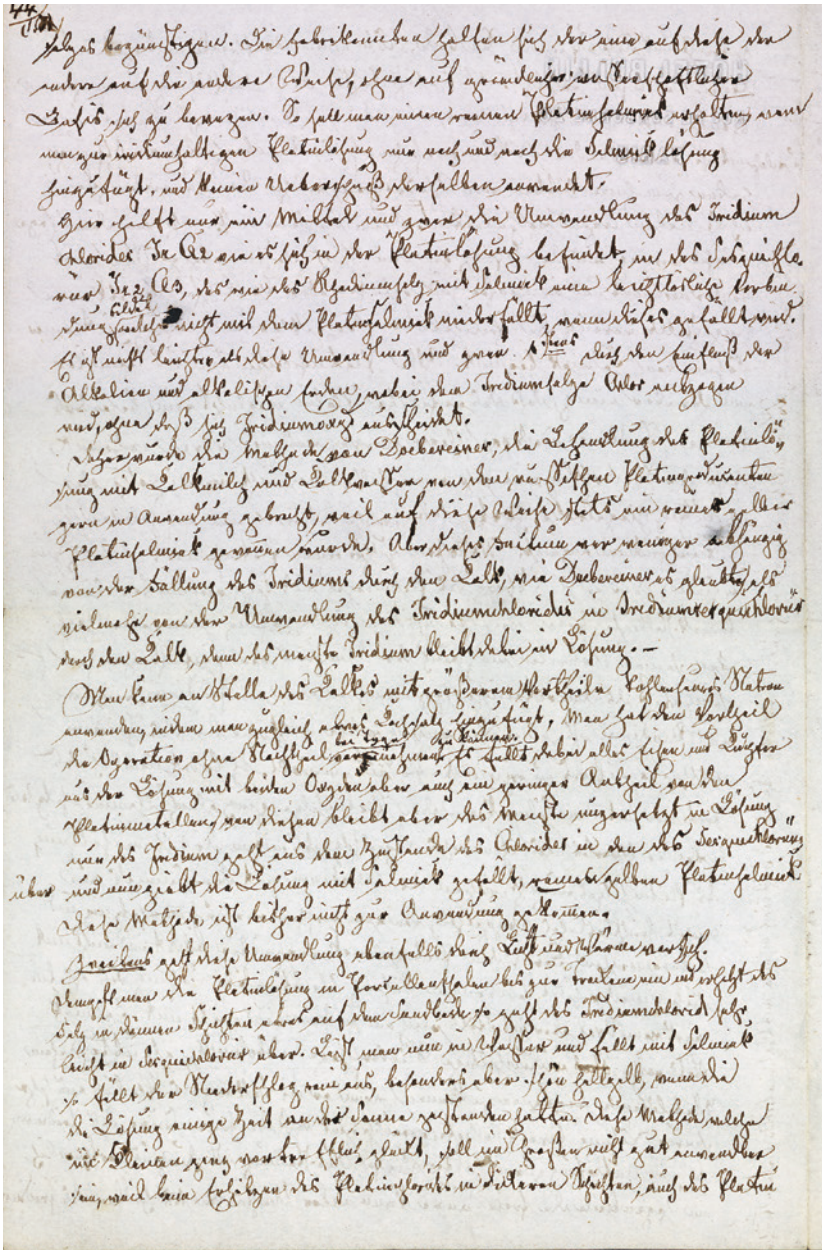


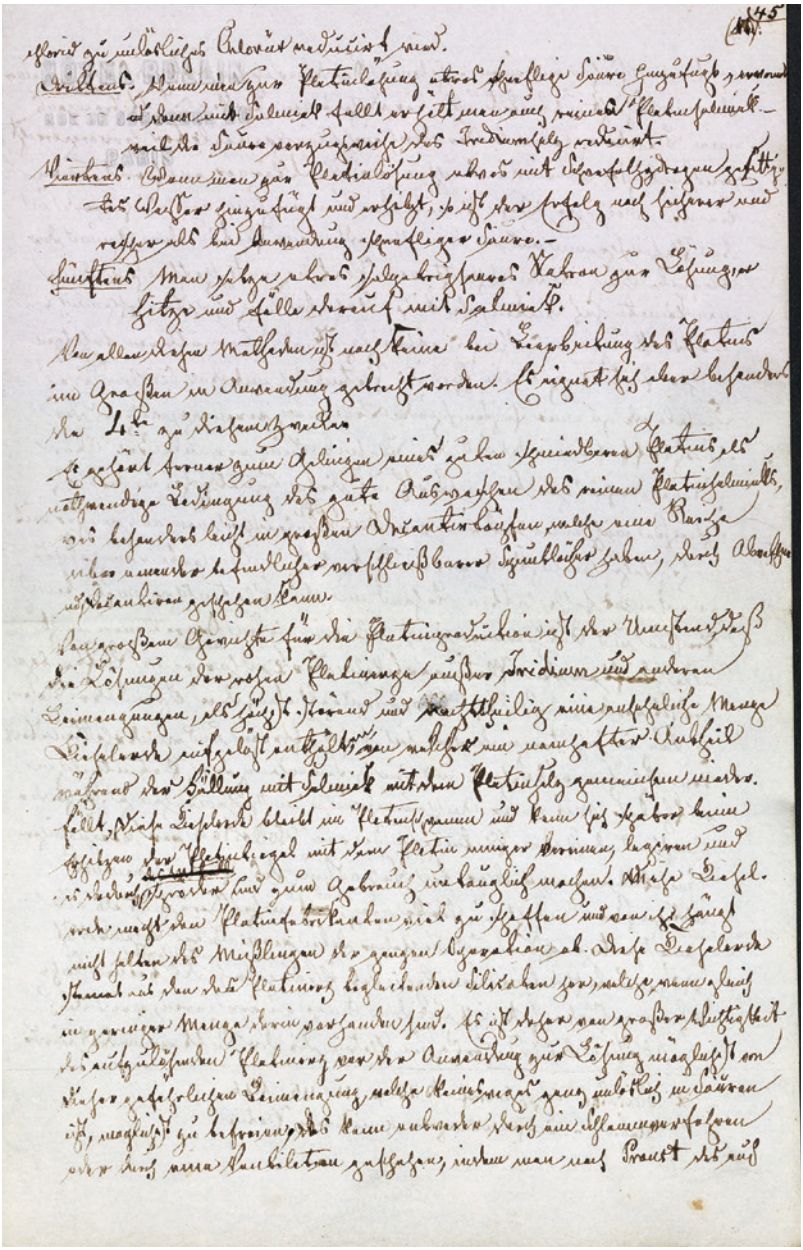


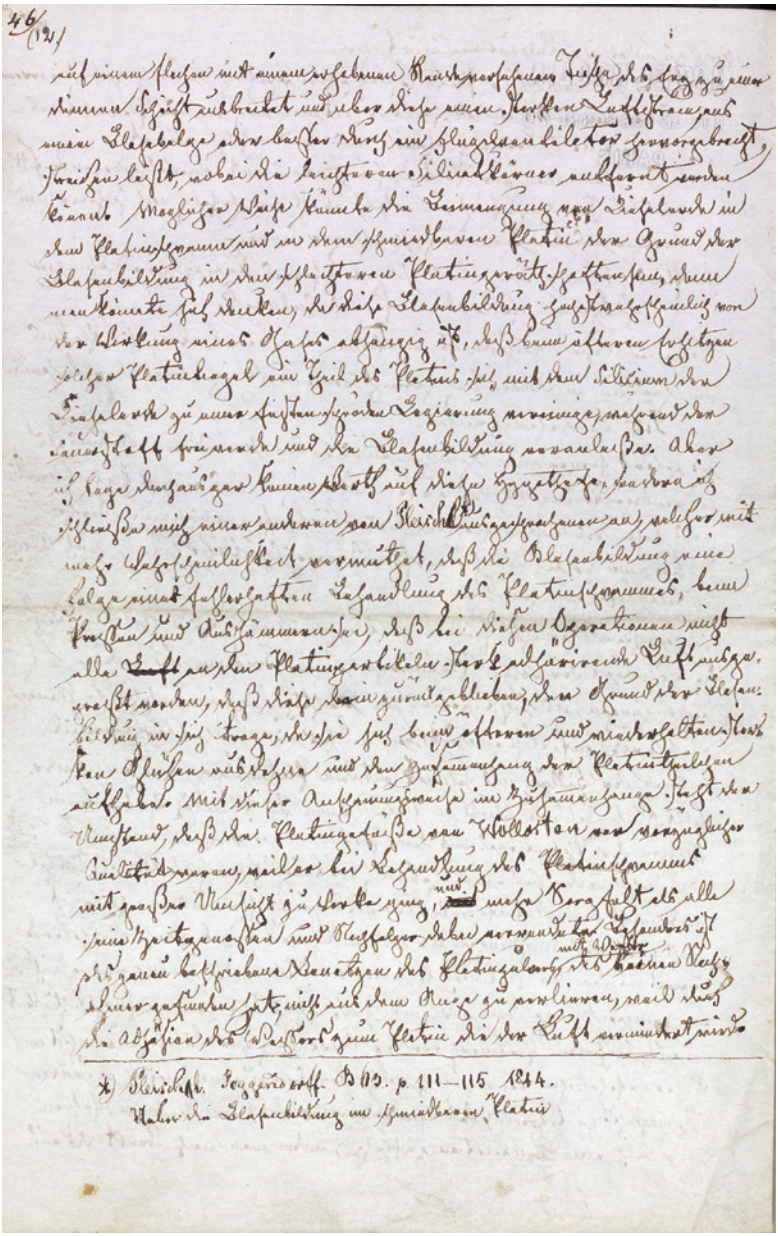


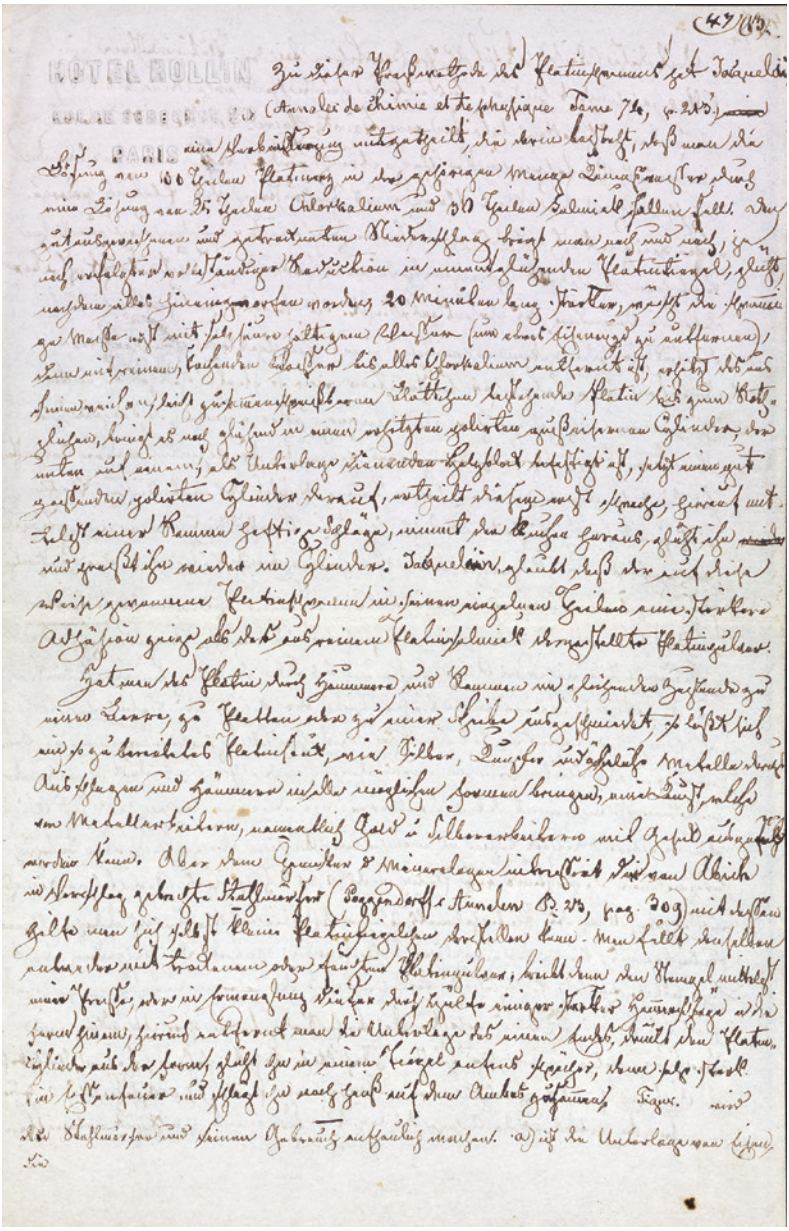


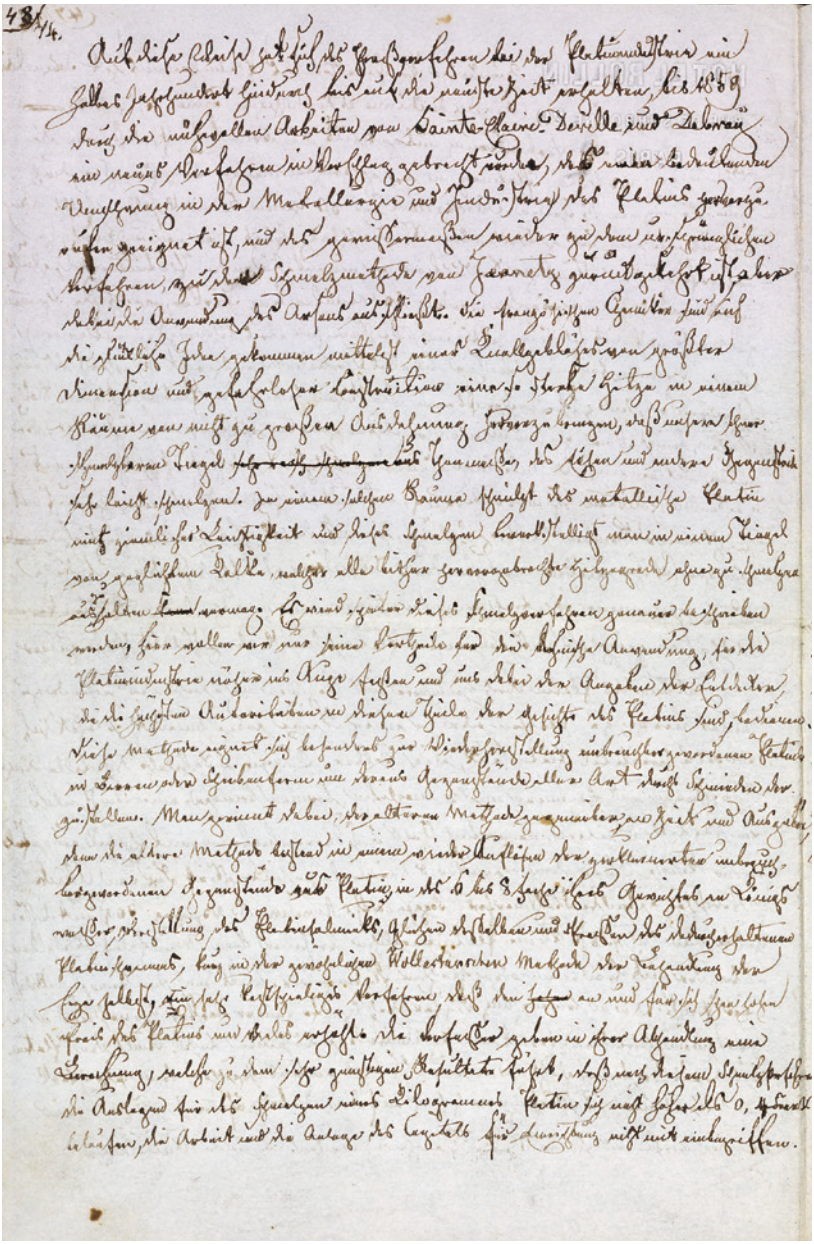


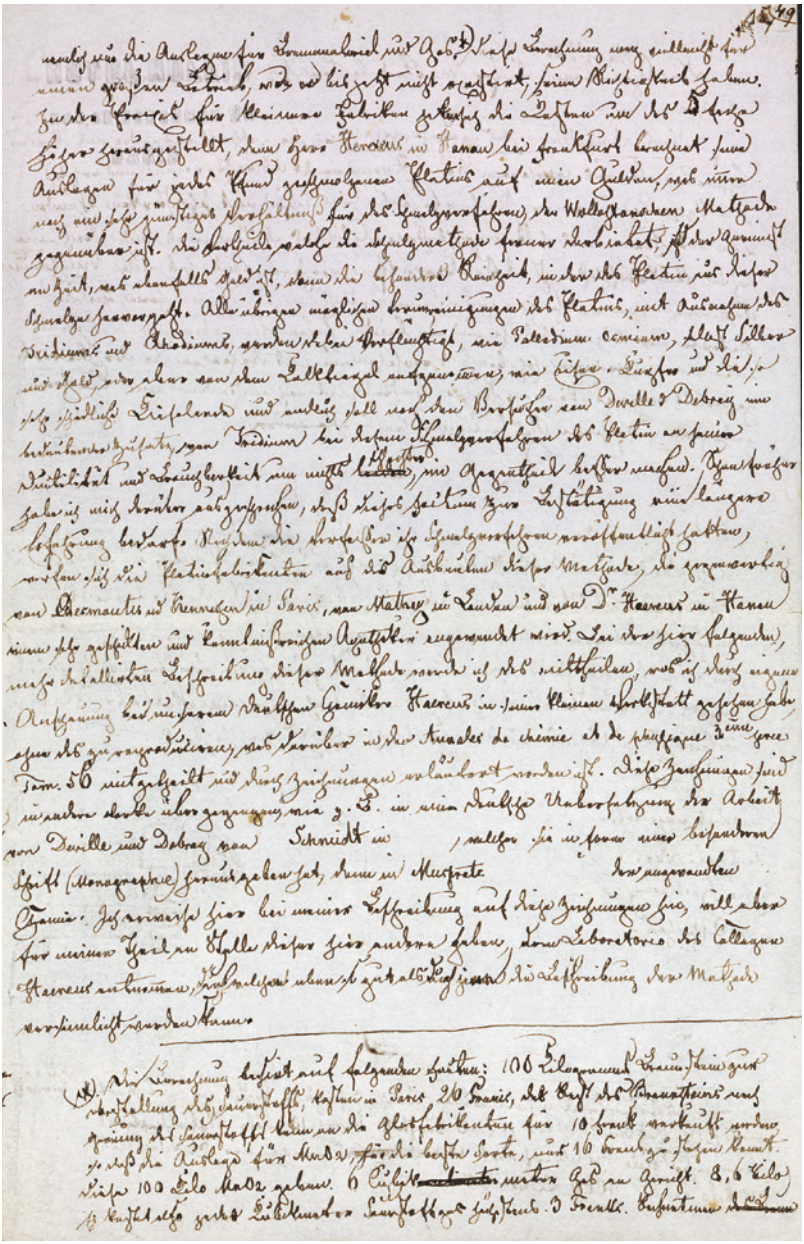


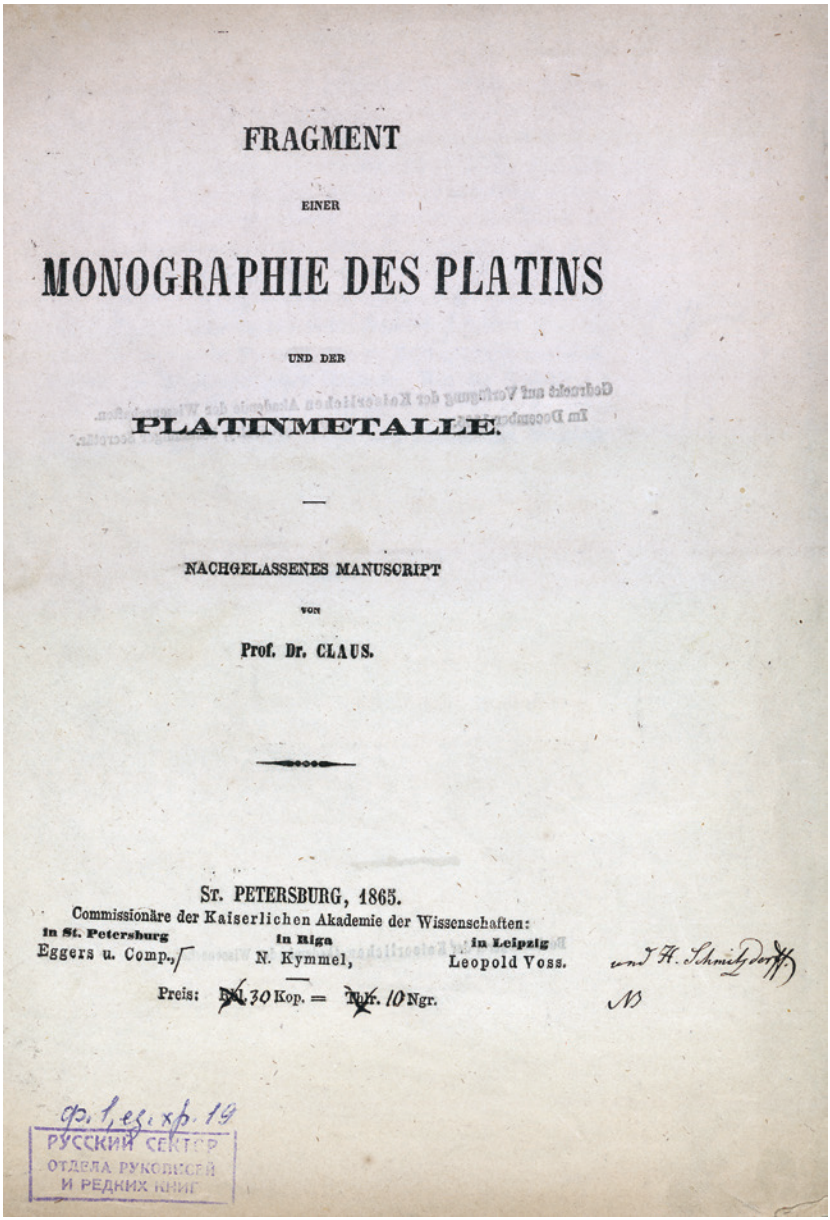












FRAGMENT

EINER

MONOGRAPHIE DES PLATINS

UND DER

PLATINMETALLE.

—

NACHGELASSENES MANUSCRIPT

VON

Prof. Dr. CLAUS.

ST. PETERSBURG, 1865.

Commissionäre der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften:

in St. Petersburg
Eggers u. Comp.,

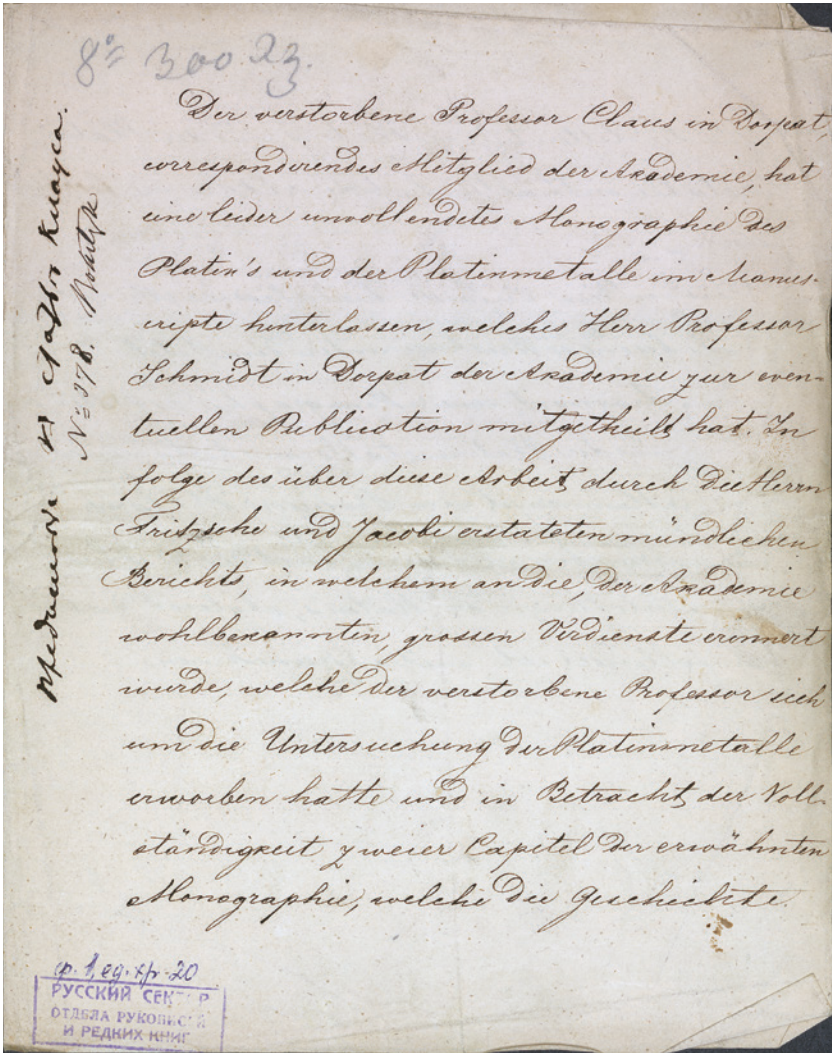
in Riga
N. Kymmel,

in Leipzig
Leopold Voss.

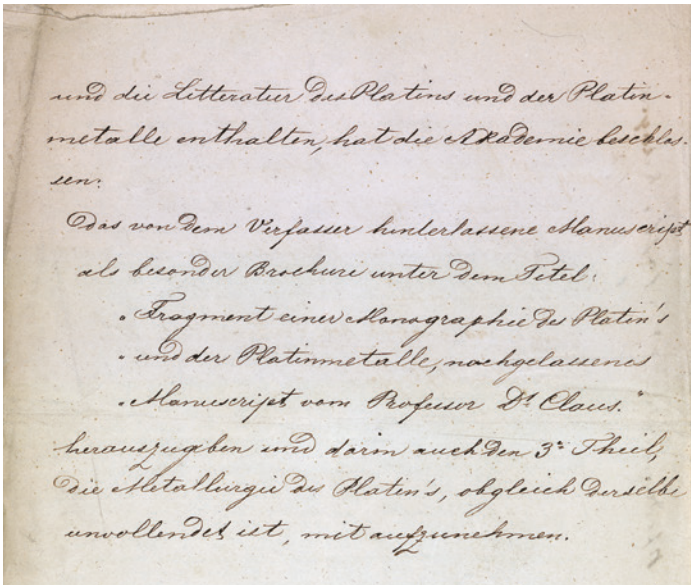
Preis: ~~Rbl. 30~~ Kop. = ~~Thlr. 10~~ Ngr.

ф. 1, ед. хр. 19
РУССКИЙ СЕКТОР
ОТДЕЛА РУКОПИСЕЙ
И РЕДКИХ КНИГ

Титульный лист монографии к изданию 1865 г.



Рукописное предисловие Ю.Ф. Фрицше

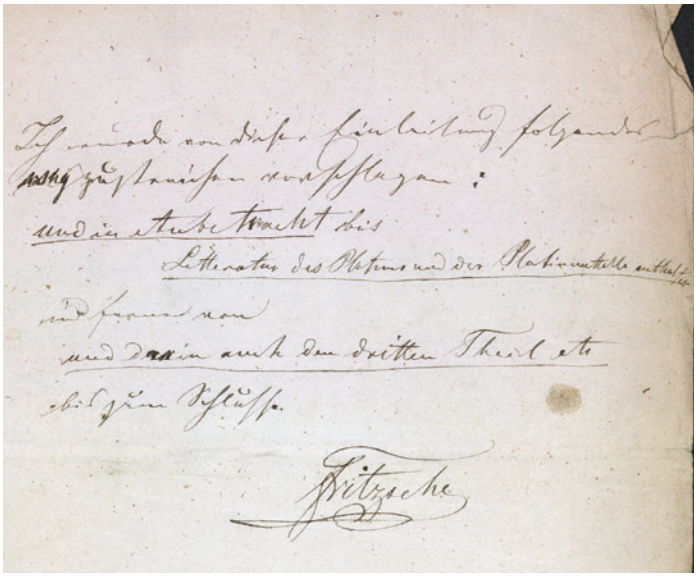


und die Litteratur des Platins und der Platinmetalle enthalten, hat die Akademie beschlossen:

Das von dem Verfasser hinterlassene Manuscript als besondere Brochure unter dem Titel:

„Fragment einer Monographie des Platin's und der Platinmetalle, nachgelassenes Manuscript von Professor Dr. Claus"

herauszugeben und darin auch den 3ten Theil, die Metallurgie des Platin's, obgleich derselbe unvollendet ist, mit aufzunehmen.



Ich würde von dieser Einleitung folgende Paragraphen wegzulassen:

und die Stube trocknet bis

Litteratur des Platins und der Platinmetalle enthalten

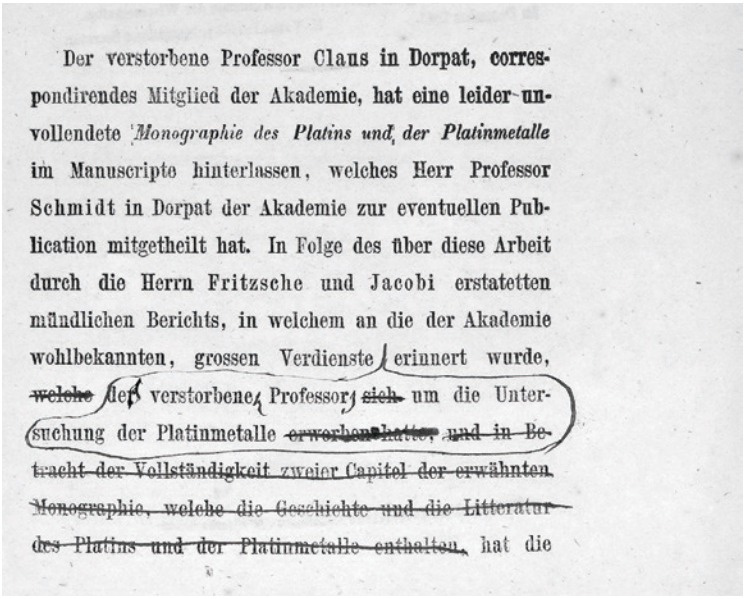
und ferner von

und darin auch den dritten Theil etc

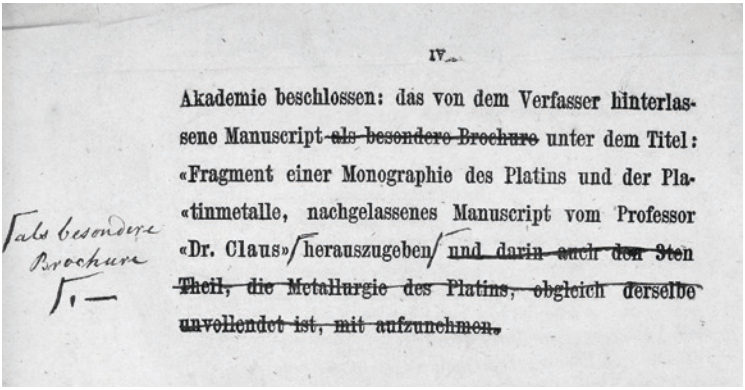
bis zum Schluß.

Fritzsche

к первому изданию рукописи Клауса (1865 г.).



Der verstorbene Professor Claus in Dorpat, correspondirendes Mitglied der Akademie, hat eine leider unvollendete *Monographie des Platins und der Platinmetalle* im Manuscripte hinterlassen, welches Herr Professor Schmidt in Dorpat der Akademie zur eventuellen Publication mitgetheilt hat. In Folge des über diese Arbeit durch die Herrn Fritzsche und Jacobi erstatteten mündlichen Berichts, in welchem an die der Akademie wohlbekannten, grossen Verdienste erinnert wurde, ~~welche~~ der verstorbene Professor ~~sich~~ um die Untersuchung der Platinmetalle ~~erworben hatte, und in Betracht der Vollständigkeit zweier Capitel der erwähnten Monographie, welche die Geschichte und die Litteratur des Platins und der Platinmetalle enthalten,~~ hat die



IV.

Akademie beschlossen: das von dem Verfasser hinterlassene Manuscript ~~als besondere Brochure~~ unter dem Titel: «Fragment einer Monographie des Platins und der Pla«tinmetalle, nachgelassenes Manuscript vom Professor «Dr. Claus» herauszugeben und darin auch den ~~Sten Theil, die Metallurgie des Platins, obgleich derselbe unvollendet ist, mit aufzunehmen.~~

als besondere Brochure 1.—

Корректура Ю.Ф. Фрицше его предисловия к изданию 1865 г.

ФРАГМЕНТ МОНОГРАФИИ О ПЛАТИНЕ И ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ*

К. Клаус

Санкт–Петербург, 1865

* Перевод с немецкого выполнен Е.В. Волчковой и Т.М. Буслаевой и отредактирован Н.В. Федоренко и Т.М. Буслаевой.
Во вкладках (стр. 108–161) сохранившаяся корректура Ю.Ф. Фрицше к изданию 1865 г.

15 марта 1883 года на заседании физико-химического отделения[17] 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 Шмидтом(1). Ближайшие ученики Клауса академики Фрицше(2) и Якоби(3) 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 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[18] 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[19]. 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-Пб. 21 апреля (3 мая) 1883 г.

---

[17] русского физико-химического общества – Н.Ф.

[18] речь идет о Клаусе – Т.Б.

[19] в действительности, первые публикации появились в 1759 г. – Т.Б.

1. ИСТОРИЯ ПЛАТИНЫ

По своему значению для развития химии, как науки, для решения ее насущных вопросов ни один из металлов не может сравниться с платиной. Одновременно с расширением ее применения накапливались знания о ее химическом поведении, причем ее свойства стали более известны, чем для многих других металлов.

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.

Первые сведения о существовании этого металла были приведены Браунриггом(4) в его письме [1] к секретарю Королевского Лондонского научного общества Ватсону(5), в котором он просил показать членам Общества образец серебристого металла и прилагаемую к нему статью об этом металле. Он сообщал, что 9 лет назад, в 1741 г., известный пробирный мастер с Ямайки господин Вуд(6) исследовал пробу руды и указал, что она происходит из Картахены, находящейся в Санта Фе в Новой Испании[20], где испанцы изготавливали из нее не известными 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 указал [2], что новая руда ранее упоминалась только в 1748 г. в путевых заметках дона Антонио де Ульоа(7), 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 плавленой руды служил аборигенам предметом религиозного культа.

[20] Аргентина – Т.Б.

Далее платина попала в Испанию. В 1745 г. швед Руденталь[8] привез платину из Мадрида в Стокгольм. Директор Монетного двора в Стокгольме Шеффер[9] [3] и Льюис[10] [4] в Англии начали одновременно 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 от *Plata* – серебро, что отражало внешнее сходство металлов. Название сохранилось за этим металлом. Шеффер же называл металл «белое золото», *Aurumalbum,* из-за его веса и устойчивости 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. Вскоре, однако, испанское правительство издало указ не собирать платину, являющуюся побочным продуктом добычи золота способом амальгамирования, так как опасалось, что она может быть использована для фальсификации последнего. Найденную платину бросали в реки.

Открытие нового металла вызвало интерес многих химиков, в том числе, и известных, таких, как Маргграф[11] [5] , Макер[12] и Боме[13] [6], Бюффон[14] [7], граф Зикинген[15] [8], Бергман[16] [9], Крелль[17] [10], Мусин – Пушкин[18] в Санкт-Петербурге [11], Гитон Морво[19] [12], Пруст[20] в Мадриде [13]. Однако все выполненные в течение 50 лет работы 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. Волластон[21] в растворе, получен-

ном при обработке руды «царской водкой»[21], обнаружил палладий, выделил его и выставил на продажу.

Один из английских химиков Ченевикс(22) счел объявление Волластона мистификацией [14]. Он купил металл, исследовал его и сообщил, что на самом деле он представляет собой смесь платины со ртутью. После этого ряд ученых – Розе(23), Гелен(24) и Рихтер(25) пытались получить искуственный палладий, смешивая платину со ртутью.

Горный инженер Дескотиль(26) изучил действие аммиака на раствор руды[22] и обнаружил, что при этом выделяются желтые и желто-красные плохо растворимые кристаллы двойных солей [15]. 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. Фуркруа(27) и Вокелен(28) повторили опыты Дескотиля и получили те же результаты, но полученные вещества не охарактеризовали [16].

В 1804 г. Смитсон Теннант(29) в Англии, изучая нерастворимый остаток, показал, что в нем содержится не только металл, открытый Дескотилем, Фуркруа и Вокеленом, но и два новых металла [17]. 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 мо-

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

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

[22] Раствор руды в «царской водке» – Н.Ф.

гут 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 сообщил об открытии им в растворимой части руды четвертого нового металла – родия [18]. Одновременно он объявил, что открытие нового металла палладия, исследовавшегося Ченевиксом, принадлежит ему. Ченевикс не согласился с Волластоном, и многие его поддержали. Получилось так, что за 2 года химия получила прирост в виде четырёх металлов. Химики с большим интересом снова обратились к платиновым рудам, стали открываться новые прииски. Но 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 Дескотиля [19], Вокелена [20], Волластона [21], а затем Берцелиуса(30) [22], Э. Дэви [23], Дёберейнера(31) [24].

Вместе с тем техническая переработка руд делала успех, благодаря работам Жанетти(32) и Бреана(33) в Париже и Волластона в Лондоне. Платиновая посуда и оборудование стали шире использоваться в лабораториях и на фабриках (в главе «МЕТАЛЛУРГИЯ» этот вопрос обсуждается более подробно).

1822 год ознаменовался открытием в Уральских горах залежей платины, и Россия стала по этому металлу самой богатой страной в мире. Интересные подробности открытия платиновых месторождений будут обсуждаться в главе «ПЛАТИНОВЫЕ РУДЫ»[23]. Открытие уральских руд облегчило ученым получение материалов для исследования и привело тогдашнего министра финансов России графа Канкрина Е.Ф. к мысли о чеканке платиновой монеты. Дальнейшее изучение платины привело к двум открытиям: получению платиновой губки Эдмунтом Дэви и открытию Дёберейнером способности этой губки воспламенять водород. Последнее открытие Берцелиус признал самым интересным в столетии.

[23] Глава «ПЛАТИНОВЫЕ РУДЫ» не найдена – Н.Ф.

Когда на Урале было добыто от 10 до 20 фунтов платиновой руды, правительство отправило образцы руды для анализа Берцелиусу в Стокгольм и Озанну[34] в Дерпт [25]. Александр Гумбольдт послал в Париж образцы от двух способов выщелачивания руды. 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 [26]. 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 обеих руд по составу и соотношению между металлами, 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. Оно 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 Дёберейнера Франца, который продолжил исследования отца и совместно с доктором Вейссом из Дерпта разработал более простой по сравнению с применяемым Берцелиусом метод анализа платиновой руды [27]. Вольфганг Дёберейнер в 1836 г. издал небольшую монографию [28], посвященную методу получения ковкой платины, которую он направил графу Канкрину.

Некоторые ученые стали изучать соединения платины. Гросс в Германии синтезировал аммиачные платиновые основания [29], изучением которых впоследствии занялись Пейроне [30], Рейзе[35] [31],

Раевский[36], Скобликов[37] [32] и Мюллер[38]. Особенно много в этой области сделал Жерар[39]. Цианистые соединения, которые получил Гмелин[40], изучали Дёберейнер, Фаммельсберг, Кнапп и др. В 1844 г. Клаус в Казани, как и Дёберейнер, 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 и к тому же оспаривал некоторые факты, приводимые Берцелиусом. Образец двутреххлористой соли рутения с хлористым калием (в современном написании $K_2[RuCl_5]$) 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 вначале сравнил присланный ему образец с аналогичной солью иридия и заметил их сходное поведение. Берцелиус тогда не знал, что эта 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 одной из них основное место отведено рассмотрению ошибок, которые допускают исследователи при работе с этими металлами. Платине и палладию Клаус уделил сравнительно мало внимания, так как выделить их в чистом виде довольно просто, а потому они легко доступны. В то время довольно мало ученых занималось платиновыми металлами. Среди них были Фрицше и Гесс[41], которые по поручению Санкт-Петербургской Академии контролировали работу Клауса[24]. Фрицше заинтересовался при этом осмием

[24] 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-м Демидовском конкурсе. Работа была удостоена полной Демидовской премии – Н.Ф.

и совместно со Струве[42] выполнил работу по изучению осман-осмиевой кислоты. Кроме того, нужно указать на Фреми[43], который, прокаливая в токе воздуха осмистый иридий, обнаружил кристаллы RuO_2. Они имели кристаллическую форму, характерную для оловянной кислоты.

В 1859 г. в истории металлургии платиновых металлов произошло значительное событие: Сен-Клер Девиль[44] и Дебре[45] предложили метод переработки непригодных платиновых изделий не путем растворения, а путем плавления[25] [33]. Авторы 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 Гиббса[46]. Гиббс заинтересовался новым типом двойных солей платиновых металлов, образующихся при взаимодействии[26] 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 указал имя Вёлера, некоторые работы которого достаточно интересны. Надеюсь исправить этот недостаток во второй главе, посвященной литературе.

[25] Плавление со свинцом и последующим удалением глета.

[26] сплавлении – Т.Б.

2. БИБЛИОГРАФИЯ

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[27].

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

1. **1750. *Brownrigg.*** *Philosophical Transactions, vol. 46, pag. 584.* Первое сообщение об открытии и первая работа автора о руде[28].
2. **1750. *Watson*.** *Nachschrift*. О сообщениях Дона Антонио де Ульоа *Philosophical Transactions, vol. 46, pag. 590.*
3. **1754. *Lewis.*** *Philosophical Transactions, vol. 48, p. 638.* Экспериментальное исследование о белом металлическом веществе, которое было найдено в зототых месторождениях в Испанской Вест-Индии[29], названном *Platina di Pinto*. Очень большая полная статья.
4. **1755**. ***Scheffer.*** *Abhandlungen der schwedischen Akademie der Wissenschaften, Bd. 14, p. 275.* Небольшая, но содержательная статья об общих свойствах руд.
5. **1757. *Markgraf's*** *chemische Schriften. Berlin 1761.* Общее исследование о руде, подобное работе Льюиса.
6. **1758. *Macquer.*** *Mémoires de l'académie royale des sciences, p. 51 et 119.* При участии Боме. Общая статья о руде.

[27] К каждому пункту из библиографического списка даны в переводе Т.М. Буслаевой на русский язык примечания К. Клауса.

[28] имеется в виду платиновая руда –Т.Б.

[29] Карибские острова – Т.Б.

Содержит описание опыта плавления руды в фокусе зеркала, в результате которого получается плавленая руда, белая как серебро.

7. **1774. *Buffon.*** *Journal de physique, vol. 3, p. 324.* Незначительная статья. Бюффон принимал платину за сплав железа с золотом.
8. **1780. *Bergmann.*** *Opuscula physico-chimica, part. 2, p. 166.* Этот крупный ученый – химик не сделал в данной работе ничего значительного.
9. **1782. *Graf Sikingen.*** *Versuche über die Platina. Mannheim.* Особенное сочинение в ряду достаточно сильных работ, в котором пространно обсуждается все известное ранее о платиновых рудах и собственные результаты автора – сплавление, реакции, растворение и т.д.
10. **1784. *Crell.*** *Annalen. Bd. 1, p. 328.* Работы, подобные остальным.
11. **1789. *Willis*** *Mémoires. Journal de Physique, vol. 35, p. 217.* Это исследование по сплавлению руд с углеродом и бурой.
12. **1792. *Berthollet*** *(47) et* ***Pelletier*** (48). *Annales de chimie, T. 14, p. 20. Rapport fait au bureau de consultation sur les moyens proposes par Mr. Jeanetty pour travailler le platine.* Важная статья, содержит раздел по истории платины.
13. **1797. *Mussin-Puschkin.*** *Annales de chimie, Tome 24, p. 205.* О величине растворимости аммиачной соли платины[30] в воде. Получение амальгамы из аммиачной соли платины и ртути. Интересная статья.
14. **1798. *Guyton de Morveau.*** *Annales de chimie, T. 25, p. 5.* Значительная статья. Знакомит со свойствами чистой платины, такими, как удельный вес, вязкость, твердость и др. В то время полученную по методу Жанетти платину использовали в химии в виде тиглей, пластин и проволоки.
15. **1799. *Proust.*** *Annales de chimie, Tome 38, p. 146 et 226.* Не содержит ничего важного. Объясняется, как очистить платиновую руду от пустой породы. Указывается, что при нагревании осмистого иридия, при взаимодействии его с серной кислотой, при взаимодействии платиновых остатков с

[30] гексахлороплатинат(IV) аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ – Т.Б.

графитом ощущается запах осмия. Приводится способ получения кристаллического хлорида платины $PtCl_2$.

Второе. Статьи об открытии новых металлов в платиновых рудах

1. **1803. *Chenevix.*** *Philosoph. Transactions, 1803.* – Сообщение об открытии ранее не известного палладия. Работы по легированию платины с целью получения палладия. Содержательная статья.
2. **1803. *Descotils.*** *Annales de chimie, Tome 48, pag. 153.* Коль-Дескотиль, горный инженер, который сделал сообщение о причине различной окраски солей платины на заседании комиссии математических и физических наук 26 сентября 1803 года. Первое свидетельство присутствия иридия и осмия в платиновых рудах.
3. **1803. *Fourcroy et Vauquelin.*** *Annales de chimie, Tome 48 et 50, pag. 5.* На ту же тему. Повторение работы Дескотиля и Мусина-Пушкина по получению амальгамы платины. Тоже открыли иридий и осмий, но выделить их не смогли.
4. **1804. *Smithson Tennant.*** *Philosophical Transactions, p. 441, auch Gehlen's Journ. Bd. 5, p. 166.* Открыл выше названные металлы, выделил их в чистом виде и очень точно описал типичные свойства. Он также дал им названия.
5. **1804. *Wollaston.*** *Philosophical Transactions, pag. 419.* Первая работа об открытии родия с описанием его основных свойств и далее заявление, что открытию родия предшествовало открытие палладия.
6. **1805.** *Ebenderselbe, p. 316,* о палладии.
7. **1828. *Osann.*** *Poggendorff"s Annalen, Bd. 13, pag. 280, Bd. 14. pag. 329.* Открытие трех новых металлов плурана, полина и рутения, из которых два последних бесспорно ошибочны.
8. **1844. *C. Claus.*** *Bulletin phys. math. de l'Académie des sciences de St. Pétersbourg, Tome III, p. 311. Письмо Клауса Гессу о новом металле рутении.* Первое сообщение об открытии и сведения об особенностях его соединений.
9. **1846. *C. Claus.*** *Ibidem, Tome V, pag. 241.* Точное описание рутения и его сравнение с иридием.

Третье. Статьи о месторождениях платиновой руды, их географическом положении и переработке

1. **1750.** *Philosophical Transactions, vol. 46, p. 584.* Сообщения Вуда и Дона Антонио де Ульоа (1748) о первых месторождениях платины в Южной Америке.
2. **1809. *Wollaston.*** *Philosophical Transactions.* Присутствие палладия в золоте Бразилии.
3. **1810. *Gehlen.*** *Schweigger l, p. 365.* Об обнаружении платины в осадочных породах Guadacanal в Испании Вокеленом (Вокленом).
4. **1810. *Claud***(54). *Annales de chimie, vol. 74, p. 99.* Палладий в золоте Бразилии.
5. **1810. *Pevay***(55). *Annales de chimie, vol. 74, p. 111.* Платина в Сан-Доминго.
6. **1826. *v. Humboldt.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 32, p. 204. Poggendorff, Bd. 7, pag. 515.* О месторождении платиновой руды в Америке и о его расположении и его происхождении. ***Boussingault***(56) *Poggendorff, Bd. 7, pag. 520.* Письмо к Гумбольдту.
7. **1828. *F. H.*** *Poggendorff, Bd. 13, pag. 566.* О месторождении платины на Урале.
8. **1829. *Zincken***. *Poggendorff, Bd. 16, p. 491.* О месторождении палладия в герцогстве Ангальт–Бернбург.
9. **1834. *Gustav Rose***(59). *Poggendorff, Bd. 31, p. 673.* О месторождении платиновой руды на Урале.
10. **1834. *Berthier***(51)*et* ***Becquerel***(61). *Poggendorff, Bd. 31, pag. 590.* О нахождении платины в бурых железняках во Франции (*Alloué, Épénède, Plauveille et Melle*)[31].
11. **1835. *Princeps***(62). *Asiatic-Researches, vol. 18, pt. 2, pag. 279. Calcutta 1833. Poggendorff's Annalen, Bd. 34, pag. 380.* Платина в золотых песках государства Бирма севернее Явы.
12. **1835. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 34, p. 381.* Присутствие платины и палладия в рудах Германии.
13. **1835. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 35 p. 514.* 10% палладия, связанного с большим количеством золота и ма-

[31] название местностей оставлены в редакции К.К. Клауса и выделены курсивом – Т.Б.

лым – серебра в порошках из месторождения *Capitania Porpez* в Южной Америке.

14. **1837. *Pettenkofer***[63]. *Buchner's Repertorium, Bd. 47, p. 72.* Широкое распространение платины, так как она в очень малых количествах присутствует почти во всех хорошо изученных типах месторождений серебра.
15. **1839. *Wöhler.*** *Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 29, p. 336.* О нахождении осмистого иридия в одном руднике.
16. **1847. *Shepard***[64]. *Sillimann american Journ. vol. 4, p. 280.* Обнаружение платины в золоте Северной Каролины.
17. **1849. *Gueymard***[65]. *Comptes rendus, T. 29, p. 814.* Нахождение платины в осадочных породах *Chapeau* (Верхние Альпы), в песках *Dras'*а, в различных известняках.
18. **1850. *Mallet***[66]. *Philosoph. Magazin, série 3, vol. 37, p. 393.* В золотых песках графства *Wiklow* в Ирландии.
19. **1850. *Patterson***[67] *und* ***Teschemacher***[68]. *Sillimann american Journ. 2. ser. Vol. 10, p. 121.* Присутствие платины в золоте Калифорнии.
20. **1854. *Gueymard.*** *Comptes rendus, T. 38, p. 941.* В департаменте *de l'Isére*, в породах юрского периода.

Четвертое. Статьи о металлургической переработке платиновой руды

1. **1792. *Berthollet*** *et* ***Pelletier.*** *Annales de chimie, T. 14, p. 20. Доклад господина Жанетти о процессе получения платины.*
2. **1807. *Descotils.*** *Annales de chimie, vol. 64, pag. 334.* Плавление платиновой руды с цинком, растворение в разбавленной серной кислоте с целью превращения руды в порошок.
3. **1829. *Wollaston.*** *Philosophical Transactions, vol. 119, pag. 1. Schweigger's Annalen, Bd. 57, p. 69. Poggendorff's Annalen, Bd. 16, p. 42.* Метод переработки платины (метод Волластона).
4. **1834. *Sobolevsky***[69]. *Poggendorff's Annalen, B. 33, p. 99. Annalen der Pharmacie, Bd. 13, pag. 42.* Русский метод переработки платины.
5. **1836. *Doebereiner.*** *Zur Chemie des Platins. Stuttgart, 1836.* Метод Дёберейнера.

6. **1841. *Jacquelain***[70]. *Annales de chimie et de physique, Bd. 74, p. 213.* Необходимо в раствор для осаждения платины добавить 25 частей хлористого калия и 36 частей хлорида аммония, далее осадок после прокаливания промыть водой и соляной кислотой.
7. **1847. *Hess***. *Journal für praktische Chemie von Erdmann, Bd. 40, p. 498.* Повторение исследований Дескотиля по упрощению способа перевода платиновой руды в раствор, который плавил платиновую руду с 3-4 частями цинка и затем цинк отделял растворением в SO_3 и воде[32], чтобы получить платину в виде порошка. Для больших кусков платиновой руды этот метод не пригоден.
8. **1859. *H. Sainte-Claire-Deville* et *Debray*.** *Annales de chimie et de physique, Tome 56, pag. 386.* Новый способ плавления платиновой руды.

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.* Совершенно новый, ранее не опробованный подход к анализу платиновой руды.

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.* Твердофазное хлорирование с поваренной солью.
10. ***Persoz***. *Annales de chimie et de physique, Tome 55, p. 210, und Journal für praktische Chemie von Erdmann, Bd. 2, p. 473.* Разложение сульфидом натрия.

[32] в серной кислоте – Т.Б.

11. **1844. *Frémy.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 12, p. 511.*
12. ***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.*** *Вклад в химию платиновых металлов. Дерпт.*
15. **1859. *H. Sainte-Claire-Deville.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 56, pag. 386.* Спекание с пероксидом бария.

Шестое. Об анализе различных синтезированных соединений платиновых металлов

В статьях Берцелиуса, Дёберейнера, Клауса и Девилля встречаются единичные сведения по анализу синтезированных соединений платиновых металлов. Синтезу соединений в этой монографии следует отвести отдельную главу[33].

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.* Разложение платиновой руды.
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.* Анализ русской платиновой руды и новых металлов в ней.
4. **1828 u. 1829. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 13, p. 435 und Bd. 15, p. 158.* Исследование всех платиновых металлов, анализ руды.
5. **1835. *Fr. Doebereiner.*** Опыты по анализу платиновой руды.
6. **1836. *W. Doebereiner.*** *Zur Chemie des Platins. Stuttgart, 1836.* Свойства платиновых металлов и анализ.
7. **1844. *К. Клаус.*** Химическое исследование уральской платиновой руды и металла рутения. *Казань, 1844.*
8. **1854. *C. Claus.*** *Вклад в химию платиновых металлов. Дерпт. 1854.* Анализ, новые соединения.

[33] Глава по синтезу соединений платиновых металлов в рукописях К.К. Клауса не найдена – Т.Б.

9. **1859. *H. Sainte-Claire-Deville et Debray.*** *Annales de chimie et de physique, 3éme Série, Tome 56, p. 385.* Металлургия и анализ платиновых металлов.

Восьмое. Статьи об отдельных платиновых металлах

А. О платине

1. **1806. *Proust.*** *Gehlen, Annalen der Chemie und der Physik, Bd. 1, p. 347.* Взрывчатая платина.
2. ***Fourcroy et Vauquelin.*** *Gehlen's Annalen, Bd. 1, p. 348.* Взрывчатая платина.
3. **1807. *Descotils.*** *Annales de chimie, vol. 65.* Совместное плавление 6 частей платиновой руды с 4 частями цинка и растворение сплава в разбавленной SO[34]. О свойствах ничего не известно.
4. **1812. *Berzelius.*** *Schweigger's Annalen, Bd. 7, p. 55 und Bd. 34, p. 81.* Оксиды платины и палладия.
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.* Анализ руды.
6. **1817. *Vauquelin.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 5, p. 261 und 392.* Сульфид платины PtS; поведение $PtCl_2$, получение монохлорида PtCl и его двойной соли, сернокислый гидроксид платины.
7. **1819. *Clarke.*** *Gilbert's Annalen, 62, p. 357.* Поведение платины при взаимодействии с кислородом. Получение сплавов платины с железом, медью и палладия – с медью и никелем.
8. ***Clarke.*** *Gilbert's Annalen, 62, pag. 269.* Взаимодействие сплава 10% платины и золота с кислородом воздуха.
9. **1820. *Edmund Davy.*** *Philosoph. Transactions, pag. 1. Schweigger, Bd. 31, pag. 310.* Коррозия платины.
10. **1821. *Boussingault.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 16, p. 5.* Кремний –платина, ранее получен углерод – платина.
11. **1824. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 1, p. 201.* Соединение фтора с платиной.
12. **1828. *Magnus.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 14, p. 242.* Зеленая аммиаксодержащая соль.

[34] в разбавленной серной кислоте – Т.Б.

13. **1829. *Liebig.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 17, pag. 101.* Содержит сведения о коррозии металлической платины.
14. ***Doebereiner.*** *Schweigger, Bd. 38, p. 322.* О коррозии платины.
15. **1830. *Hűnefeld.*** *Schweigger, Bd. 60, p. 197.* О двойной соли ZnCl + PtCl и ZnCl +$PtCl_2$.
16. ***Bonsdorff.*** *Poggendorff, Bd. 19, p. 337.* Двойные соли платины.
17. **1831. *Abich.*** *Poggendorff, Bd. 23, p. 309.* Описание маленького пресса из стали для платины.
18. **1832. *Marx.*** *Schweigger's Journal, Bd. 66, p. 159 und 165.* О запотевании платины. Приемы, способствующие предупреждению повреждений платиновых тиглей.
19. ***Lassaigne.*** *Annales de chimie médicale, Vol. 8, p. 715 und 585.* О реагентах, применяемых в химии, о соединениях иода с платиной.
20. ***Doebereiner.*** *Annalen der Pharmacie, Bd. 2, p.1.*
21. **1833. *Boussingault.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 53, p. 441.* Гидрат платины.
22. ***Doebereiner.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 53, p.204.* О платиновой соли Гершеля.
23. ***Kane.*** *Philosophical Magazin, Vol. 2, p. 197.* Иодид платины = Pt_2J_3.
24. ***Boussingault.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 53, p. 444.* Сплав из 1 части Pt и 4 частей Zn может при растворении в SO_3 корродировать с выделением 31% цинка.
25. **1834. *Mather.*** *Sillimann u. Dana american. Journ. Vol. 23, p. 257.* Хлорид – иодид платины.
26. ***Sobolevsky.*** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 13, p. 42. Poggendorff's Annalen, Bd. 33, p. 99.* Месторождения платины на Урале. Типы месторождений. Металлургия в России.
27. ***Persoz.*** *Journ. für pract. Chemie v. Erdm. Bd. 2, p. 473. Annales de chimie et de physique, Tome 55, p. 210.* Анализ руд.
28. ***Brandes.*** *Annalen der Pharmacie von Geiger und Liebig, Bd. 9, p. 302.* Действие винной кислоты и ее солей на растворы, содержащие платину.
29. **1835. *W. Doebereiner.*** *Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 14, p. 10.* Химические свойства платины, полученной восстановлением из растворов.

30. ***Fr. Doebereiner und Dr. Weiss.*** *Liebig's Annalen, Bd. 14, p. 15.* Анализ платиновой руды по Дёберейнеру. Соль Гершеля. Оксид платины – сода.
31. ***Fr. Doebereiner.*** *Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 14, p. 251.* Анализ платиновой руды.
32. **1836.** ***Zeise.*** *Annales de chimie et de physique, Tome 63, p. 411. Poggendorff, Bd. 21, p. 497.* О ювелирной платине.
33. ***Kane.*** *Edinburgh et London philosoph. Magazin, p. 219.* Двойная соль ZnCl + PtCl.
34. ***W. Doebereiner.*** *Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 17, p. 67.* Коррозия платины.
35. ***W. Doebereiner.*** *Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 17, p. 250.* О новых соединениях платины. Калийный цианид платины. Поведение голубого осадка при взамодействии с азотнокислой ртутью.
36. ***W. Doebereiner.*** *Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 17, p. 67.* Коррозия платины.
37. **1837.** ***Henry.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 23, p. 140.* Об ингибировании действия газов на платиновую губку.
38. ***Simon.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 40, p. 441.* Мышьяковая кислота, добавленная к платинусодержащему раствору, дает с аммиаком светло-зеленый осадок, содержащий мышьяк.
39. ***Rammelsberg.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 42, p. 137.* Цианидные соединения платины, палладия и иридия.
40. ***Nicholson.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 62, p. 71.*
41. ***Mulder.*** *Natuur en Schoeikundig. Archief, 1837, p. 235.* Энантовокислый оксид платины.
42. ***Frick.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 10, p. 209.* Применение оксида иридия для получения черной краски.
43. **1838.** ***Gros.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 27, p. 241.* Новые аммиаксодержащие платиновые основания.
44. ***Fr. Doebereiner.*** *Annalen der Pharmacie von Liebig, Bd. 28, p. 238.* Обсуждаются данные Соболевского, который из чистого платинусодержащего раствора (после растворения руды) осадил чистую соль платины с аммиаком.
45. ***Doebereiner.*** *Journal für practische Chemie von Erdm. Bd. 15, p. 315.* Сернистокислый оксид платины. $PtO_2 + 2SO_2$.

46. **1839. *Kuhlmann.*** *l'Institut, N. 262, p. 496.* Действие платиновой губки, образование аммиака из водорода и кислородных соединений азота.
47. ***Zeise.*** *Annales de chimie et de physiqye, Tome 72.* Poggendorff, Bd. 31, p. 321. О действии ацетона на хлориды платины.
48. ***Melly.*** *Joernal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 16, p. 232.* Платина и другие металлы.
49. **1839. *W. Doebereiner.*** *Journ. für practische Chemie von Erdmann, Bd. 17, p. 158.* Получение из платиновой губки платиновых гранул и платиновых чешуек.
50. ***Gerhardt.*** $PtCl_2$ с хинином, стрихнином и хинолином.
51. **1840. *Zeise.*** *Poggendorff's Annalen, Ergänzungsheft I, p. 159.* О взаимодействии хлоридов платины с ацетоном.
52. ***Hoefer.*** *Gazette médicake, 1840, N. 48.* Действие солей платины на организм.
53. ***Knapp.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 110.* О меднокрасном цианиде калия и платины, первое упоминание.
54. ***Reiset.*** *Comptes rendus, Tome 10, p. 870.* Платиновые основания (аммиаксодержащие).
55. **1841-1843. *Boettger.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 35, p. 350. Bd. 39, p.175. Bd. 47, p. 342.* Платинирование латуни и меди.
56. **1841. *Boettger.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 37, pag. 16.* Осаждение платины цинком из KCl + $PtCl_2$ в присутствии SO_3.
57. ***Rogers and Boyé.*** *Transac. of the americ. Philosoph. Society, Vol. 21. Erdmann's Journ. für practische Chemie, Bd. 26, p. 150.* Соединение платины $5(PtCl_2 + HCl) + 2NO_2 + 10HO$, образующееся из сухого $PtCl_2$ и «царской водки».
58. **1842. *Wittstein.*** *Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 44, Buchner's Repertorium, Bd. 24, p. 45.* Оксид платины, образующийся из сернокислого оксида платины.
59. ***Knapp.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 10.* Цианидные соединения платины.
60. **1842. *Lutton und Schnederman.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 316.* Сернистокислые двойные соли платины.

61. ***Himly.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 43, p. 152.* Взаимодействие KCl + $PtCl_2$ с сульфидом натрия.
62. ***Millon.*** *Comptes rendus, Tome 14, p. 906.* Платина растворяется в «царской водке», содержит NO_4.
63. ***Knapp.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 42, p. 110 und Bd. 43, p. 113.* Цианидные соединения платины.
64. **1843. *Gerhardt.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 28, p. 66.* Хлорид платины с хинином.
65. ***Doebereiner.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 29, p. 451.* Коррозия платины от действия маннита, глицерина и сахара.
66. ***Blith.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 50, p. 29.* Взаимодействие $PtCl_2$ и никотина.
67. ***Millon et Reiset.*** *Comptes rendus, Tome 16, pag. 1190.* Контактный опыт. Платиновая губка, смешанная с винной кислотой, сгорает уже при 160-250°.
68. **1844. *Reist.*** *Comptes rendus, Tome 18, p. 1103.* Аммиаксодержащие платиновые основания.
69. ***Doebereiner.*** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 53, p. 145.* Взаимодействие платиновой губки и винной кислоты.
70. ***Pleischl.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 63, p. 111.* Образование пузырей в платиновой посуде.
71. ***Claus.*** *Bulletin Phys. math. Tome 3, p. 38.*
72. ***Reist.*** *Annales dé chemie et de physique, 3éme série, Tome 11, p. 477.* Платиновые основания.
73. **1844. *Marchand.*** *Journ. für pract. Chemie von Erdmann, Bd. 33, p. 385.* Об удельном весе платины. Важнейшая статья.
74. **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.* О разделении платины и олова.
76. ***W. Doebereiner.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 64, pag. 94.* Новые сведения о поведении платиновой губки.
77. ***1846. Osann Bd.*** *Poggendorff's Annalen 69, pag. 453.* Исследование платиновых остатков.
78. ***Knapp und Schnedermann.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 37, p. 461.* Двойные цианиды платины.

79. ***Fresenius.*** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 59, p. 117–128.* Растворимость $NH_4Cl + PtCl_2$ в спирте до 97°. 1 часть в 12083 частях.
80. ***Unger.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 59, p. 58.* $PtCl_2$ с гуанином.
81. **1847. *Liebig.*** *Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 62, p. 309.* $PtCl_2$ с креатинином.
82. ***Fritzsche.*** *Bulletin phys. math. de St. Pétersbourg, Tome 6, p. 250.* $PtCl_2$ с хармином.
83. ***Glasson.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 61, p. 340.* $PtCl_2$ с теобромином.
84. ***Raewsky.*** *Comptes rendus, Tome 24, p. 1151, Tome 24, p. 794, Tome 26, p. 424.* Аммиаксодержащие платиновые основания.
85. ***Hess.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann, Bd. 40, p. 498.* Плавление платины с цинком, обеспечивающее упрощение дальнейшей переработки.
86. **1847. *Nicholson.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 62, p. 71.* $PtCl_2$ с кофеином.
87. **1848. *Raevsky.*** *Comptes rendus, Tome 27, p. 609.* $PtCl_2$ с никотином.
88. ***Hoffmann.*** *Quarterley Journal of the chemic. Society of London, Vol. 1, p. 159. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 67, p. 128-174.* $PtCl_2$ с анилином.
89. ***Hittorf.*** *Poggendorff's Annalen, Bd. 72, pag. 481.* Электрохимическое окисление платины в расплаве селитры. Синее соединение.
90. ***Laurent.*** *Annales de Chimie et de physique, 3ème série. Tome 24, p. 302.*
91. ***Frankland und Kolbe.*** *Liebig's Annalen. Bd. 65, p. 271-286.*
92. ***Merk.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 66, p. 123.* Хлорид платины с папаверином.
93. **1849. *Raewsky.*** *Annales de chimie et de physique, 3ème série. Tome 25, p. 332.* Хлорид платины с никотином.
94. ***Boedecker.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 69, p. 42.* Хлорид платины с пилозином и берберином.
95. ***Schrötter.*** *Bericht der Wiener Academie, p. 303.* Платина воспламеняется в парах фосфора с образованием PtP; также палладий.

96. ***Wurtz.*** *Comptes rendus, Tome 28, p. 223.* Хлорид платины с метил – и этиламином.
97. ***Salvétat.*** *Annales de chimie et de physique, 3ème série. T. 25, p. 342.* Платина как серая краска для фарфора.
98. ***Nicholson.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 71, p. 79–105.* Хлорид платины со стрихнином.
99. ***Rochleder.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 71, p. 8.* С формалином.
100. **1849.** ***Blyth.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 73.*
101. ***Wertheim.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 58.*
102. ***Quadrat.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 70, p. 300–303.*
103. ***Gerhardt.*** *Comptes rendus des trav. chim. 1849. Liebig's Annalen. Bd. 76. p. 307.* Платиновые основания.
104. **1850.** ***Wurtz.*** *Annales de Chimie et de physique, 3ème série. Tome 30, p. 443.* Платиновые основания.
105. ***Gerhardt.*** *Comptes rendus des travaux chim. 6me année 273–284.* Платиновые основания.
106. ***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.* Действие аммиака на $PtCl_2$.
107. **1851.** ***Bucton.*** *The Quarterley Journal of the chem. Society, Vol. 4, p. 26.* Диамин платины + циан.
108. ***Genth.*** *Keller und Tiedemann's Nordamerikanische Monatsberichte, Bd. II, p. 8. Ann. Der Pharm. Bd. 80, p. 276.* Co_2O_3, $3NH_4Cl + 2PtCl_2$.
109. ***Stenhouse.*** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 78, p. 24.*
110. ***Anderson.*** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 77, p. 341.* Хлорид платины с кодеином.
111. ***Chaudet.*** *Phil. Magazin and Journ. of Sciences, 4 Series, Vol. 2, p. 253.*
112. ***Hoffmann.*** *Liebig's Annalen der Pharmac. Bd. 78, p. 253.* Тетраэтиламмонийхлорид платины.
113. **1852.** ***Andrews.*** *Chemical. Gazette, p. 379.* Определение атомного веса.

114. 1852. v. Babo und Hirschbrunn. Liebig's Annalen der Pharmacie, Bd. 84, p. 10—32. Sinkalin-Chlorplatin.

115. « Knop. Pharmaceutisches Centralblatt. Vermuthet, dass alles Platinmohr durch Alkohol dargestellt, Aethylverbindungen enthalte.

116. « Bucton. Quaterly Journal of the chem. society London, Vol. 5, p. 213. Verbindung des Diplatoaminchlorür mit PlCl, ZnCl, Cl und $SnCl_2$.

117. 1853. Jevreinoff. Polytechnisches Centralblatt, p. 509. Platinlösung zum Platiniren.

118. 1854. Bucton. Quaterley Journal of the chemcial Society London, Vol 7, p. 22. Rhodanverbindungen des Platins.

119. « Claus. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 13, p. 97. Platinbasen.

120. « Hof. Quaterly Journ. of the chemical society London. Vol. 7, p. 481.

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. « Schaffarick. Sitzung der Academie der Wissenschaft zu Wien. ~~Bericht~~ B. 17, p. 17—91. Doppelcyanüre des Platins.

123. « Clementi. Il navo Cimento, consoliato de Matteucii el Pivia. Hält den Niederschlag den Jodkalium in Platinlösung giebt für Pt_2Id_3.

124. « Anderson. Philosoph. Magazin 4 série. Vol. 9, p. 115. $PtCl_2$ mit Picolin und Collidin und ihre Abkömmlinge.

125. « Mallet. Silimann. u. Dana Americ. Journal. Vol. 20, p. 340. Krystallform des geschmolzenen Platins.

126. « Boettger. Polytechnisches Centralblatt. Ueber Platinirung.

114. **1852. *v. Babo und Hirschbrunn.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 84, p. 10–32.*

115. « ***Knop.*** *Pharmaceutisches Centralblatt.* Коррозия платины. Получение этилпроизводных со спиртом.

116. « ***Buckton.*** *Quarterly Journal of the Chem. Society of London, Vol. 5, p. 213.* Соединение аминохлорида платины с PbCl, ZnCl, CuCl и HgCl.

117. **1853. *Jevreinoff.*** *Polytechnisches Centralblatt, p. 509.* Раствор платины для платинирования.

118. **1854. *Buckton.*** *Quarterly Journal of the Chem. Society of London, Vol. 7, p. 22.* Родановые соединения платины.

119. « ***Claus.*** *Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 13, p. 97.* Платиновые основания.

120. « ***How.*** *Quarterly Journ. of the Chemical Society of London, Vol. 7, p. 48.* Азотная кислота и платиносодержащее серебро.

121. **1855.** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 96, p. 199.* Соединение с пиридином и пиколином, в котором на 2 экв. H меньше.

122. « ***Schaffarick.*** *Sitzung der Academie der Wissenschaften zu Wien. Berichte B. 17, p. 17–91.* Двойные цианиды платины.

123. « ***Clementi.*** *Il nuovo Cimento, compilato da Matteuci e Piria.* Образуется осадок Pt_2J_3 при взаимодействии платиносодержащего раствора с иодидом калия.

124. « ***Anderson.*** *Philosoph. Magazin, 4 série. Vol. 9, p. 115.* $PtCl_2$ с пиколином.

125. « ***Mallet.*** *Sillimann und Dana Americ. Journal. Vol. 20, p. 340.* Кристаллическая форма плавленой платины.

126. « ***Boettger.*** *Polytechnisches Centralblatt.* О платинировании.

127. 1856. Cavarza. Comptes rendus. Tome 42. p. 344. Fixage du platine.

128. « Grimm. Annalen der Pharmacie. Liebig. Bd. 99. p. 95—96. Platinbasen.

129. « Salm. Horstmar. Poggendorff. Bd. 99, p. 638. Chlorplatin. Chloraluminium.

130. « Wesselsky. ~~Bericht der~~ Sitzungen der Academie zu Wien. Bd. 20. Sesquiverbindungen des Cyans mit Pt. — p. 282.

131. « Keferstein. 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 Platinblende mit Salpeter im Porcellantiegel.

133. « Sella. Memorie della R. Accademie della science di Turino (2) 18. Krystallgestalt der Salze von Peyrone.

134. « Sainte-Claire Deville et Caron. Comptes rendus. Bd. 44, p. 1101.

135. « Hoffmann. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 103. p. 357. Verbindungen von $PtCl_2$ mit 3AeP, 3AeAs, 3AeSb. ~~Phosphorbasen des Platins~~

136. » Bertin. Comptes rendus, Tome 44, p. 1273. Sur la formation de l'eau par l'électrode de platine.

137. « Meklé 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. « Nogues. Comptes rendus, Tome 47. p. 332. Platindraht ~~mit H~~ lange Zeit ~~behandelt~~ und krystallinisch.

in einer Wasserstoffflamme geglüht wird

127. **1856. *Caranza.*** *Comptes rendus. Tome 42. p. 344.* Определение платины.
128. « ***Grimm.*** *Annalen der Pharmacie. Liebig. Bd. 99. p. 95–96.* Платиновые основания.
129. « ***Salm-Horstmar.*** *Poggendorff's Ann. Bd. 99, p. 638.* Хлорид платины – хлорид алюминия.
130. « ***Weselsky.*** *Bericht der Sitzungen der Academie zu Wien. Bd. 20.* Соединения циана с платиной. *p. 282.*
131. « ***Keferstein.*** *Kopp und Liebig's Jahresbericht.*
132. **1857. *Köttig.*** *Journal für practische Chemie von Platinblech mit Salpeter im Porcellantiegel.*
133. « ***Sella.*** *Memorie della R. Accademia della scienze di Torino (2) 18.* Кристаллизация соли Пейроне.
134. « ***Sainte-Claire Deville et Caron.*** *Comptes rendus. Bd. 44, p. 1101.* Некоторые соединения платиновых металлов.
135. « ***Hoffmann.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 103. p. 357.* Соединения $PtCl_2$ с Ae_3P, Ae_3As, Ae_3Sb[35].
136. « ***Bertin.*** *Comptes rendus. Tome 44. p. 1273.* Платиновые электроды.
137. « ***Mucklé und Woehler.*** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 104. p. 368.* Действие цианистого калия на двойные соли платины и иридия.
138. **1858. *Martius.*** *Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 109. p. 79.* Борид платины.
139. « ***Noguès.*** *Comptes rendus, Tome 47. p. 332.* Платиновая проволока в результате длительного воздействия Н кристаллизуется.

[35] Ae – этил – Т.Б.

140. 1858. Newton. Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 143, p. 415. Erhielt ein Patent zum Schmelzen von Platin.

141. « Thann. Sitzung der Academie zu Wien. Bd. 31. p. 13—25. Platincyanchlorür.

142. « Henke. Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 106. p. 272. Platinchlorid und Benzonitril.

143. « Brunner. Poggendorff's Annalen. B. 105. p. 496. Liebig's Annalen der Pharmacie. B. 109. p. 253. Platinmohr von grosser Wirksamkeit dargestellt durch gutes reducirtes Eisenpulver.

144. « Clauss. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 107. p. 129. Ueber allgemeine Verhältnisse der Platinmetalle.

~~145. 1859. Knapp und Schnedermann. Liebig's Annalen der Pharmacie. Doppelcyanüren.~~

145. « Wild. Archiv der Pharmacie. Bd. 148. p. 112. Kupfer und Messing zu platiniren.

147. « Knop. Chemisches Centralblatt. Platinsalmiak absorbirt Stickgas.

148. « Sainte-Claire-Deville et Debray. Comptes rendus. Annales de chimie et de physique. 3ème série. Tome 56. p. 385. Grosse Arbeit über das neue Schmelzverfahren.

149. « Bleekerode. Poggendorff's Annalen. Bd. CIII. p. 656. Analyse eines Platinerzes aus Borneo.

150. « Dullo. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 78. p. 369. Durch starken Druck kann das Lösungsvermögen des Königswasser gegen Platinerz erhöht werden.

151. « Knop. Chemisches Centralblatt. 1859. p. 241 und 362. Ueber das Explodiren des Platinsalmiaks der Stickstoff enthält.

140. **1858. *Newton.*** *Dingler's polytechnisches Journal. Bd. 143, p. 415.* Патент на плавление платины.

141. « ***Thann.*** *Sitzung der Academie zu Wien. Bd. 31. p. 13–25.*

142. « ***Henke.*** *Liebig's Annalen der Pharm. Bd. 106. p. 272.* Хлорид платины и бензнитрил.

143. « ***Brunner.*** *Poggendorff's Annalen. B. 105. p. 496. Liebig's Annalen der Pharmacie. B. 109. p. 258.* Коррозия платины.

144. « ***Claus.*** *Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 107. p. 129.* Об общих свойствах платиновых металлов.

145. **1859. *Wild.*** *Archiv der Pharmacie. Bd. 148. p. 112.* Медь и латунь для платинирования.

146. « ***Knop.*** *Chemisches Centralblatt.* Аммонийный платино-хлорид абсорбирует газообразный азот.

147. « ***Sainte-Claire Deville et Debray.*** *Comptes rendus. Annales de chimie et de physique. 3-ème série. Tome 56, p. 385.* Большая работа о новых опытах по плавлению.

148. « ***Bleekerode.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. CIII. p. 656.* Анализ платиновой руды из Борнео.

149. « ***Dullo.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 78. p. 369.*

150. « ***Knop.*** *Chemisches Centralblatt. 1859. p. 241 und 362.*

152. 1859. Boettger. Poggendorff's Annalen. Bd. 106. p. 495. Reduction des Palladiumchlorürs durch gewisse Gase.

153. 1861. Lag. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 83. p. 272 und 415. Revision der schwefligsauren Doppelsalze des Platins.

154. « Gibbs. Silimann 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.

B. Abhandlungen über Palladium.

1. 1803. Chenevix. Philosophical Transactions. Die Entdeckung und Ankündigung. Versuche von Chenevix das Metall künstlich darzustellen. — Viele Legierungen des Palladiums auf Silber, Platin, Kupfer, Blei, Zinn, Wismuth, Arsen.

2. 1804. Wollaston. Philosophical Transactions p. 419.

3. 1805. « « « p. 316.

4. 1809. « Beschreibung und Entdeckung über das Vorkommen gediegenen Palladiums im Golde von Brasilien.

5. 1810. Claud. Gilbert's Annalen. Bd. 36. p. 300, auch Schweigger Bd. 1, p. 370. Vorkommen in Brasilien mit Gold in Zacotinga und Godanga 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. Poggendosff's Annalen. Bd. 16. p. 491. Benecke und Rieneckens Arbeit über das Selen-Palladium bei Takerode im Harze.

9. « Berzelius. Grosse Arbeit über die Platinmetalle. Artikel Palladium.

151. **1861. *Lang.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 83. p. 272 und 415.*

152. « ***Gibbs.*** *Sillimann Americ. Journal (2) Bd. 31. p. 68. Liebig's Annalen der Pharmacie. Bd. 120. p. 99.* Новый метод переработки осмистого иридия.

Б. Статьи о палладии

1. **1803. *Chenevix.*** *Philosophical Transactions. Die Entdekkung und Ankündigung*. Опыты Ченевикса по получению металла. Сплавление палладия с серебром, платиной, медью, свинцом, оловом, висмутом, мышьяком.
2. **1804. *Wollaston.*** *Philosophical Transactions. p. 419.*
3. **1809. *Wollaston.*** Описание открытия и нахождения палладия в золоте Бразилии.
4. **1810. *Cloud.*** *Gilbert's Annalen. Bd. 36. p. 300, auch Schweigger Bd. 1, p. 370.* Нахождение в золоте Бразилии (*Zacotinga u Condonga*) в смеси с железным блеском.
5. **1813. *Vauquelin.*** *Annales de chimie. Tome 88. p. 167.*
6. **1828. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 13. p. 454.*
7. **1829. *v. Zinken.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 16. p. 491.* Месторождение селинида палладия.

10. 1830. Bonsdorff. Poggendorff's Annalen. Bd. 19. p. 347. Brennverbindungen des Palladiums.

11. 1837. Johnson. Journal für practiche Chemie von Erdmann. Bd. 11, p. 147.

12. « Berzelius. Poggendorff. Bd. 35. p. 314. Vorkommen mit viel Gold und wenig Silber in Oropudre aus der Capitania Perysez in Südamerika, 10% enthaltend.

13. 1838. Lassaigne. Journal de chimie médicale, p. 319—351. Bestimmung des Jods in der Kalksoda durch Palladiumchlorür.

14. « Lassaigne. Journal de chimie médicale. Tome 11. p. 57. Jodverbindung des Palladiums.

15. 1840. Fallenberg. Pogggendorff's Annalen. Bd. 50, p. 62. Ueber Schwefel und Chlorpalladium.

16. 1841. Biewend. Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 23, p. 238. Schweissbarkeit des Palladiums.

17. 1843. Cock. Philosoph. Magazin. Vol. 23, p. 16. Annalen der Chemie und der Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 49. p. 236. Darstellung des Palladiums aus dem brasilianischen Golde.

18. 1844. Fehling. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler et Liebig. Bd. 39. p. 110. Rothes Palladchlorür-Ammoniak.

19. 1848. Fischer. Poggendorff's Annalen. Bd. 74. p. 115. ~~Schwefligsaures~~ Salpetrig saures Doppelsalz des Palladiums.

20. « ~~Idem.~~ 1847. Poggendorff. Bd. 71. p. 431. Zur Geschichte des Palladiums, sehr wichtig.

21. « Clarke. Gilbert's Annalen. Bd. 62, p. 359. Einige Legierungen des Palladiums mit Nickel, Bergum.

22. 1853. Hugo Müller. Ueber die Palladiumbasen. Inauguraldissertation. Göttingen. Wichtige Abhandlung über die ammoniakhaltigen Basen.

8. **1830. *Bonsdorff.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 19. p. 347.* Бромидные соединения палладия.

9. **1837. *Johnson.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 11. p. 147.*

10. « ***Berzelius.*** *Poggendorff. B. 35. p. 514.* Нахождение в рудах месторождения *Capitania Porpez* в Южной Америке.

11. **1838. *Lassaigne.*** *Journal de chimie médicale, p. 319–351.* Определение иода с помощью соединений палладия.

12. « ***Lassaigne.*** *Journal de chimie médicale. Tome 11. p. 57.* Соединение палладия с иодом.

13. **1840. *Fallenberg.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 50. p. 62.* О сульфиде и хлориде палладия.

14. **1841. *Biewend.*** *Journal für practische Chemie von Erdmann. Bd. 23. p. 258.*

15. **1843. *Cock.*** *Philosoph. Magazin. Vol. 23, p. 16. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 49. p. 236.* Получение палладия из бразильского золота.

16. **1844. *Fehling.*** *Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 39. p. 110.*

17. **1848. *Fischer.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 74. p. 115.* Двойная соль палладия.

18. **1847. *Idem.*** *Poggendorff. Bd. 71. p. 431.* К истории палладия, очень важная.

19. « ***Clarke.*** *Gilberts Annalen. Bd. 62. p. 359.* Сплавы палладия с никелем и барием.

20. **1853. *Hugo Müller.*** Göttingen. Важная работа.

23. 1853. Boettger. Beiträge. Bd. 2, p. 17. Es fällt H_3P das Palladium aus seiner Lösung, nicht andere Platinmetalle.

24. 1859. Boettger. Poggendorff's Annalen Bd. 106, p. 495. Mit Palladiumchlorür befeuchtetes Papier wird geschwärzt durch $COCH_2CH_2$, durch O, CO_2, N und SO_2. —

C. Iridium.

1. 1803. Descotils. Annales de chimie. Tome 48, p. 153. Collet Descotils, Ingénieur demines, sa notice sur la cause de 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. Vendémé 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 und Mussin Puschkin über Platinamalgama fanden ein neues, nicht bekanntes Metall in den Platinrückständen.

3. 1804. Smithson Tennant. Philosoph. Transactions p. 411, auch Gehlen 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.

21. **1853. *Boettger.*** *Beiträge. Bd. 2, 17.* Осаждение палладия из его раствора H_3P.
22. **1859. *Boettger.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 106. p. 495.* Поведение бумаги, увлажненной раствором хлорида палладия, по отношению к газам – углекислому газу, водороду, CO.

B. Иридий

1. **1803. *Descotils.*** *Annales de chimie. Tome 48, p. 153.* Коль-Дескотиль, горный инженер, который сделал сообщение о причине различной окраски солей платины на заседании комиссии математических и физических наук 26 сентября 1803 года.
2. **1803 und 1806. *Vauquelin et Fourcroy.*** *Annales de chimie 48 et 50, p. 5.* – На ту же тему. Повторение работы Дескотиля – нахождение нового, ранее не известного металла в платиновых остатках.
3. **1804. *Smithson Tennant.*** *Philosoph. Transactions p. 411, auch Gehlen's Journ. Bd. 5, p. 166, открыл иридий и осмий в платиновых остатках.* – Важная работа.
4. **1813. *Vauquelin.*** *Annales de chimie. Bd. 89, p. 150 und 225.*
5. **1828. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 13. p. 463.* Статья по иридию, определены химические свойства этого металла.
6. **1834. *Lassaigne.*** *Annales de chimie médicale. Tome 11, p. 62.* Соединения иридия с иодом.

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 de 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. « Fellenberg. Poggendorff's Annalen. Bd. 41, p. 210. Bd. 44. p. 225. Aufschliessen des Osmium-Iridiums mit Schwefelpalladium.

13. 18. Kamroth und Urlaub. Annalen der Pharmacie Liebig. Bd. 81, p. 21. Ueber ein neues Iridiumsalz, das Natriumiridiumsesquichlorür.

14. 1852. Scoblikoff. 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. Die beim Osmium angeführten Abhandlungen über das Osmium-Iridium.

7. **1834. Frick.** *Poggendorff's Annalen. Bd. 31. p. 17.* Применение оксидов иридия в качестве прекрасной черной краски для окрашивания изделий из фарфора.
8. **1837. *Bunsen.*** *Annalen der Pharmacie von Liebig. Bd. 23. p. 205.* Плавление иридия с углем на воздухе.
9. **1844. *Claus.*** *Bulletin scientifique de l'Académie des sciences à St. Pétersbourg. Tome 3, p. 38.* Работа по иридию в целом, особенно о его синем оксиде.
10. **1846. *Claus.*** *Bulletin de l'Académie des St. Pétersbourg. Tome V, p. 241.* Иридий в сравнении с рутением.
11. **1847. *Claus.*** *Bulletin de St. Pétersbourg. Tome 6, p. 273.* Поведение раствора иридия по отношению к азотнокислому серебру и солям SO_2.
12. « ***Fellenberg.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 41. p. 210. Bd. 44. p. 220.* Разложение осмистого иридия серой и углекислой щелочью.
13. « ***Karmrodt und Uhrlaub.*** *Annalen der Pharmacie. Liebig. Bd. 81, p. 21.* О новой иридиевой соли.
14. **1852. *Skoblikoff.*** *Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 10, p. 25.* Исследования некоторых новых соединений иридия. Иридиевые основания.
15. **1854. *Claus.*** *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat.* Особое сочинение – иридиевые соли, реакции, очистка металла, получение, иридевые основания.
16. **1857. *Oppler.*** *Dissertation. Göttingen.* Иодидные соединения иридия.
17. **1860. *Claus.*** *Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. 2ème série. Tome 2, p. 153.* Иридий. Сравнение с родием. Сюда же относятся работы из раздела «Осмий» по осмистому иридию.

— 40 —

D. Rhodium.

1. 1804. Wollaston. Philosophical Transactions. 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 et Stodart. Gilbert's Annalen. Bd. 66, p. 197. Schmelzversuche. 1—2% Rhodium zu Stahl, durch 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 die 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 Trennungsmittel von den andern Platinmetallen.
10. 1854. Claus. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 13, p. 94. Ueber eine ammoniakhaltige Rhodiumbase.
11. « Claus. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat. Ueber Darstellung, Reinheit, Reactionen und Salze des Rhodiums.

Г. Родий

1. **1804. *Wollaston.*** *Philosophical Transaction.* Первое упоминание и данные по основным свойствам.
2. **1813. *Vauquelin.*** *Annales de chimie. Tome 88, p. 167.* Немного о родии и палладии.
3. **1820. *Faraday und Stodart.*** *Gilbert's Annalen. Bd. 66, p. 197.* Опыты по плавлению. Добавка 1-2% родия к стали повышает ее твердость.
4. **1823. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 13, p. 437.* Статья по родию. Определение атомного веса и состава соединений.
5. **1826. *Thomson.*** *Schweigger's Annalen. Bd. 47, p. 62.* Неудачные опыты по определению атомного веса иридия и родия.
6. **1830. *Fischer.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 18, p. 257.* Фосфорнокислый оксид родия.
7. **1838. *Biewend.*** *Journal für praktische Chemie von Erdmann. Bd. 15, p. 126.* Неверное токование двойной натриевой соли.
8. **1840. *Fellenberg.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 50, p. 60.* Получение сульфида родия и из него – действием «сухого» хлора – хлоридных соединений. Применяется также для палладия и иридия.
9. **1844. *Claus.*** *Bulletin de l'Académie de St.Pétersbourg. Tome 2, p. 158.* Осаждение из рутениевого раствора известью, а также бурой. Используется как метод отделения от других платиновых металлов.
10. **1854. *Claus.*** *Bulletin de l'Académie de St.Pétersbourg. Tome 13, p. 94.* Об аммиаксодержащих родиевых основаниях.
11. « ***Claus.*** *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat.* О получении, очистке, реакциях и солях родия.

12. 1860. Claus. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg ~~2ème série.~~ Tome 2, p. 158. Rhodiumoxyde und Salze, besonders Sauerstoffsalze.

E. Osmium.

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. / . Behandeln des Platinrückstandes mit Chlor ~~in einer erhitzten Röhre~~ bei Gegenwart von Kochsalz.
5. 1844. Fremy. Comptes rendus, N° 4. 22 Janvier. Annales de chimie et de physique, Décembre 1844. p. 457. Aufschliessen des Osmium-Iridiums, osmige Säure und osmigsaure Salze.
6. « 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 Osmanosmiumsäure und deren Salze.
9. 1847. D[r] Fr. Brauell. De acidi Osmici in homines et animalia effectu, Commentatio physiologica. Casani 1849. Eine interessante Schrift über die Wirkungen der Osmiumsäure auf den Organismus.

12. **1860. *Claus.*** *Bulletin de l'Académie de St.Pétersbourg 2ème série. Tome 2, p. 158.* Оксиды родия и соли, преимущественно кислородсодержащие соли.

Е. Осмий

1. **1803 und 1804. *Fourcroy und Vanquelin.*** *Philosophical Transactions.* Об упомянутых в разделе «Иридий» работах Дескотиля и особенно Смитсона Теннанта.
2. **1817. *Laugier.*** *Schweigger's Annalen. Bd. 19, p. 70.* Получение кислоты из платиновых остатков.
3. **1828. *Berzelius.*** *Poggendorff's Annalen. Bd. 13, p. 527.* Атомный вес и соединения.
4. **1834. *Woehler.*** *Poggendorff. Bd. 31, p. 161.* Обработка хлором в нагретых трубках в присутствии поваренной соли.
5. **1844. *Fremy.*** *Comptes rendus, № 4, 22 Janvier. Annales de chimie et de physique, décembre 1844, p. 457.* Разложение осмистого иридия, осмиевой кислоты и ее солей.
6. « ***Claus.*** *Bulletin de l'Académie de St.Pétersbourg. Tome 3, p. 354.* Анализ осмия.
7. **1846. *Fritzsche.*** *Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 5, p. 186.* Методы разложения осмистого иридия.
8. **1847. *Fritzche und H. Struve.*** *Bulletin de l`Académie de St. Pétersbourg. Tome 6, p.81.* Об осман-осмиевой кислоте и ее солях.
9. **1847. *Dr. Fr. Braueell.*** *De acidi Osmici in homines et animania effectu, Commentatio physiologica. Casani 1849.* Интересное сообщение о действии осмиевой кислоты на организм.

10. 1852. Butlerow. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Vol. 10, p. 177. Oxydationsversuche mit Osmiumsäure aus Zucker, Gummi, Amylan, Indigo, Salicin, sehr reine Oxydationsphasen.

11. 18 54. Fremy. Comptes rendus. Tome 38. p. 1008. Eine neue Methode das Osmium-Iridium zu bearbeiten durch Erhitzen desselben in Porcellanröhren und Hinüberleiten von atmosphärische Luft.

12. 1845. 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. « Martius. Ueber die Doppelcyanen des Osmiums. Inauguraldissertation. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 107. p. 357—382. Göttingen.

16. « Gibbs. Sillm. Americ. Journal Vol. 29. p. 427. Osmiumverbindungen. Reaction des Ruthens.

17. 1863. Эмиль Іакоби. Монографія металла Исмія. Диссертація. С. Петербургъ. 1863. Emil Jakobi, Monographie des Osmiummetalls. Dissertation.

18. « Claus. Neue Beiträge zur Chemie der Platinmetalle von Claus (Schluss). Ueber das Osmium ~~von Jacobi~~. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. ~~1863~~. Tome 6. p. 145.

F. Ruthenium.

1. 1844. Claus. Bulletin de l'Académie de St. Pétersbourg. Tome 3, p. 311. Lettre du Dr Claus à Mr Hess

10. **1852. *Butlerow.*** *Bulletin de l`Académie de St.Pétersbourg. Vol. 10, p. 177.* Опыты с осмиевой кислотой, действие сахара, резины, индиго, салицина.
11. **1854. *Fremy.*** *Comptes rendus. Tome 38, p. 1008.* Новый метод обработки осмистого иридия нагреванием в фарфоровых трубках в воздушной атмосфере.
12. **1845. *Claus.*** *Beiträge zur Chemie der Pletinmetalle. Dorpat.* Разложение осмистого иридия. Получение кислоты. Реакции хлоридов и цианидов осмия.
13. **1858. *Genth und Gibbs.*** *Sillim-Dana American Journal. Vol 25, p. 248.* Осмиевые основания.
14. **1860. *Eichler.*** *Bulletin des naturalists de Moscou. Année 1859. Tome I, p. 132.* О некоторых аномалиях, которые проявляют соли осмия.
15. **«** ***Martius.*** *Inauguraldissertation. Annalen der Chemie und Pharmacie von Woehler und Liebig. Bd. 107, p. 357–382. Göttingen.* О двойных цианидах осмия.
16. **«** ***Gibbs.*** *Sillim Americ. Journal. Vol. 29, p. 427.* Соединения осмия. Реакции рутения.
17. **1863. *Эмиль Якоби.*** *Диссертація. С. Петрбургъ. 1863.* Монографія металла Осмія.
18. **«** ***Claus.*** *Bulletin de l`Académie de St.Pétersbourg. 1863.* Новые данные по химии платиновых металлов Клауса (заключительная часть). Об осмии Якоби.

Ж. Рутений

1. **1844. *Claus.*** *Bulletin de l`Académie de St. Pétersbourg. Tome 3, p.311.* Письмо Клауса Гессу об открытии нового металла рутения. Первое сообщение об открытии и сведения о характерных особенностях его соединений.

sur un nouveau métal Ruthenium. Erste Nachricht über die Entdeckung und Angabe der charakteristischen Merkmale seiner Verbindungen.

2. 1846. Claus. Bulletin de St. Pétersbourg. Tome 5, p. 241. Genauere Beschreibung des Rutheniums und Vergleich mit dem Iridium.

3. 1844. Claus. Химическое изслѣдованіе остатковъ Уральской Платиновой руды и новаго металла Рутенія. Казань. (Chemische Untersuchung der Rückstände des uralischen Platinerzes und neuen Metalles Ruthenium. Kasan. 1844.) Eine Brochüre, welche nicht im Buchhandel erschienen ist, aber einen vollen Demidows'schen Preis von 1000 Bancorubeln erhalten hat. In dieser Schrift sind die Arbeiten des Verfassers über Platinrückstände und Ruthen zusammengestellt.

4. 1845. Osann. Poggendorff's Annalen. Bd. 64, p. 208. Osann erklärt, dass das Ruthen von Claus nichts anders als sein 1828 entdecktes Polin ist.

5. « Claus. Poggendorff's Annalen. Bd. 64, p. 622. Zurückweisung der Behauptung von Osann.

6. « Claus. Bulletin 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. « Fremy. Comptes rendus. Tome 38. p. 1008. Darstellung des Ruthenoxydes RuO_2 in der Krystallform von Zinnstein. $Sn\,O_2$.

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 be-

2. **1846. *Claus.*** *Bulletin de l`Académie de St.Pétersbourg. Tome 5, p. 241.* Подробное описание рутения и его сопоставление с иридием.
3. **1844. *Claus.*** Химическое исслъдованіе остатковъ уральской плстиновой руды и новаго металла Рутенія. *Казань.* (Chemische Untersuchung der Rückstände des uralischen Platinerzes und neuen Metalles Ruthenium. Kazan. 1844. Брошюра, получившая Демидовскую премию в размере 1000 рублей. В этой брошюре представлены работы по получению рутения из платиновых остатков.
4. **1845. *Osann.*** *Poggendorff`s Allen. Bd. 64, p. 208.* Озанн объясняет, что рутений, открытй Клаусом, не что иное, как открытый им в 1828 году Полин.
5. « ***Claus.*** *Poggendorff`s Allen. Bd. 64, p. 622.* Критика утверждений Озанна.
6. « ***Claus.*** *Bulletin de l`Académie de St.Pétersbourg. Tome V, p. 182.* Критика работы Озанна 1828 года.
7. **1854. *Claus.*** *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat.* Получение, реакции растворов цианидных соединений.
8. « ***Fremy.*** *Comptes rendus. Tome 38, p. 1008.* Получение оксида рутения RuO_2 в виде кристаллов (кристаллическая решетка типа SnO_2).
9. **1859. *Sainte-Claire Deville et Debray.*** *Annales de chimie et de physiqye. 3ème série. Tome 56, p. 386.* – Точное определение удельного веса рутения. Анализы многих типов месторождений осмистого иридия. Это обзор, в котором обобщены работы по всем платиновым металлам, преимущественно работы Берцелиуса, Дёберейнера и Клауса.
10. **1859.** *Bulletin de l`Académie de St.Pétersbourg. 2ème série. Tome I, p. 97.* Рутениевая сверхкислота[36].
11. **1861.** *Bulletin de l`Académie de St.Pétersbourg. Tome 4, p. 453–483.* Рутениевые основания, рутениевые соли.

[36] RuO_4 – Т.Б.

zieht sich mehr oder weniger auf alle Platinmetalle wie die Arbeiten von Berzelius, Doebereiner und Claus.

10. « Claus. Bulletin 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.

Dritter Abschnitt.

Metallurgie des Platins,

oder Umwandlung der rohen Erzes in malleables brauchbares Metall.

Wer zuerst das Erz in eine Form gebracht habe, die seine Anwendung als reines Metall möglich macht, ist unbekannt; aus Wood's Mittheilungen an Brownrigg geht mit Gewissheit hervor, dass die Eingeborenen, oder die Spanier in Amerika schon sehr früh in der Kunst geschickt waren, aus dem Erze allerlei Gegenstände, als Ringe, Ketten, Tabaksdosen und andere Schmucksachen herzustellen, was voraussetzt, dass sie ein Schmelzverfahren für das Erz gekannt haben müssen: denn es ist nicht mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass die rohen Amerikaner auf den Gedanken gekommen seien, das schmiedbare Platin durch Pressen des Platinschwammes (Platinpulvers aus einem Doppelsalz aus Salmiak und Chlorplatin durch Glühen gewonnen) so darzustellen, wie es später in Europa bearbeitet wurde. Diese in Europa eingeführte Methode kam 23 Jahre nach der ersten Entdeckung des Erzes zur Anwendung, indem de l'Isle angefangen haben soll, durch Pressen, Glühen und Hämmern des Pla-

tinschwammes kleine Gegenstande von Platin anfertigen zu lassen und zwar schon im Jahre 1774. Morveau wiederholte de l'Isle's Versuche und fand jenes Verfahren besser und zweckmässiger als das seiner Methode, welches darin bestand, dass er Platinerz mit Blei zusammenschmolz, das Blei abtrieb und dann den Rest abermals mit Arsen und Knochenasche zusammenschmolz, ein Verfahren, das er in einem Briefe an Buffon sehr gelobt hatte. Achard in Berlin hat bald darauf auch durchs Schmelzen des Platins mit Arsenik kleine Gegenstände daraus angefertigt, und Rochon stellte auf diese Weise Legirungen des Platins mit Zinn und Kupfer dar, aus denen er bedeutend grosse Brennspiegel anfertigte. Besonders aber ist es Jeannetti, welcher in Paris dieses Schmelzverfahren zu einer grossen Vollkommenheit brachte und eine Platinfabrik anlegte, in der er nicht allein kleine und grosse Gefässe von Platin zu chemischen Utensilien, sondern auch sehr kunstreiche andere Gegenstände, Kaffeekannen und Leuchter, so wie Schmucksachen, eine dem Könige verehrte, höchst kunstvolle Uhrkette anfertigte. Dieses Schmelzverfahren, das bereits durch die Versuche der ersten Bearbeiter der chemischen Geschichte des Platins von Scheffer, Lewis und Markgraf, angedeutet worden war, das höchst wahrscheinlich sich aus Amerika auf irgend eine Weise nach Europa verpflanzt haben mag, hat sich hier nicht lange erhalten, sondern ist von dem oben erwähnten Pressverfahren gänzlich verdrängt worden, das im grossen Maassstabe von Bréant und Vauquelin in Anwendung gebracht wurde, nachdem sie eine grossartige Anstalt für Platinbearbeitung in Paris etablirt hatten, gegen die Jeanetty nicht concurriren konnte. Fast gleichzeitig mit Jeanetty hatte Wollaston in London eine Platinfabrik eingerichtet, welche ausgezeichnet gute und schön gearbeitete chemiche Geräthschaften aus Platin anfertigte, aber mit seinem Verfahren, wie Bréant sehr, geheim that, bis er es kurz vor seinem Tode im Jahre 1829 veröffentlichte. Unterdess in einer späteren Zeit hatte man in St. Petersburg angefangen,

das aus den Minen des Urals in reichlichster Menge gewonnene Platinerz mit Erfolg zu bearbeiten, indem der Obrist der Bergingenieure Sobolevski, ohne von Bréant's und Wollaston's Methode etwas zu wissen, auf seine Weise ein Pressverfahren in Anwendung brachte, das in den Hauptzügen mit den von den obengenannten Metallurgen befolgten Methoden übereinstimmte. Dass hier mehrere Chemiker, jeder unabhängig von dem andern, auf eine und dieselbe Methode der Bearbeitung des Platins stiessen, mag wohl darin seinen Grund haben, dass man sehr früh schon und leicht auf die Eigenschaft des Platinpulvers aufmerksam wurde, beim Reiben oder Pressen und Hämmern zusammenzubacken und metallischen Glanz anzunehmen. So hatte man denn zwei Hauptmethoden zur Umwandlung des Erzes in malleables Platin, von denen wir die Schmelzmethode mit dem Namen des geschickten Fabrikanten Jeanetty, die andere, das Pressverfahren, die von Wollaston nennen wollen.

Jeanetty, ein geschickter Pariser Gold- und Silberarbeiter, wurde von einem aus Madrid gekommenen Spanier Chabanon, welcher im Besitze von einigen geschmolzenen Platinbarren war, veranlasst, daraus allerlei Schmucksachen anzufertigen, und diese gelangen auf ausgezeichnete Weise. Der intelligente Jeanetty, welcher sich gern diesem neuen Zweige der Industrie zuzuwenden wünschte, konnte von Chabanon das Schmelzungsverfahren nicht auskundschaften und warf sich daher auf diesen Gegenstand, bis er mit grossen Opfern von Geld und Zeit endlich das Verfahren entdeckte und zu einer grossen Vollkommenheit brachte.

Die Einzelnheiten seines Verfahrens theilte der Erfinder den Mitgliedern einer Comission, aus Berthollet und Pelletier bestehend, selbst mit, welche der Akademie zu Paris über das Jeanetty'sche Verfahren zu berichten aufgefordert waren. Dieser Bericht, eine der hübschesten Abhandlungen über das Historische der Platinbearbeitung fiel sehr zu Gunsten Jeanetty's aus, und die Berichterstatter trugen auf eine Nationalbelohnung für

den Entdecker an. In diesem Berichte wird das Verfahren mit den eigenen Worten Jeanetty's, wie folgt, beschrieben: «Man muss das Platinerz mit Wasser zerreiben und schlämmen, um es von Eisen- und Schmutztheilen, die damit gemischt sind, zu befreien.

Nachdem ich diese vorläufigen Arbeiten ausgeführt habe, nehme ich 3 Mark Platinerz, 6 Mark weissen Arsenik in Pulverform und 2 Mark gereinigte Pottasche und mische das Ganze gut zusammen. Darauf thue ich einen Tiegel von 40 Mark Capacität in meinen Ofen und, wenn jener recht heiss (soll woht heissen glühend) geworden ist, schütte ich den dritten Theil des Gemenges hinein und gebe ein gutes Feuer; darauf thue ich das zweite Drittel und endlich das letzte hinzu, indem ich bei jeder Portion Sorge trage, es mit einem Platinstäbchen gut untereinander zu mischen. Hierauf gebe ich ein starkes Feuer, und nachdem ich mich überzeugt habe, dass das Ganze gut flüssig ist, nehme ich meinen Tiegel aus dem Feuer und lass ihn erkalten. Nachdem ich diesen zerschlagen habe, finde ich einen gut geschmolzenen Metallkönig, welcher aber den Magnet anzieht. Ich zerbreche ihn, schmelze ihn zum zweiten Male auf ähnliche Weise wie das erste Mal, und wenn diese zweite Schmelzung den Metallkern nicht ganz von Eisen befreit hat, schmelze ich ihn zum dritten Male, versteht sich von selbst unter Zusatz von Arsen und Pottasche; aber im Allgemeinen genügen zwei Schmelzungen. Wenn ich genöthigt bin, eine dritte vorzunehmen, so vereinige ich 2 Zaine um einen Tiegel, um Kohlen zu sparen.

Nachdem diese erste Operation gemacht worden, nehme ich einen Tiegel mit flachem Boden von einer Breite, die der geschmolzenen Platinscheibe einen Durchmesser von $3\frac{1}{2}$ Zoll anzunehmen gestattet. Ich lasse meine Tiegel rothglühen und schütte in jeden 3 Mark mit Arsen geschmolzenes Platinerz, zu welchem ich noch ein gleiches Gewicht Arsen und ungefähr 1 Mark gereinigte Pottasche hinzufüge. Hierauf gebe ich ein recht gutes Feuer, und nachdem ich mich überzeugt habe, dass alles gut ge-

schmolzen ist, nehme ich meinen Tiegel vom Feuer und stelle ihn auf eine möglichst horizontale Unterlage zum Erkalten hin, damit meine geschmolzene Scheibe überall von gleicher Dicke ausfalle. Nachdem ich den Tiegel zerschlagen habe, finde ich meinen Platinkuchen schon rein, von Gewicht an 3 Mark und 3 Unzen. Ich habe bemerkt, dass je mehr sich Arsenik mit dem Platin verbindet, desto leichter und schneller ist seine Reinigung. In diesem Zustande wird meine Scheibe in eine Muffel, welche nicht viel höher sein darf, als der Durchmesser der Scheibe, welche auf den Boden derselben gelegt wird, ein wenig geneigt gegen die Wände der Muffel; ich stelle auf diese Weise 3 Scheiben auf jede Seite. Ich gebe meinem Ofen ein starkes gleichmässiges Feuer. Damit die Muffel in allen ihren Theilen gleichmässig heiss sei, schliesse ich den Ofen in dem Momente, wo meine Zaine zu dampfen beginnen. Dieses muss bis zum Ende der Operation beobachtet werden, denn ein einziger Moment zu stark angewendeter Hitze zerstört oft alle Mühe, welche man bisher verwendet hat. Ich lasse meine Zaine 6 Stunden hindurch verdampfen, indem ich Sorge trage, ihre Plätze zu wechseln, damit sie alle denselben Grad von Hitze erhalten, und ich thue sie in gewöhnliches Oel, halte sie während desselben Zeitraums in gehöriger Hitze, damit das Oel in Rauch aufgehe; ich setze diese Operation so lange fort, bis die Zaine aufhören zu dampfen, dann vermehre ich die Hitze durch Hülfe des Oeles. Die Dämpfe des Arsens haben einen Metallglanz, welche ich nicht ohne Hülfe dieses Mittels erhalte, und ich habe ohne dasselbe das Platin nie vollkommen hämmerbar bekommen können.

Wenn diese Vorarbeiten, welche ich angezeigt habe, gut befolgt werden, so dauert die Operation nicht länger als 8 Tage. Alsdann kühle ich meine Zaine in Salpetersäure ab und koche sie mit destillirtem Wasser so lange aus, bis sie keine Säure mehr enthalten; darauf lege ich davon mehrere eines auf das andere, gebe ihnen den möglichst stärksten Grad von Hitze und schlage sie unter der Ramme, indem ich Sorge trage, das erste

starke Glühen in meinem Tiegel vorzunehmen, damit keine fremdartigen Körper in meine Zaine hineingebracht werden, welche nun schwammige Massen sind. Später erhitze ich sie in freiem Feuer und bilde ein viereckiges Stück, welches ich von allen Seiten auf allen Flächen mehr oder weniger lange Zeit hämmere, je nachdem sie von Umfange sind.

Berthollet und Pelletier, die Berichertstatter, rathen, an Stelle der arsenigen Säure zum Reinigen des Erzes Phosphorsäure und Kohle zu nehmen. Sie führen einen Versuch an, der ein sehr günstiges Resultat gegeben haben soll; allein die Phosphorsäure war damals noch zu kostspielig und die Operation noch zu sehr in ihrer Kindheit, als dass man diesen Vorschlag für die Anwendung ausführbar fand.

Beobachtet man diese Schmelzmethode vom theoretischen Standpunkte, so ergiebt sich, dass durch dieses Verfahren das Erz von Beimengungen an unedlen Metallen, wie Kupfer und Eisen, so wie auch von anderweitigen Mineralien — Chromeisenstein, Kieselerde etc. möglichst befreit wurde, nicht aber von den das Platin in dem Erze begleitenden sogenannten anderen Platinmetallen, wie Iridium, Rhodium und Palladium, während das 4te Platinmetall, das Osmium, durch das lang anhaltende Rösten des arsenikalischen Platins wohl grösstentheils durch Verflüchtigung als Osmiumsäure eliminirt wird. Auch geringe Antheile von Ruthenium mussten die damaligen Gegenstände aus Platin enthalten, weil das in den Platinkörnern eingeschmolzene Osmium-Iridium, welches bei der Pressmethode als in Säuren unlöslicher Rest als Platinrückstand zurückbleibt, beim Schmelzverfahren auch in die Platinmasse hineingeht. Welchen Einfluss eine solche Beimengung der anderen Platinmetalle auf das eigentliche Platin ausübt, ob dadurch seine Eigenschaften für die Anwendung gewinnen oder verlieren, das ist noch bis auf den heutigen Tag eine Frage, welche unentschieden dasteht. Saint Claire-Deville und Debray sind der Ansicht, dass durch eine Beimengung von 2 — 5% Iridium mit Einschluss von Rhodium,

das Platin härter, weniger angreifbar durch chemische Agentien wird, als das ganz reine Metall, ohne brüchig zu werden und beim Gebrauche leicht durch Risse und Beschädigungen anderer Art zu verderben, ja, sie haben sogar eine Legirung von 10—20% Iridium nicht nachtheilig für das Platin gefunden. Betrachten wir aber von der anderen Seite die Mühe, welche sich die Platinfabrikanten gegeben haben, besonders die, welche das Wollaston'sche Pressverfahren anwendeten, ihr Platin von allen Beimengungen, besonders aber von Iridium, frei herzustellen und von der Reinheit des Platins das Gelingen des Herstellens eines gut malleablen Metalls abhängig zu machen, so neigt sich die Waage auf die andere Seite, und in der That ist mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass bei einer Legirung von 3—5%, von Iridium und Rhodium gemeinsam, besonders, wenn wir den Platinrückstand mit in Rechnung bringen, das reine Platin nicht allein härter, sondern auch spröder und minder malleabel werde, wie das Eis selbst, das seine Eigenschaften vorzugsweise von jenen Beimengungen herleitet. Man kann freilich hier den Einwurf machen, dass eine geschmolzene Legirung von Iridium mit Platin andere Eigenschaften besitzen könne als ein gepresstes und stark geglühtes zusammengesintertes Gemisch, und daher ist diese Frage noch in der Schwebe. Längere Erfahrungen, als die ~~der~~ geschickten französischen Chemiker hatten, werden, ... macht, den Cylinder in vertikaler Lage in eine sehr kräftige Schraubenpresse zu bringen, in welcher ein Stempel auf die Kupferscheibe drückt. Nach dem Pressen wird der Stahlstöpsel und darauf der Platinkuchen aus dem Cylinder herausgenommen. Durch Glühen verjagt man das übrige Wasser nebst dem Fett und ertheilt dem Kuchen eine grössere Festigkeit. Hierauf ~~folgt~~ man ihn in einem stark ziehenden, mit guter Koaken gespeissten Windofen 20 Minuten lang einer heftigen Hitze aus, die in den letzten 5 Minuten vermindert werden muss. Hierbei muss der Kuchen mit einem seiner Enden auf einer mit Quarzsand bestreuten strengflüssigen Thonplatte liegen, welche $2\frac{1}{2}$ Zoll hoch

NB ...

sich über dem Roste befindet und ~~auf~~ welchem ein cylindrischer feuerfester Topf so gestülpt ist, dass er das Platin nirgends berührt. Man nimmt den Kuchen noch glühend aus dem Ofen, legt ihn auf die eine Basis und schlägt sogleich mit einem schweren Hammer wiederholt auf die andere. Biegt er sich hierbei seitlich, so darf man ihn durchaus nicht von dieser Seite hämmern, wodurch er zerbrochen würde, sondern man muss ihn durch wohlgerichtete Schläge auf die Enden wieder gerade zu machen suchen. Nachdem so der Kuchen hinlänglich verdichtet ist, lässt er sich wie jedes andere Metall durch Erhitzen und Hämmern in jede beliebige Form bringen. Hat sich das Platin im Feuer mit eisenhaltigen Schuppen überzogen, so überstreicht man es mit einem Gemenge von befeuchteter aus gleichen Antheilen bestehender Paste von Borax und Weinsteinsalz und glüht es im Windofen auf einer Platinmulde, welche mit einem irdenen Topfe überdeckt ist, und taucht es noch heiss in verdünnte Schwefelsäure.

Was das etwas später von Sobolevsky veröffentlichte russische Verfahren der Gewinnung des malleablen Platins aus den rohen Erzen anlangt, so kommt es in den Hauptzügen mit dem von Wollaston überein, nur ist die Methode auf eine grössere Einfachheit zurückgeführt. Sobolevsky erhitzte seinen möglichst reinen Platinsalmiak, den er dadurch von hellgelber Farbe ... diese Frage genügend entscheiden. Die Platinfabrikanten sind den Legirungen nicht zugethan.

Das Verfahren von Wollaston (Pressverfahren).

Wollaston, um eine möglichst iridiumfreie Lösung von Platin in Königswasser zu erhalten, wendete dieses nicht im concentrirten, sondern etwas verdünnten Zustande an. Man wäscht den daraus durch Salmiak gewonnenen Niederschlag, den Platinsalmiak, der eine hellgelbe Farbe haben muss, mit Wasser gut aus und presst noch zuletzt den Rest des Waschwassers aus. Nach dem Trocknen erhitzt man ihn vorsichtig und gelinde in einem

Graphittiegel, bis aller Salmiak verflüchtigt ist und ein graues lockeres, glanzloses Platinpulver — der Platinsalmiak — zurückgeblieben ist. Dieses zerreibt man, wenn einige Stücke zusammenhaften, mit den Händen auf die sanfteste Weise und beutelt das Pulver durch Leinewand, die gröberen Antheile zerreibt man hierauf vorsichtig mit geringem Drucke in einem hölzernen Mörser mit hölzernem Pistille und beutelt abermals. Das feinste Pulver wird alsdann noch mit Wasser von den gröberen Antheilen abgeschlämmt und zuletzt mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei angerührt in einen Cylinder von Messing gethan und hier stark gepresst. Dieser ist $6\frac{1}{2}$ Zoll hoch, hat oben 1,12 Zoll im Durchmesser, unten 1,23 Zoll; sein unteres Ende ist durch einen Stahlstöpsel, welcher $1\frac{1}{4}$ Zoll hineingeht und mit Fliesspapier umwickelt ist, wodurch das Ablaufen des Wassers begünstigt wird, genau verschlossen. Man streicht das Innere des Cylinders mit Speck aus, stellt denselben in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, füllt ihn selbst mit Wasser und hierauf völlig mit dem Platinbrei. So entstehen keine Höhlungen und Ungleichheiten. Man legt auf den Platinbrei zuerst eine Scheibe Fliesspapier, dann eine Scheibe Wollenzeug und presst dann mittelst eines hölzernen Cylinders mit der Hand so viel Wasser aus dem Platinbrei heraus, als bei dieser Manipulation möglich ist. Hierauf legt man noch eine Kupferscheibe auf, welche es möglich zu erhalten glaubt, dass er aus einer stark sauren Lösung des Platins mit Chlorammoniumlösung fällt, nicht in Graphit-, sondern Platintiegeln, siebt den Platinschwamm durch ein feines Sieb, füllt das trockene Pulver in einen gut polirten gusseisernen Cylinder, presst es mit einem genau passenden Stahlstempel unter einer starken Schraubenpresse zusammen, drückt dann die Platinscheibe aus der Form und glüht sie $1\frac{1}{2}$ Tage lang in einem Porzellanofen und erhält dabei schmiedbares Platin. Die gepressten Scheiben nehmen dabei $\frac{1}{11}$ $\frac{1}{8}$ an Höhe und um $\frac{3}{16}$ im Durchmesser ab. Dieses Verfahren ist später noch 1836 auf die Weise zum Theil abgeändert worden, dass man zur Erzielung eines

möglichst reinen Platinsalmiaks die Doebereiner'sche Methode zur Anwendung brachte, indem man die Platinerzlösung im Dunkeln mit Kalkmilch und Kalkwasser behandelte, um Eisen, Kupfer und die übrigen Platinmetalle, vorzugsweise Iridium und Rhodium, zu fällen, und um späterhin das nicht gefällte Platin durch Salmiak als reines Platinsalmiak niederzuschlagen.

Das auf diese Weise gewonnene Platin und die daraus dargestellten Gerähtsschaften zum chemischen Gebrauche, besonders solche, welche einen häufigen Wechsel von sehr hohen Temperaturen auszuhalten hatten, zeigten sich nicht immer von gleicher und gewünschter Beschaffenheit. So viel mir bekannt ist, waren die Gerähtschaften von Wollaston's Anstalt die vorzüglichsten, dann folgten die der Pariser Fabriken Bréant und Vauquelin und endlich die der Münze von St. Petersburg, welche beim häufigen Gebrauche nicht selten kleine immer grösser werdende pockenartige Hervorragungen in Bläschenform erhielten, die die Veranlassung zum Sprödewerden dieser Stellen und zur gänzlichen Unbrauchbarkeit der Geräthsschaften wurden. Es sei hier beiläufig bemerkt, dass diese schlechte Beschaffenheit des Platins, dieses Blasenbilden, sich auf eine Weise kundthut, die unwillkührlich auf den Gedanken führen musste, das sich im Inneren der Platinmasse ein gasförmiger Körper entwickelt haben müsse. Diese eigenthümliche Beschaffenheit der Platingeräthschaften blieb bisher unerklärt, sie hat sich auch manchmal bei den französischen Geräthschaften kund gethan, und die Fabrikanten rathen hin und her, wissen aber keineswegs, wovon diese Erscheinung abhängig ist.

Um einiges Licht über diesen noch nicht aufgeklärten Gegen stand zu gewinnen, wollen wir etwas näher in die Details der Verfahrungsarten, schmiedbares Platin herzustellen, eingehen.

Zuförderst über das Auflösen des Erzes. Es löst sich nur sehr träge in Königswasser auf, und die Angaben über die nöthige

Quantität von Säure sind ungemein verschieden, was, wie selbstverständlich, von der Stärke derselben und von dem mehr oder minder zerkleinerten Zustande des Erzes abhängig ist. Zur Auflösung eines gewöhnlichen Erzes von nicht zu grober Beschaffenheit sind ungefähr auf einen Theil Erz 8 bis 10 Theile mittelstarker Säure nöthig. Sobolevsky giebt 10—15 Theile an. Für ganz feines pulverförmiges Erz, wie es durch Zusammenschmelzen mit Zink und Behandeln der Legirung mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen wird, braucht man 4 bis 5 Theile einer Säure von derselben Stärke, und die Lösung erfolgt in verhältnissmässig viel kürzerer Zeit; bei Anwendung eines starken Atmosphärendruckes nach Dullo wird man noch weniger brauchen. Man hat zur Auflösung des Erzes in St. Petersburg anfangs Retorten mit Vorlagen, dann offene grosse Porzellanschalen und endlich Porzellankruken mit engem Halse und Deckeln von Porzellan in Anwendung gebracht und diese auf einem Sandbade, das in einem Glasschranke mit gutem Abzuge sich befand, erhitzt. Aber es ist besser, diese Auflösung in grösseren Thongefässen zu bewerkstelligen, welche tief in ein Dampfbad eintauchen und welche mit festschliessenden Deckeln versehen sind, die oberhalb eine Oeffnung haben zum Hineinkitten von Glasröhren, welche die Säurendämpfe nach Belieben irgend wo hinleiten, oder welche nach Dullo mit ihrem langen nach unten gerichteten Schenkel 3 Fuss tief in eine mit Wasser gefüllte Vorlage tauchen. Wenn die Säure nichts mehr von dem Erze zu lösen vermag, wird die Lösung von dem Nichtgelösten abgegossen, mit Wasser verdünnt und in grosse Zuckergläser oder Thontöpfe zum Abklären hingestellt, worauf die Präcipitation der geklärten Lösung mit einer Lösung von Salmiak beginnt. Alle Platinfabrikanten und Chemiker sind darüber einig, dass das gefällte Platin möglichst rein, besonders frei von Iridium niedergeschlagen werde, was man daran erkennt, dass der Niederschlag eine sehr reine, hellgelbe, nicht mennigrothe oder schmutzige ziegelrothe Farbe habe, welche letztere einen ansehnlichen Gehalt an Iri-

dium anzeigt. Wollaston suchte reinen Platinsalmiak dadurch zu erzielen, dass er die Lösung des Platinerzes mit sehr verdünnter Säure bewerkstelligte, wobei weniger Iridium in die Lösung hineingehen soll. Bei seinen Arbeiten mag jedoch der Umstand von Einfluss gewesen sein, dass das amerikanische Erz manchmal arm an Iridium, reicher an Rhodium ist, einer Beimengung, welche nicht wie die des Iridiums nachtheilig auf das zu erzielende Produkt einwirkt. Es bildet nämlich das Iridium mit dem Salmiak ein dem Platinsalze ganz gleich zusammengesetztes, in Wasser schwer lösliches, isomorphes Doppelsalz, das mit in die Zusammensetzung des Platinsalzes eingeht, während das Rhodium mit dem Salmiak ein höchst leicht lösliches Doppelsalz von ganz verschiedener Zusammensetzung und heteromorpher Form dem Platinsalmiak gegenüber bildet und nicht mit diesem niederfällt, sondern in Lösung bleibt. Die Lösung des Platinerzes vom Ural aber ist stets reich an Iridium und giebt mit Salmiak stets rothe, iridiumhaltige Niederschläge. Sobolewsky glaubte diesem Uebelstande begegnen zu können, wenn er die Fällung des Platins aus sehr saurer Lösung bewerkstelligte, voraussetzend, dass die freie Säure das Iridiumsalz in Auflösung zurückhalte. Diese Ausstellung ist durchaus irrthümlich, im Gegentheile kann die freie Säure unter Umständen das Fällen des Iridiumsalzes begünstigen. Die Fabrikanten helfen sich, der eine auf diese der andere auf die andere Weise, ohne auf gründlicher, wissenschaftlicher Basis sich zu bewegen. So soll man einen reinen Platinsalmiak erhalten, wenn man zur iridiumhaltigen Platinlösung nur nach und nach die Salmiaklösung hinzufügt und keinen Ueberschuss derselben anwendet.

Hier hilft nur ein Mittel und zwar die Umwandlung des Iridiumchlorides $IrCl_2$, wie es sich in der Platinlösung befindet, in das Sesquichlorür, Ir_2Cl_3, das wie das Rhodiumsalz mit Salmiak eine leicht lösliche Verbindung bildet, welche nicht mit dem Platinsalmiak niederfällt, wenn dieses gefällt wird. Es ist nicht leichter als diese Umwandlung und zwar:

Erstens. Durch den Einfluss der Alkalien und alkalischen Erden, wobei dem Iridiumsalze Chlor entzogen wird, ohne dass sich Iridiumoxyd ausscheidet.

Daher wurde die Methode von Doebereiner, die Behandlung der Platinlösung mit Kalkmilch und Kalkwasser, von den russischen Platinproducenten gern in Anwendung gebracht, weil auf diese Weise stets ein reiner gelber Platinsalmiak gewonnen wurde. Aber dieses Factum war weniger abhängig von der Fällung des Iridiums durch den Kalk, wie Doebereiner es glaubte, als vielmehr von der Umwandlung des Iridiumchlorides in Iridiumsesquichlorür durch den Kalk, denn das meiste Iridium bleibt dabei in Lösung.

Man kann an Stelle des Kalkes mit grösserem Vortheile kohlensaures Natron anwenden, indem man zugleich etwas Kochsalz hinzufügt. Man hat den Vortheil, die Operation ohne Nachtheil bei Tage vornehmen zu können. Es fällt dabei alles Eisen und Kupfer aus der Lösung mit beiden Oxyden aber auch ein geringer Antheil von den Platinmetallen; von diesen bleibt aber das Meiste unversetzt in Lösung, nur das Iridium geht aus dem Zustande des Chlorides in den des Sesquichlorürs über, und nun giebt die Lösung mit Salmiak gefällt, reinen gelben Platinsalmiak. Diese Methode ist bisher nicht zur Anwendung gekommen.

Zweitens. Geht diese Umwandlung ebenfalls durch Licht und Wärme vor sich.

Dampft man die Platinlösung in Porcellanschalen bis zur Trockene ein und erhitzt das Salz in dünnen Schichten etwas auf dem Sandbade, so geht das Iridiumchlorid sehr leicht in Sesquichlorür über. Löst man nun in Wasser und fällt mit Salmiak, so fällt der Niederschlag rein aus, besonders aber schön hellgelb, wenn die Lösung einige Zeit an der Sonne gestanden hatte. Diese Methode welche, im Kleinen ganz vortrefflich glückt, soll im Grossen nicht gut anwendbar sein, weil beim Erhitzen des Platinchlorids in dickeren Schichten auch das Platinchlorid zu unlöslichem Chlorür reducirt wird.

Drittens. Wenn man zur Platinlösung etwas schweflige Säure hinzufügt, erwärmt und dann mit Salmiak fällt, erhält man auch reinen Platinsalmiak — weil die Säure vorzugsweise das Iridiumsalz reducirt.

Viertens. Wenn man zur Platinlösung etwas mit Schwefelhydrogen gesättigtes Wasser hinzufügt und erhitzt, so ist der Erfolg noch sicherer und rascher als bei Anwendung schwefliger Säure.

Fünftens. Man setze etwas salpetrigsaures Natron zur Lösung, erhitze und fälle darauf mit Salmiak.

Von allen diesen Methoden ist noch keine bei Bearbeitung des Platins im Grossen in Anwendung gebracht worden. Es eignet sich aber besonders die 4te zu diesem Zwecke.

Es gehört ferner zum Gelingen eines guten schmiedbaren Platins als nothwendige Bedingung das gute Auswaschen des reinen Platinsalmiaks, was besonders leicht in grossen Decantirtöpfen, welche eine Reihe über einander befindlicher verschliessbarer Spuntlöcher haben, durch Abwaschen und Decantiren geschehen kann.

Von grossem Gewichte für die Platinproduction ist der Umstand, dass die Lösungen der rohen Platinerze ausser Iridium und anderen Beimengungen, als höchst störend und nachtheilig eine ansehnliche Menge Kieselerde aufgelöst enthalten, von welcher ein namhafter Antheil während der Fällung mit Salmiak mit dem Platinsalz gemeinsam niederfällt. Diese Kieselerde bleibt im Platinschwamm und kann sich später beim Erhitzen der Platintiegel mit dem Platin wenig vereinen, legiren und es dadurch spröder und zum Gebrauch untauglich machen. Diese Kieselerde macht den Platinfabrikanten viel zu schaffen, und von ihr hängt nicht selten das Misslingen der ganzen Operation ab. Diese Kieselerde stammt aus den das Platinerz begleitenden Silicaten her, welche, wenn gleich in geringer Menge, darin vorhanden sind. Es ist daher von grosser Wichtigkeit, das aufzulösende Platinerz vor der Anwendung zur Lösung möglichst von

dieser gefährlichen Beimengung, welche keinesweges ganz unlöslich in Säuren ist, möglichst zu befreien. Das kann entweder durch ein Schlämmverfahren, oder durch eine Ventilation geschehen, indem man nach Proust ~~der auch~~ auf einem flachen mit einem erhabenen Rande versehenen Tische das Erz zu einer dünnen Schicht ausbreitet und über diese einen starken Luftstrom, aus einem Blasebalge oder besser durch ein Flügelventilator hervorgebracht, streichen lässt, wobei die leichteren Silicatkörner entfernt werden können. Möglicher Weise könnte die Beimengung von Kieselerde in dem Platinschwamm und in dem schmiedbaren Platin der Grund der Blasenbildung in den schlechteren Platingeräthschaften sein, denn man könnte sich denken, da diese Blasenbildung höchst wahrscheinlich von der Wirkung eines Gases abhängig ist, dass beim öfteren Erhitzen solcher Platintiegel ein Theil des Platins sich mit dem Silicium der Kieselerde zu einer festen spröden Legirung vereinige, während der Sauerstoff frei werde und die Blasenbildung veranlasse. Aber ich lege durchaus gar keinen Werth auf diese Hypothese, sondern ich schliesse mich einer anderen von Pleischl [1]) ausgesprochenen an, welcher mit mehr Wahrscheinlichkeit vermuthet, dass die Blasenbildung eine Folge einer fehlerhaften Behandlung des Platinschwammes beim Pressen und Aushämmern sei, dass bei diesen Operationen nicht alle an den Platinpartikeln stark adhärirende Luft ausgepresst worden, dass diese darin zurückgeblieben, den Grund der Blasenbildung in sich trage, da sie sich beim öfteren und wiederholten starken Glühen ausdehne und den Zusammenhang der Platintheilchen aufhebe. Mit dieser Anschauungsweise im Zusammenhange steht der Umstand, dass die Platingefässe von Wollaston von vorzüglicher Qualität waren, weil er bei Behandlung des Platinschwammes mit grosser Umsicht zu Werke ging und mehr Sorgfalt als alle seine Zeitgenos-

1) Pleischl. Poggendorff. Bd. 63, p. 111—115. 1844. Ueber die Blasenbildung im schmiedbaren Platin.

sen und Nachfolger dabei verwendete. Besonders ist das genau beschriebene Benetzen des Platinpulvers mit Wasser, das keinen Nachahmer gefunden hat, nicht aus dem Auge zu verlieren, weil durch die Adhäsion des Wassers zum Platin die der Luft vermindert wird.

Zu dieser Pressmethode des Platinschwammes hat Jacquelin (Annales de chimie et de physique. Tome 74, p. 213) eine Verbesserung mitgetheilt, die darin besteht, dass man die Lösung von 100 Theilen Platinerz in der gehörigen Menge Königswasser durch eine Lösung von 25 Theilen Chlorkalium und 36 Theilen Salmiak fällen soll. Den gut ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag trägt man nach und nach, je nach erfolgter vollständiger Reduction in ~~nimmt~~ glühenden Platintiegel, glüht, nachdem alles hineingeworfen worden, 20 Minuten lang stärker, wäscht die schwammige Masse erst mit salzsäure haltigem Wasser (um etwas Eisenoxyd zu entfernen), dann mit reinem, kochenden Wasser bis alles Chlorkalium entfernt ist, erhitzt das aus seinen weichen, leicht zusammen schweissbaren Blättchen bestehende Platin bis zum Rothglühen, bringt es noch glühend in einen erhitzten polirten gusseisernen Cylinder, der unten auf einem, als Unterlage dienenden Holzblatt befestigt ist, setzt einen gut passenden polirten Cylinder darauf, ertheilt diesem erst schwache, hierauf mittelst einer Ramme heftige Schläge, nimmt den Kuchen heraus, glüht ihn und presst ihn wieder im Cylinder. Jacquelin glaubt dass der auf diese Weise gewonnene Platinschwamm in seinen einzelnen Theilen eine stärkere Adhäsion zeige als das aus reinem Platinsalmiak dargestellte Platinpulver.

Hat man das Platin durch Hämmer und Rammen im glühenden Zustande zu einer Barre, zu Platten oder zu einer Scheibe ausgeschmiedet, so lässt sich ein so zubereitetes Platinstück, wie Silber, Kupfer und ähnliche Metalle durch Ausschlagen und Hämmern in alle möglichen Formen bringen, eine Kunst, welche von Metallarbeitern, namentlich Gold und Silberarbeitern mit

Gehäck ausgeführt werden kann. Aber dem Chemiker und Mineralogen interessirt der von Abich in Vorschlag gebrachte Stahlmörser (Poggendorff's Annalen Bd. 23, p. 309) mit dessen Hilfe man sich selbst kleine Platintiegelchen darstellen kann. Man füllt denselben entweder mit trockenem oder feuchtem Platinpulver, treibt dann den Stengel mittelst einer Presse, oder in Ermanglung dieser durch Hülfe einiger starker Hammerschläge in die Form hinein, hierauf entfernt man die Unterlage des einen Endes, drückt den Platin-Cylinder aus der Form, glüht ihn in einem Tiegel anfangs schwächer, dann sehr stark im Essenfeuer und schlägt ihn noch heiss auf dem Amboss zusammen. ~~Figur wird denn Stahlmörser und seinen Gebrauch anschaulich machen a) ist die Unterlage von Eisen, die~~

Auf diese Weise hat sich das Pressverfahren bei der Platinindustrie ein halbes Jahrhundert hindurch bis auf die neueste Zeit erhalten, bis 1859 durch die mühevollen Arbeiten von Sainte-Claire-Deville und Debray ein neues Verfahren in Vorschlag gebracht wurde, das einen bedeutenden Umschwung in der Metallurgie und Industrie des Platins hervorzurufen geeignet ist, und das gewissermassen wieder zu dem ursprünglichen Verfahren, zu der Schmelzmethode von Jeanetty zurückgekehrt ist, aber dabei die Anwendung des Arsens ausschliesst. Die französischen Chemiker sind auch die glückliche Idee gekommen mittelst eines Knallgebläses von grösster Dimension und gefahrloser Construction eine so starke Hitze in einem Raume von nicht zu grosser Ausdehnung hervorzubringen, dass unsere schwerschmelzbaren Tiegel aus Thonmasse, das Eisen und andere Gegenstände sehr leicht schmelzen. In einem solchen Raume schmilzt das metallische Platin mit ziemlicher Leichtigkeit und dieses Schmelzen bewerkstelligt man in einem Tiegel von geglühtem Kalke, welcher alle bisher hervorgebrachte Hitzegrade ohne zu schmelzen auszuhalten vermag. Es wird später dieses Schmelzverfahren genauer beschrieben werden, hier wollen wir nur seine Vortheile für die ~~ko~~chemische Anwendung, für die Platinindustrie

näher ins Auge fassen und uns dabei den Angaben der Entdecker, die die höchsten Autoritäten in diesen Theile der Geschichte des Platins sind, bedienen. Diese Methode eignet sich besonders zur Wiederherstellung unbrauchbar gewordenen Platins in Barren oder Scheibenform um daraus Gegenstände aller Art durchs Schmieden darzustellen. Man gewinnt dabei, der älteren Methode gegenüber, an Zeit und Ausgaben, denn die ältere Methode bestand in einem wieder Auflösen der zerkleinerten unbrauchbar gewordenen Gegenstände aus Platin in des 6 bis 8 fache ihres Gewichtes an Königswasser, darstellung des Platinsalmiaks, Glühen desselben und Pressen des dadurch erhaltenen Platinschwammes, kurz in der gewöhnlichen Wollaston'schen Methode der Behandlung der Erze selbst, ein sehr kostspieliges Verfahren, dass den an und für sich schon hohen Preis des Platins um Vieles erhöht. Die Verfasser geben in ihrer Abhandlung eine Berechnung, welche zu dem sehr günstigen Resultate führt, dass nach ~~diesem~~ Schmelzverfahren die Auslagen für das Schmelzen eines Kilogrammes Platin sich nicht höher als 0,4 Franks belaufen, die Arbeit und die Anlage des Capitals für Einrichtung nicht mit einbegriffen, nemlich ~~um~~ die Auslagen für Brennmaterial und Gas [1]). Diese Berechnung mag vielleicht für einen grossen Betrieb, wo er bis jetzt nicht existirt, seine Richtigkeit haben. In der Praxis für kleinere Fabriken hat er sich die Kosten um das 5 fache höher herausgestellt, dann Herr Hereus in Hanau bei Frankfurt berechnet seine Auslagen für jedes Pfund geschmolzenen Platins auf einen Gulden, was immer noch ein sehr

1) Die Berechnung basirt auf folgende Facten 100 Kilogrammes Braunstein zur Darstellung des Sauerstoffs, kosten in Paris 20 Francs, das Rest des Braunsteins nach Gewinnung des Sauerstoffs kann an die Glasfabrikanten für 10 Franc verkauft werden, so dass die Auslage für MnO_2, für die beste Sorte, nur 16 Franc zu stehen kommt. Diese 100 Kilogr. MnO_2 geben 6 Kubikmeter Gas an Gewicht 8.6 Kilogr. Es kostet also jeder Kubikmeter Sauerstoffgas höchstens 3 Francs. Berechnet man das Brennmaterial und das nöthige Leuchtgas hinzu, so kostet ein Kubikmeter Sauerstoff höchstens 4 Frank. Aber so viel Sauerstoff kann 10 Kilogr. Platin schmelzen, denn jeder Kilogr. Metall erfordert manchmal nur 60 Litres Gas. 100 Kilogr. Braunstein geben 6000 Litres Gas.

günstiges Verhältniss für das Schmelzverfahren, den Wollaston'schen Methode gegenüber ist. Die Vortheile, welche die Schmelzmethode ferner darbietet, ist der Gewinn an Zeit, was ebenfalls Geld ist, dann die besondere Reinheit, in der das Platin aus dieser Schmelze hervorgeht. Alle übrigen möglichen Verunreinigungen des Platins, mit Ausnahme des Iridiums und Rhodiums, werden dabei verflüchtigt, wie Palladium, Osmium, selbst Silber und Gold, oder aber von dem Kalktiegel aufgenommen, wie Eisen, Kupfer und die so sehr schädliche Kieselerde, und endlich soll nach den Versuchen von Deville und Debray ein bedeutender Zusatz von Iridium bei diesem Schmelzverfahren des Platin an seiner ~~Quantität~~ Ductilität und Brauchbarkeit um nichts schlechter, im Gegentheil besser machen. Schon früher habe ich mich darüber ausgesprochen, dass dieses Factum zur Bestätigung eine längere Erfahrung bedarf. Nachdem die Verfasser ihr Schmelzverfahren veröffentlicht hatten, warfen sich die Platinfabrikanten auf das Ausbeuten dieser Methode, die gegenwärtig von Desmoutis und Kennessen in Paris, von Matthey in London und von Dr Hareus in Hanau einen sehr geschickten und Kenntnissreichen Apotheker angewendet wird. Bei der hier folgenden, mehr detaillirten Beschreibung dieser Methode werde ich das mittheilen, was ich durch eigene Anschauung bei ~~einem~~ dem Deutschen Chemiker Haereus in seiner kleinen Werkstatt gesehen habe, ohne das zu reproduciren, was darüber in den Annales de chimie et de physique 3ème série Tome 56 mitgetheilt und durch Zeichnungen erläutert worden ist. Diese Zeichnungen sind in andere Werke übergegangen, wie z. B. in eine Deutsche Uebersetzung der Arbeit von Deville von Debray von Schmidt ~~in~~ , welcher sie in Form einer besonderen Schrift (Monographie) herausgeben hat, dann in ~~illustrate~~ Musprratt's Encyclopädie der angewadten Chemie. Ich verweise hier bei meiner Beschreibung auf diese Zeichnungen hin, will aber für meinen Theil an Stelle dieser hier andere haben, dem Laboratorio des Collegen Haereus entnommen, durch welchen eben so gut als

durch jene die Beschreibung der Methode versinnlicht werden kann.

Die Requisite dieser Methode lassen sich in folgende Abtheilungen bringen.

1) *Darstellung des Sauerstoffgases.* Sie geschieht entweder aus Manganhyperoxyd oder aus Chlorsaurem Kali. Hareus wendet das erstere an und erhitzt sein Hyperoxyd in einer Retorte *A* aus Gusseisen mit sehr starken Wänden von der Form eines halben geschlossenen Cylinders, dessen eines Ende durch eine feste Wand verschlossen ist, das andere offene, vordere Ende hat eine ringförmige Hervorragung an, welche ein gusseiserner Vorstoss *B* von ganz gleicher Form, wie die Retorte nur kürzer als diese und an beiden Enden offen, ebenfalls in einem Ende mit einer ringförmigen Erhabenheit versehen um mit dieser an die der Retorte geschraubt werden zu können. Dieser Vorstoss hat noch ausserdem eine knieförmig gebogene gusseiserne Gasleitungsröhre *C*.

Diese Retorte muss 43 Pfund Manganhyperoxyd aufnehmen können, und sich in einen Ofen aufgestellt befinden, dass das Feuer der Esse die Retorte 6 mal umspült, also dass ~~dass~~ diese von 6 Zügen umgeben ist. Ihr vorderes offenes Ende, durch den Vorstoss gebildet wird, dient zum Hineinschütten und herausnehmen des Braunsteins. Dieses Ende wird durch eine eingekittete Platte während des Glühens des Manganhyperoxydes verschlossen.

Fig. , stellt den Ofen mit angelegter Retorte dar. *E* ist der Heitzraum. *T* der Aschenherd.

Deville bei seinem Verfahren wendet einen Flammenofen an in welchem grade 5 oder 6 mit Menganhyperoxyd gefüllte aus Schmiedeisen angefertigte Quicksilberflaschen Platz haben, deren Ausgangsröhren in eine gemeinsame cylindrische Vorlege münden von wo aus das Gas in das Waschreservoir und zuletzt in die Gasometer gelangt. Hareus lässt sein Gas ebenfalls durch einen mit Aetzkalilösung angefüllten Waschapparat und von hier in den Gasometer streichen der gerade 43 Kubikfuss Gas aufzunehmen vermag, da jedes Pfund guten Menganhyperoxydes ungefähr einen Kubikfuss Sauerstoff liefert.

Folgende Figur 4 stellt das Gasometer dar, welches die gewöhnliche Form, oben und unten Ausgangsröhren mit guten Krähnen und an der Seite das lange Glasrohr hat, das zum Ablesen des Wasserniveaus und des Gasvolumens bestimmt ist. Von diesem Gasometer aus kann das Sauerstoffgas durch vulkanisirte Kautschukröhren in das Löthrohr geleitet werden. Das Gas muss sich unter einem Druck von 4—6 Centimetern Quecksilber befinden, was an dem am Gasometer angebrachten Manometer abgelesen werden kann. In 6—10 Stunden ist das Gasometer gefüllt, und das Manganhyperoxyd hat seinen disponibeln Sauerstoff vollständig verloren.

2) *Anfertigung des kleinen Ofens zum Schmelzen des Platins.* Dieser Ofen wird aus gebranntem Kalk, Muschelkalk angefertigt, indem man möglichst grosse Stücke dazu nimmt und mit ihn Säge und Meissel bearbeitet. Je nach der Menge des zu schmelzenden Platins richtet sich die Grösse des anzufertigenden Ofens, aber es ist vortheilhaft ihn für den gewöhnlichen Bedarf nicht gross zu machen, nicht grösser als 1 Centimeter im Durchmesser, worin leicht 2—4 Kilogramm Platin geschmolzen werden können. Man giebt ihm entweder eine runde, oder eine viereckige Form, seine Höhe darf nicht mehr als Centimeter betragen und die flache halbkugelförmige Aushöhlung, der Schmelzraum des Platins, darf keine grössere Tiefe als 4 Centimeter haben. Der Ofen muss an einer Seite eine Rinne zum Ausgiessen des geschmolzenen Platins haben. Diese Rinne, welche mit der des Deckels correspondirt, bildet eine Oeffnung, durch die das zu schmelzende Platin in den Schmelzraum hineingebracht und das Schmelzen des Metalls von aussen beobachtet werden kann. Der Deckel des Ofens hat dieselbe Form wie der Ofen selbst, ist nur etwas weniger hoch, hat eine ganz ähnliche Höhlung und Rinne, wie dieser, so dass er, wenn er aufgelegt ist, die Wölbung des Ofens bildet und dem ganzen Schmelzraum die Form einer gedrückten kugelförmigen Höhlung giebt, die an einer Seite eine Ausgangsöffung, nämlich die beiden correspondirenden Rinnen von Deckel

und Ofen hat. Im oberen Theile des Deckels aber befindet sich eine zweite runde Oeffnung, in die die Röhre des Knallgebläses genau hineinpasst. Damit Ofen und Deckel bei der anzuwendenden starken Hitze, in welcher sie oft Risse bekommen und platzen, zusammenhalten ~~werden~~, müssen sie entweder mit Draht umwunden werden, oder bekommen festschliessende Gürtel von dünnen Eisenbändern, welche durch Schrauben oder Klammern stark angezogen werden müssen. Folgende Zeichnung wird eine Vorstellung von einem solchen Ofen geben. *A* stellt den ganzen Ofen dar, *B* seine untere Hälfte und *C* den Deckel, endlich, *E* das eiserne Statif, auf welchem der Ofen zu stehen kommt~~, dar~~. Die Einrichtung dieses letzteren lässt sich ohne Beschreibung verstehen; sie hat zum Zweck, dem Ofen während der Schmelzoperation mehr Stabilität zu geben, vorzugsweise ihn aber beim Ausgiessen des geschmolzenen Platins mit Zangen gehörig handhaben zu können.

3) *Das Löthrohr* selbst ist von ganz einfacher Construction; eine Hauptröhre *A A* von Messing von ungefähr Centimeter Länge und Cent. Durchmesser; sein unteres Ende hat einen aus Platin angefertigten Ansatz *B* von gleichem Durchmesser; das obere Ende geht in eine Schraube *a a* aus, auf der eine Schraubenmutter passt, welche das innere, dünnere Messingrohr *b b*, das den Sauerstoff zuführt, an das äussere auf die Weise luftdicht befestigt, dass es höher oder tiefer eingestellt werden

kann; auch dieses Sauerstoffrohr hat einen Ansatz von Platin, dessen Oeffnung einen Durchmesser von nur 2 Millimeter haben darf. Das Hauptrohr hat seitlich eine messingene Zugangsröhre *CC*, welche mit einem guten Hahn versehen ist, eben so wie die dünnere Röhre, welche den Sauerstoff zuführt. Beide Röhren stehen mit langen vulkanisirten Kautschukröhren in Verbindung, von denen die mit der dünnen Röhre verbundene den Sauerstoff aus dem Gasometer in das Löthrohr führt, die andere Leuchtgas oder Wasserstoffgas aus anderen Reservoiren. Letztere Gase umspülen im Löthrohr den inneren Sauerstoffstrahl, in Form einer cylindrischen Gashülle, in welcher die Mischung beider Gase zu Knallgas erfolgt. Folgende Zeichnung wird das Gesagte veranschaulichen.

4) *Die Form für das auszugiessende geschmolzene Metall.* Die französischen Chemiker bedienten sich dazu als Material entweder des Gusseisens, Kalks, oder der Kohle aus den Gasretorten. Die Fabrikanten lassen nicht selten das geschmolzene Platin, ohne es auszugiessen, in dem Kalkofen erkalten und hämmern dann den ~~nochmals~~ glühenden Metallkuchen mit einer Ramme. Herr Hare us hat für die gewöhnlicheren Fälle eine aus Schmiedeeisenstücken zusammengestellte Form, welche bei ihrer Einfachheit sehr zweckmässig zu sein scheint. Sie besteht aus 3 gleichgrossen starken aus Schmiedeeisen angefertigten vierkantigen Platten von der Form dünner Backsteine. Eine derselben dient als Unterlage, als Boden der Form; sie wird mit einem ziemlich star-

ken Platinblech bedeckt und auf diesem kommen die beiden andern Platten auf ihrer hohen Kante neben einander zu stehen, so dass man 3 Wände der Form hat, den Boden und die beiden längeren Seitenwände; die kürzeren Seitenwände werden durch 2 mehr oder weniger breite Eisenstücke gebildet, je nach dem man die Form enger oder breiter bedarf. Das Ganze wird durch 2 Klammern in einer festen Stellung erhalten, so wie der Boden an die Seitenwände durch die Befestigung der Klammern an einem Statif bewerkstelligt. Die folgende Zeichnung wird das Gesagte deutlicher machen.

~~4) Muss das Platin~~ der unbrauchbar gewordenen Gegenstände einer vorbereitenden Reinigung durch Auskochen mit schwachen Säuren, das übrigens nicht immer nöthig ist, aber stets einer Zerkleinerung unterworfen werden, indem man sie zu kleinen Stücken zerschneidet, oder, wenn sie dick sind, dünn hämmert, damit sie in die vordere Oeffnung des Kalkofens hineingebracht werden können.

Das Verfahren beim Schmelzen selbst ist nun folgendes. Nachdem der Ofen hergerichtet worden und in seiner festen Stellung ist, nachdem das Löthrohr in Verbindung mit den Gasometern durch die Kautschukröhren gebracht worden, wird das Platinrohr desselben in die obere Oeffnung des Kalkofens gesteckt, der Hahn des Leuchtgasröhre geöffnet und der in den Ofen geleitete Strom des Gases entzündet; dann öffnet man den Hahn des Sauerstoffrohrs nach und nach und regulirt theils durch diesen Hahn, theils durch die Schraubenmutter den Sauerstoff-

zustrom, wie die Stellung der Platinspitze dieses Rohrs zu der des Leuchtgasrohres, bis man den gehörigen Punkt getroffen hat, bei dem sich die stärkste Hitze entwickelt. Diesen Punkt erkennt man daran, dass man mit einer dünnen kleinen Zange ein dünnes Stück Platinblech unter das Ende des Löthrohrs bringt. Schmilzt das Blech an seiner Spitze sehr leicht, so ist der erwünschte Hitzegrad erreicht, und man beginnt nun das Schmelzen, da der Ofen unterdess auch den gehörigen Hitzegrad erreicht hat, der zum Gelingen des Ganzen nöthig ist. Es werden die einzelnen Platinstücke nach und nach mittelst einer Zange durch die Ausgussöffnung des Ofens in dessen Schmelzraum gebracht und nicht früher neue Stücke hinzugethan, bis Alles gehörig geschmolzen ist. Anfangs geht es etwas langsam, später aber sehr rasch, so dass Deville in einem Zeitraume von kaum einer halben Stunde mehr als 10 Kilogrammen Platin zusammen geschmolzen hat. Ist Alles geschmolzen, so erhält man es noch einige Zeit in diesem Zustande und giesset es in die obenbeschriebene Form, welche zuvor erhitzt worden, aus, indem man das Gestell des Ofens mit einer guten Zange ergreift und das schmelzende Metall mit sicherer Hand aus der Ausgussöffnung des Kalkofens in die Form von Eisen mit Platinboden giesst. Will man das Ausgiessen umgehen, so lässt man den Platinregulus im Kalkofen erkalten, indem man nicht sehr starke, aber rasche Schläge dem Kalkofen mit einer Zange versetzt, bis das Platin erkaltet ist. Durch diese Schläge will man das schädliche Krystallisiren des Platins stören. Der noch heisse Platinkuchen wird dann in Salzsäure geworfen und nun der Schmiedearbeit unterworfen. (So habe ich das Platin in der Fabrik von ~~Herrn~~ Deville Kennessen schmelzen sehen). Die Erscheinungen beim Platinschmelzen sind sehr glänzend, das dabei entwickelte Licht sehr intensiv, das geschmolzene Platin geräth in eine siedend wirbelnde Bewegung, aus der Ausgussöffnung strömt eine hellleuchtende Flamme, in der manchmal sehr kleine glänzende sprühende Funken wahrnehmbar sind. Theile des Platins werden herausgeschleudert,

verhältnissmässig ist aber der Verlust an Metall dabei sehr gering. 11 Kilogr. verloren dabei mit Einschluss der abgeschiedenen Verunreinigungen des Platins nicht mehr als 135 Gr. Auf der Oberfläche des geschmolzenen Platins sieht man nicht selten glühende Tropfen einer anderen Substanz herumhüpfen. Es sind die ausgeschiedenen Antheile von Kieselsäure, welche vom Kalke des Ofens aufgenommen werden. Die auf diese Weise gewonnenen Platinbarren und Kuchen sind nicht immer von gleicher Beschaffenheit, und bei ihnen hat man dieselben Handgriffe anzuwenden, die man beim Schmelzverfahren des Silbers zu beobachten hat. Nicht selten hat der Barren im Innern Höhlungen, die für die spätere Bearbeitung von Gegenständen aus Platin von Nachtheil sind; oft aber ist das geschmolzene Platin ganz tadellos und vortrefflich zu bearbeiten. Heraeus in Hanau und Mathey in London wenden die Schmelzmethode für altes Platin fast nur ausschliesslich an, die französischen Fabrikanten bedienen sich ihrer für diesen Zweck nicht immer. Die Schmelzmethode wird schwieriger, wenn man grössere Massen von Platin für ungewöhnlich grosse Gefässe zu schmelzen hat; dann müssen grössere Kalköfen in Anwendung gebracht werden, für die ein Löthrohr nicht genügt, es müssen dann mehrere Löthrohre zugleich wirken, und der Deckel des Kalkofens muss dann mehrere Oeffnungen haben; dann darf ferner das Ausgiessen des geschmolzenen Metalls in die Form nicht aus freier Hand geschehen, sondern der Kalkofen muss sich in einer Hülle von Eisenblech befinden, die an einem besondern Stative so befestigt ist, dass die Hülle mit dem Ofen zugleich in einer Richtung bewegt werden kann, in der das geschmolzene Metall mit Sicherheit ausgegossen werden kann. Einen solchen sehr einfachen Apparat haben die französischen Chemiker angefertigt und in ihrer Abhandlung abgebildet. Ich gebe diese Abbildung in einer Copie.

Es unterliegt wohl gar keinem Zweifel, dass diese Schmelzmethode von bedeutendem Werthe für den erwähnten Zweck, für die Verwendung alten unbrauchbaren metallischen Platins zu neuen Gegenständen, ohne Anwendung des Wollaston'schen Press- und Auflösungsverfahrens, ist. Aber von noch grösserer Bedeutung musste den Autoren die Anwendung ihres Verfahrens für die Gewinnung des malleablen Platins aus seinen Erzen sein. Diese Anwendung erst musste ihrem Schmelzverfahren die Krone aufsetzen, und daher haben sie auch in dieser Richtung hin mühevolle Arbeiten unternommen, welche sie zum Ziele geführt zu haben schienen.

Zu diesem Zwecke schmolzen sie einige Kilogramme Platinerz in gewöhnlichen Oefen und Hessischen Tiegeln mit dem gleichen Gewichte Bleiglanz und ein wenig eines Gemenges aus Glas und Borax. Es wurde die Hitze zum Hellrothglühen bis zum Schmelzpunkt des Silbers gebracht und von Zeit zu Zeit mit einem Eisenstabe umgerührt, bis alles Erz in die Schmelze hineingegangen war und man mit dem Stabe nur einige Körner von Osmium-Iridium auf dem Boden fühlen konnte. Bei dieser Operation liefert der Bleiglanz bei Gegenwart des im Platinerze vorkommenden Eisens das Blei, welches das Platin des Erzes

auflöst, während sich das Eisen mit dem Schwefel des Bleiglanzes verbindet. Darauf erhöht man die Hitze und streut so lange auf die schmelzende Masse nach und nach reine Silberglätte, bis der Geruch nach schwefliger Säure vollkommen verschwunden ist, und bis die Schlacken vollkommen oxydirt und bleihaltig geworden sind. Um die Einwirkung der Bleiglätte auf den Bleiglanz zu begünstigen, rührt man die Schmelze von Zeit zu Zeit mit dem eisernen Stabe. Die Operation muss auf die Weise geleitet werden, dass das Blei zuletzt gänzlich von Schwefel befreit werde. Das Gewicht der Legirung ist dann gewöhnlich das Vierfache von dem des angewendeteten Platinerzes.

Man lässt den Tiegel langsam erkalten, und wenn das Blei gänzlich fest geworden ist, so löse man den Metallkönig ab, entferne mit Hülfe einer Säge den unteren zehnten Theil des Königs, welcher alles ungelöste Osmium-Iridium des Erzes enthält, und lege ihn bei Seite, um ihn der folgenden Operation hinzuzufügen. Nun cupellire man das platinhaltige Blei, indem man das Abtreiben bei einem lebhaften Luftstrome und bei hoher Temperatur lange Zeit fortsetzt. Endlich hat man fast alles Blei abgetrieben und man hat nichts mehr zu thun, als das bleihaltige Platin in einen Kalkofen zu thun, es zu schmelzen und bis zur Reinheit auf die früher angegebene Weise zu affiniren. In den ersten Momenten des Schmelzens entwickelt sich ein Rauch von Blei, welchen man in den Zugofen hineinleitet. Während des Abtreibens ist der Geruch nach Osmiumsäure kaum wahrnehmbar.

Die Verfasser geben in ihrer Abhandlung eine Anleitung, wie man dieses Verfahren im Grossen bei einer Menge von 100 Kilogrammen nicht in Tiegeln, sondern in einem kleinen Flammenofen ausführen könne. Aber da es nur erdachte, nicht zur Ausführung gebrachte Vorschläge sind, so werde ich hier nicht in die Einzelnheiten, wie sie die Verfasser gegeben haben, eingehen, sondern verweise auf die Originalabhandlung.

Es gehen die Verfasser noch weiter; sie belehren uns, dass man bei guter Arbeit durch das blosse Schmelzen des Platiner-

zes eine Legirung von Platin mit wenig Iridium und Rhodium erhalten könne, welche alle guten Eigenschaften des reinen Platins besitze, zudem noch den Vortheil, dass sie eine grössere Härte und einen bemerkbar grösseren Widerstand gegen die Wirkung der Reagentien und der Hitze zeigt. Es ist nämlich einleuchtend, dass, wenn wir dem Platinerze alle oxydirbaren und flüchtigen Substanzen, welche es enthält, entziehen, wir eine Legirung von Platin mit Iridium und Rhodium zurückbehalten. Das Gold, von dem man das Erz zuvor befreien könnte, und das Palladium sind in dieser Hitze flüchtig, und man findet sie in dem condensirten Rauche, Das Osmium entweicht im Zustande der flüchtigen Säure. Das Kupfer und das Eisen oxydiren sich, und wenn sie in Berührung mit dem Kalke sind, bildet das Eisenoxyd eine Kalkverbindung; der grösste Theil des Kupfers geht in die Flamme. Das sind die wörtlichen Aeusserungen der Autoren über diesen Gegenstand.

Um diesen Zweck zu erreichen ist aber ein blosses Schmelzen des Platinerzes in Kalköfen nicht hinreichend, sondern es ist nothwendig, Kalkpulver als Schmelzmittel dem Erze hinzuzufügen und zwar in dem Verhältnisse von gleichen Antheilen zu dem Gehalte des Erzes an Eisen, also 6—8%.

Diese Operation gehört offenbar zu den schwierigeren und nur durch die Geschicklichkeit der Erfinder zum Gelingen bedingte, daher ich denn auch hier nicht darauf eingehen will, sondern abermals auf die Originalabhandlung hinweise. Es ist hierbei ein sehr bedeutendes Quantum von Gas nöthig, um ein und dieselbe Portion von Erz mit Kalk zu 2 oder 3 Malen in neuen Kalköfen umzuschmelzen, um endlich zum Ziele zu kommen.

Mit so vielem Glücke auch die Verfasser bei diesen verschiedenen Reinigungsverfahren des Platinerzes durch Schmelzung gearbeitet haben und im Kleinen zu sehr günstigen Resultaten gelangt sind, so hat sich doch ihr Schmelzverfahren bei den Platinfabrikanten noch nicht gehörig bewähren können. Man

bereitet noch wie vor auf Wollaston's Weise, auf nassem Wege, aus den Erzen das reine malleable Platin zu seiner Anwendung, wendet aber das Schmelzverfahren nur bei schon gereinigtem metallischen Platin an. Es muss daher irgend ein unbekannter Umstand nachtheilig influirend einwirken. Indem ich mich einer Sympathie für das Schmelzverfahren nicht entwehren kann, insofern sie das langwierige Wollastons'che Pressverfahren, das zudem noch sehr kostspielig ist, beseitigt, möchte ich auf folgende Data aufmerksam machen, welche vielleicht geeignet sein möchten, das Reinigen des Platins, das Darstellen desselben aus den Erzen durch ein Schmelzverfahren ungeachtet des bisher ungünstigen Erfolges dennoch zu seinem Rechte zu verhelfen. Jeanetty stellte sein Platin durch ein Schmelzverfahren zu einer Zeit dar, wo man noch nicht im Stande war, so starke Hitzegrade für technische Anwendungen hervorzubringen, als in gegenwärtiger Zeit. Seine Platingefässe sind, so viel man weiss, nicht schlecht gewesen, man fürchtete nur einen Gehalt an Arsen in ihnen, weil man wusste, dass er mit Arsen arbeitete, und sein Verfahren, oder vielmehr seine Fabrik ging nicht dadurch unter, dass seine Gefässe unbrauchbar waren, sondern durch eine Handelsconcurrenz, durch das Etablissement einer sehr grossen Fabrik, welche ihre Waaren bedeutend billiger liefern konnte, als Jeanetty. Gegenwärtig, wo wir einen solchen Grad von Hitze anzuwenden vermögen, dass selbst Gold und Silber aus dem geschmolzenen Platin verdampft, jetzt haben wir nicht zu fürchten, dass in dem mit Arsen dargestellten Platin eine Spur von Arsen zurückbleibe, wenn wir dieses Platin nach der neueren Schmelzmethode umarbeiten. Man könnte daher das Platinerz nach Jeanetty's Methode erst reinigen und dann in dem Knallgebläse schmelzen. Ja man könnte, da der Phosphor jetzt zu so geringen Preisen zu haben ist, nach dem Vorschlage von Berthollet und Vauquelin mit Phosphor oder Phosphorsäure und Kohle das Platinerz zu schmelzen versuchen und es reinigen, wenn man die Arbeit mit Arsen, als der Gesundheit

gefährlich, scheuen sollte. Die Reinigungsmethode des Erzes durch Arsen hat sich bereits bewährt, die mit Hülfe anderer minder flüchtigen Metalle, wie mit Blei, unterliegt noch einigem Zweifel. Die Fabrikanten sind ebenfalls der Meinung, dass man zu Jeanetty's ursprünglicher Methode zurückkehren müsse, wenn man das Schmelzverfahren zur Reinigung des Erzes anwenden wolle. Bevor das aber geschehe, müsse man sich überzeugen, erstens, dass eine Beimengung von 3—5% Iridium mit Einschluss von einigen Procenten Rhodium der Geschmeidigkeit und der Hämmerbarkeit nichts schade. Zweitens, dass die Productionskosten an Material und an Zeit geringer ausfallen, als die der Wollaston'schen Methode. Was die Gefahr der Arbeit mit dem giftigen Arsen anlangt, so könnte diese durch Construction zweckmässiger Oefen und Rauchfänge beseitigt werden.

3. МЕТАЛЛУРГИЯ ПЛАТИНЫ ИЛИ ПРЕВРАЩЕНИЕ СЫРОЙ РУДЫ В КОВКИЙ МЕТАЛЛ, ПОДДАЮЩИЙСЯ ОБРАБОТКЕ

Кто первым научился из платиновой руды получать чистый металл – неизвестно. В то же время из сообщений Вуда Браунриггу[37] можно с уверенностью заключить, что аборигены Южной Америки и/или испанские завоеватели владели искусством изготовления из платиновой руды таких изделий, как кольца, цепочки, табакерки и др. 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 изготовлять небольшие предметы из платины, включали прессование, прокалку и обработку молотком платиновой губки.

Первым, кто стал применять эти методы, был де Л'Исль[38]. В 1774 году Морво повторил опыт де Л'Исля, однако, он разработал свой метод, лучше и целесообразнее, чем у предшественника. 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

[37] см. первую главу – Т.Б.

[38] К сожалению, пока не удалось найти сведения обо всех исследователях, упомянутых в тексте монографии. Это касается также Морво, Эшарда, Рошона, Бреана, Дулло и др. – Т.Б.

расхваливал этот способ в письме Бюффону. Вслед за Морво путем плавления платины с мышьяком Эшард также изготовливал из драгоценного металла 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 цепочки для часов. Процесс плавления, который, судя по экспериментам первых создателей химической истории платины Шеффера, Льюиса и Маргграфа, вероятно, каким-то образом попал в Европу из Америки, просуществовал недолго и был полностью вытеснен процессом прессования. Его в большом масштабе применяли Бреан и Вокелен на своем великолепном заводе для получения платины также в Париже, с которым Жанетти конкурировать не смог.

Практически одновременно с Жанетти Волластон в Лондоне основал платиновую фабрику, где делали хорошие, красиво обработанные предметы из платины для химических лабораторий. При этом ученый использовал свой, оригинальный способ, который был долгое время засекречен и увидел свет только в 1829 году, незадолго до смерти Волластона.

Между тем несколько позднее в Санкт-Петербурге горный инженер Соболевский, ничего не зная о методе Волластона и Бреана, предложил собственный способ прессования для получения платины из платиновой руды крупного Уральского месторождения, причем в главных чертах его способ совпадал с предложенным ранее иностранными металлургами. Тот факт, что различные химики, независимо друг от друга, наталкивались 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 Жанетти был учителем химии), изготовить из этих слитков различные драгоценности. Жанетти превосходно справился с поставленной перед ним задачей. Будучи интеллигентным человеком, Жанетти не хотел выяснять у Шабанона происхождение слитков, а занялся собственными исследованиями. Подробности своего метода сам изобретатель изложил членам комиссии, состоящей из Бертолле и Пельтье, которые, в свою очередь, доложили о процеесе Жанетти членам Парижской Академии. Комиссии очень понравился и Гюстав Жанетти, и его изобретение, и они предложили дать ювелиру национальную премию за это изобретение.

Вот как описан в докладе метод собственно словами Жанетти:

«Платиновую руду надо размешать с водой и золой. Чтобы освободить ее от пустой породы и – частично – от железа, 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, переношу 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. Я даю сильное пламя. Убедившись, что смесь полностью расплавилась, вынимаю я свой тигель из пламени и даю ему остыть. Разбиваю я холодный тигель и собираю хорошо сплавленные корольки металла, которые, однако, притягивают магнит. Я измельчаю их и расплавляю повторно аналогичным образом; если после второго плавления полная очистка от железа не произошла, провожу плавку в третий раз (само собой разумеется с добавлением мышьяка и поташа). Как правило, достаточно провести две плавки. Если же я вынужден провести процесс в третий раз, то объединяю я две плавки, чтобы сэкономить тигель и уголь». И далее Жанетти сообщает:

«После этой первой операции беру я тигель с плоским дном такого размера, который позволяет получать расплавленные платиновые диски диаметром 3¼ дюйма. Я нагреваю тигель докрасна

и помещаю в него шихту, состоящую из трех частей плавленной с мышьяком измельченной платиновой руды, такого же количества мышьяка и приблизительно 1 части очищенного поташа. Когда я убеждаюсь, что руда 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 происходит ее очищение. Потом мои диски помещаются в муфельную печь, которая должна быть немного выше по размеру диаметра диска и устанавливаются внутри наклонно относительно стенки печи. Я ставлю таким способом 3 пластины (диска) на любую сторону, даю сильное равномерное пламя так, чтобы муфель во всех частях прогревался равномерно, и закрываю печь в 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 пластины в обычное масло, выдерживаю в порядочном жару, чтобы масло сгорало. Я продолжаю эту операцию до прекращения выделения пара, и потом усиливаю нагревание. Пар мышьяка имеет металлический блеск. Без этого реагента я не смог бы получить ковкую платину.

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 в дистиллированную воду и вновь кипячу, пока кислоты больше не останется. Я кладу несколько пластин друг на друга, насколько возможно нагреваю и проковываю. При этом я сомневаюсь: может быть, проводить этот первый нагрев в тигле, чтобы никакие чужеродные тела[39] не перешли в мои слитки, которые до первого совместного прессования являются только губчатой массой. Следующее нагревание я веду на открытом пламени и делаю четырехугольные куски, которые я со всех сторон проковываю бо-

[39] примеси – Т.Б.

лее или менее длительное время, и в результате 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 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 и палладия) очистка не происходит. Что касается четвертого платинового металла – осмия, то в процессе длительного нагревания платины с целью удаления мышьяка основная его часть, скорее всего, улетучивается в виде осмиевой кислоты. Кроме того, в полученной выше описанным способом платине должно содержаться также малое количество рутения, потому что осмистый иридий, изначально содержащийся в платиновой руде, остается в процессе плавления в платиновой массе, а в процессе прессования (см. ниже) переходит в нерастворимый в кислотах остаток. Какое влияние оказывают на платину примеси других платиновых металлов, улучшают или ухудшают они ее свойства – на сегодняшний день этот вопрос остается нерешенным. Сен-Клер Девиль и Дебрэ считали, что примеси 2–5% иридия способствуют повышению твердости и хрупкости платины и уменьшению ее химической стойкости. Они установили, что присутствие 10–20% иридия крайне ухудшает свойства платины и делает ее непригодной для дальнейшего применения. Если рассматривать эту проблему с другой стороны, то, видя, какой труд и старания вкладывают производители платины в процесс прессования Волластона, чтобы получить ковкую платину, свободную от примесей, главным образом, от иридия, мы не можем сомневаться в том, что свойства платины преимущественно зависят от примесей. Совершенно очевидно, что сплав иридия с платиной, полученный в процессе плавления, будет обладать другими свойствами, чем спрессованная и сильно прокаленная смесь металлов,

но этот вопрос еще ждет своего ответа. Более длительные опыты, чем те, которые проводили удачливые французские химики, дали удовлетворительный ответ на поставленный вопрос. Производители платины более не привязаны к процессу плавления.

Процесс Волластона – процесс прессования

С целью получения по возможности свободных от иридия растворов платины в «царской водке» Волластон готовит ее не концентрированную, а несколько разбавленную. Осадок, получаемый с помощью хлорида аммиака, который должен иметь светло-желтый цвет, хорошо промывают водой и остаток промывных вод напоследок отжимают. После сушки его осторожно и умеренно нагревают в графитовом тигле до тех пор, пока не улетучится весь аммиак: остается серый, рыхлый, без блеска платиновый порошок – платиновая губка. Губку, если некоторые куски слиплись, также осторожно растирают вручную и просеивают порошок через полотно. Грубые части растирают снова в деревянной ступке, несильно надавливая деревянным пестиком, и просеивают еще раз. Тонкий порошок отмывают от грубых частиц водой, а затем его с водой перемешивают до образования густой суспензии, похожей на кашу, переносят в цилиндр и в нем сильно прессуют.

Размеры цилиндра: высота 6½ дюйма, верхний диаметр 1,12 дюймов, нижний – 1,23 дюйма; дно закрыто стальной пробкой, которая входит внутрь на 1¼ дюйма и обмотана бумагой, которая не впитывает воду, а дает ей стекать свободно. Внутренность цилиндра намазывают жиром, ставят его в сосуд, наполненный водой, и сам цилиндр также наполняют водой, а затем уже платиновой суспензией до полного заполнения. При таком способе заполнения цилиндра не возникает пустот и неравномерностей. Кладут на платиновую суспензию сначала кружок такой же непромокаемой бумаги, потом кружок шерстяной ткани и выдавливают затем при помощи деревянного цилиндра рукой столько воды, сколько при этой манипуляции возможно. Потом сверху кладут еще и медную шайбу, устанавливают цилиндр вертикально в очень сильно вкручивающийся пресс, стержень которого давит на медную шайбу. После прессования из цилиндра вынимают стальную пробку и, наконец, платиновую губку. Путем прокаливания из губки удаляют остатки

влаги и жира, что придает ей бóльшую прочность. Губку прокаливают в течение 20 мин при достаточно высокой температуре (для ее создания используется кокс) в продувочной печи с сильной тягой. В последние 5 мин нагрев нужно уменьшить. Платиновую губку при этом надо положить на установленный строго горизонтально керамический поднос, посыпанный кварцевым песком, 2½ дюйма которого еще находятся на решетке. На поднос кладут жаропрочный колпак цилиндрической формы[40] горшок 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 губка не ломалась. В результате этой операции губка уплотняется настолько, что ей можно придать любую форму, как и другим металлам в процессе ковки в нагретом состоянии. Если платина на огне покрывается окалиной, то на нее наносят пасту, состоящую из равных частей буры и виннокаменной[41] соли, и снова прокаливают ее в той же продувочной печи на платиновом лотке под керамическим колпаком, после чего погружают еще горячей в разбавленную серную кислоту.

Русский процесс получения ковкой платины из сырой руды, опубликованный позднее П.Г. Соболевским, в целом совпадает с процессом Волластона, но более прост. П.Г. Соболевский нагревал свою чистую соль платины с хлоридом аммиака, которую он осаждал из сильнокислого раствора. Он думал, что получает 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. В результате он получал ковкую платину. Спрессованная шайба имела следующие размеры: в высоту примерно 1/3 и около 3/16 в диаметре [42]. Указанный процесс после 1836 года был усовершенствован на стадии получения как можно более чистой соли платины с

[40] вероятнее всего, речь идет о крышке – Н.Ф.

[41] соль винной кислоты – Т.Б.

[42] размерность не указана – Н.Ф.

хлоридом аммиака с использованием метода Дёберейнера. Суть метода состояла в том, что растворы после вскрытия платиновой руды обрабатывали в темноте известковым молоком или известковой водой, чтобы осадить железо, медь и платиновые металлы, преимущественно иридий и родий, и далее осаждать невыпавшую платину хлоридом аммиака в виде чистой соли.

Платина, полученная этим способом, и химическая посуда из такой платины, особенно та, которая должна выдерживать перепады температур, не всегда отвечали необходимым требованиям. Как мне известно, изделия Волластона были превосходными, тогда как на посуде, полученной парижскими фабрикантами Бреаном и Вокеленом, после многократного использования образовывались сначала маленькие, а затем увеличивающиеся в размерах оспиноподобные пузыри, которые делали изделия непригодными. 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. Оно иногда встречается и у французских изделий. Французы сетуют, гадают, но не знают, отчего это явление возникает и отчего зависит.

Чтобы пролить некий свет на это еще необъясненный факт, хотим мы 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 сильно 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, вести процесс под давлением бóльшим, чем атмосферное, тогда 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[43]. 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 погружены в паровую баню. В крышке сверху имеется отверстие для стеклянной трубки, которая погружается внутрь сосуда и служит для отвода паров кислоты, либо трубки, изогнутой вниз в виде колена, на 3 фута погруженной в приемник, заполненный водой. Когда процесс растворения заканчивается, раствор отделяют от нерастворившейся части руды, разбавляют его водой и переливают в большую эмалированную или керамическую емкость для отстаивания. Очищенный от осадка раствор соединяют с раствором хлорида аммиака.

Все производители платины и химики знают, что если выпавшая соль платины 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 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 ученый обнаружил влияние состава руды на условия процесса. Так, американская руда в несколько раз беднее иридием, но более богата родием, а содержание родия – в отличие от иридия – не оказывает отрицательного влияния на качество платины. Образующуюся соль иридия с хлоридом аммиака имеет абсолютно одинаковый состав и изоморфна двойной соли платины, она трудно растворима в воде и осаждается совместно с платиновой солью. В то же время родий с хлоридом аммиаком образует очень легко растворимую двойную соль иного состава и гетероморфную к соли платины, и 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 и, по-видимому, присутствие свободной кислоты

[43] реактор – Т.Б.

препятствует растворению иридиевой соли. Считаю, что это предположение совершенно ошибочно. Напротив, свободная кислота не может способствовать при определенных обстоятельствах осаждению иридиевой соли.

Производители платины опробовали различные способы ее получения, но научной основы их опыты не имели. Например, нужно получать чистую платиновую соль постепенным добавлением в раствор хлорида аммиака и не допускать его избыток.

Необходимо найти способ перевода дихлорида иридия $IrCl_2$ [44], который присутствует в платиновом растворе, в полуторный хлорид, Ir_2Cl_3, который с хлоридом аммиака образует легко растворимое соединение, подобное соли родия. Оно не выпадает в осадок совместно с платиновой солью. Указанное превращение имеет несколько особенностей, а именно:

Первое. 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 водой, широко применяется в производстве русской платины. Таким способом получается более чистая желтая соль платины. Полнота очистки в методе Дёберейнера зависит главным образом от полноты превращения хлорида иридия в полуторный хлорид посредством калия, тогда большее количество иридия остается в растворе.

Вместо извести можно с успехом использовать соду с добавлением поваренной соли. При этом все железо и медь осаждается из раствора, и осаждается также некоторая часть платиновых металлов; состояние тех металлов, которые в основном остаются в растворе, не меняется. Только иридий переходит в полуторный хлорид и остается в растворе, а хлоридом аммиака осаждается чистая желтая платиновая соль. Однако этот метод до сих пор не нашел применения.

Второе. Превращение идет одновременно на свету и при нагревании. Если платинусодержащий 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 аммиака. Чи-

[44] Здесь, вероятнее всего, Клаус ошибается: в растворе присутствует $IrCl_4$ – Н.Ф.

стый 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 также восстанавливается хлорид платины.

Третье. Когда к раствору платины добавляют немного серной кислоты, нагревают его и затем добавляют хлорид аммиака, также получают чистую платиновую соль, потому что кислота восстанавливает преимущественно соль иридия.

Четвертое. Когда к раствору платины добавляют воду, насыщенную сероводородом, и нагревают, то результат достигается еще более надежный и быстрый, чем при использовании серной кислоты.

Пятое. К раствору добавляют немного азотистокислого натрия, нагревают и после этого осаждают платиновую соль.

Перечисленные методы не нашли еще применения для получения платины в больших количествах. Для этой цели наиболее пригоден *четвертый*.

Необходимым условием для получения далее хорошо ковкой платины является длительная промывка платиновой соли 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 выпадает вместе с платиновой солью в осадок. 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.

Кремнезем доставляет много хлопот производителям платины, и от него зачастую отрицательный результат всего процесса в целом. Он присутствует в сравнительно малых количествах в силикатах, сопутствующих платиновой руде. Очень важно, чтобы руда была очищена от этой вредной примеси, т. к. кремнезем частично растворяется в кислоте. Это можно сделать путем отдувки, которая, согласно Прусту, заключается в том, что руду тонким слоем насыпают на плоский стол с рельефным краем и над ней пропускается сильный поток воздуха, создаваемый мехами или – что лучше –

лопастным вентилятором, при этом более легкие силикатные тела отдуваются (удаляются). Не исключено, что примесь кремнезема в платиновой губке и в ковкой платине является причиной пузырей в платиновой посуде: возможно, при нагревании платиновых тиглей на открытом огне часть платины соединяется с кремнием кремнезема с образованием твердых хрупких сплавов, при этом образуется свободный кислород и, как следствие, пузыри. Однако я не очень придерживаюсь этой гипотезы, а присоединяюсь к другой, высказанной Плейшлем [34], который с бóльшей вероятностью предполагает, что образование пузырей является результатом неправильного обращения с платиновой губкой при прессовании и ковке. Не все частицы платины в одинаковой степени сильно спрессованы, и между частицами остается воздух, являющийся причиной образования пузырей, распространяющихся при часто повторяющемся сильном нагревании и разрушающих связь частиц. Отсюда понятно, почему посуда Волластона была превосходного качества. Дело в том, что все операции с платиновой губкой он проводил с осмотрительностью и тщательностью, гораздо бóльшей, чем его современники и последователи. Особенно важным было смачивание платинового порошка водой, потому что вследствие адгезии воды на платине уменьшается адгезия воздуха. К сожалению, коллеги Волластона на это обстоятельство внимания не обратили.

Усовершенствование метода прессования платиновой губки, о котором сообщил Жаклен [Annales de chimie et de physique. Tome 74, p. 213], состояло в том, что на раствор 100 частей платиновой руды в соответствующем количестве «царской водки» действовали раствором 25 частей хлорида калия и 36 частей аммика. Полученный осадок, хорошо промытый и высушенный, восстанавливали и переносили постепенно в накаленный платиновый тигель, прокаливали еще 20 мин, после чего промывали губчатую массу сначала разбавленной соляной кислотой (чтобы удалить оксиды железа), затем чистой кипящей водой до удаления всего хлорида калия. Нагревали платину, состоящую из тонких, мягких, легко слипающихся листков до «красного» каления, вносили ее в уже накаленной полированный чугунный цилиндр, который снизу укреплен деревянном листе, опускали на него хорошо подогнанный цилиндр сначала со слабым усилием, затем со средним и, наконец, с резким ударом,

подобным тому, как забивают сваи. Полученную губку вынимали из цилиндра, снова прокаливали и снова прессовали в цилиндре. Жаклен считал, что платиновая губка, полученная его способом, характеризуется более сильной адгезией, чем платиновый порошок, полученный из чистой соли платины с хлоридом аммиака. Платина Жаклена легко ковалась, подобно серебру, меди и другим металлам, и представляла интерес для ювелиров.

Химиков и минерологов заинтересовало предложение Абиха [Poggendorff"s Annalen Bd. 23, p. 309] использовать стальную ступку для изготовления даже маленьких платиновых тиглей. Ступку заполняли сухим или влажным платиновым порошком, сдавливали его при помощи пресса стержнем в форме или – за неимением стежня – с помощью нескольких сильных ударов молотка. После этого, удалив основание, выдавливали платиновый цилиндр из формы, прокаливали его в тигле сначала на слабом, затем на более сильном кузнечном огне и ковали горячим на наковальне.

Процесс прессования просуществовал в платиновой промышленности в течение половины столетия до новейшего времени, до 1859 года, пока трудами Сен-Клер Девиля и Дебрэ не был разработан новый процесс, явившийся переворотом в металлургии платины. В какой-то степени он был возвратом к методу плавления Жанетти, но применение мышьяка в нем исключалось. Французские химики предложили удачную идею получения платины посредством кислородной горелки большого размера и безопасной конструкции, которая давала такой сильный локальный нагрев, при котором наши тугоплавкие тигли из глины, железа и других материалов очень легко плавились. Благодаря использованию горелки, металлическая платина сравнительно легко плавилась, и это плавление осуществляли в тигле из прокаленной извести.

Позднее этот процесс плавления был описан точнее, здесь хотим мы только более подробно, опираясь на данные авторов, которые имели высочайший авторитет в истории платины, проследить его значение для применения металла в химической промышленности. Эти методы особенно важны для переработки уже непригодных платиновых изделий любой формы. При этом новые методы превосходят прежние по затрачиваемому времени и расходу материалов. Более старые методы заключаются в повторном раство-

рении измельченного изделия, ставшего непригодным, в растворе «царской водки» от 6 до 8 – кратном весу, в получении платиновой соли, прокалке его и прессовании платиновой губки, короче в обычном волластоновском методе. Переработка руды – сам по себе дорогой процесс, что значительно увеличивает и без того высокую стоимость платины. Ученые дали в своей статье расчет, согласно которому затраты на получение одного килограмма платины методом плавления не превышают 0,4 франка (без учета стоимости работы и оборудования, толькь с учетом расходных материалов и топлива – светильного газа*). Этот расчет справедлив для большого предприятия. На практике для небольших фабрик цена оказывается примерно в 5 раз выше. Господин Хереус(55) в Ганау, предместье Франкфурта, подсчитал свои издержки на производство фунта платины методом плавления в расчете на один вложенный гульден и сравнил с расходами на производство по методу Волластона. Преимущества, которые имеет метод плавления – это время (а время – деньги) и особенная 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 – это железо, медь и очень вредный кремнезем. Кроме того, согласно опытам Девилля и Дебрэ, примесь иридия в этом процессе плавления платины должна не ухудшить качество и пригодность платины, а, напротив, сделать лучше. Ранее я об этом уже высказывался, но для подтверждения этот факт нуждался в более детальных исследованиях.

После публикации процесс плавления стали использовать производители платины, в частности, фирма «Десмутис»(56) 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 MnO_2 высокого качества составят только 16 франков. Эти 100 килограммов MnO_2 дают 6 кубометров газа весом 8,6 килограмм. Таким образом, каждый кубометр кислорода стоит максимально 3 франка. Если учесть расходы на горючие материалы и светильный газ, то стоит кубометр кислорода максимально 4 франка. Такое количество кислорода может расплавить 10 кг платины, потому что каждый килограмм металла требуется 60 литров газа.

ССЫЛКИ ПО ТЕКСТУ РУКОПИСИ

[1] 1750. *Brownrigg*. Philosoph. Trasactions, vol. 46 p. 584.
[2] 1750. *Watson*. Philosoph. Trasactions, vol. 46 p.
[3] 1755. *Scheffer*. Abhandl. der schwed. Acad. der Wissensch. B 14, p. 275
[4] 1754. *Lewis*. Philosoph. Trasactions, vol. 48 p. 638.
[5] 1761. *Marggrafs* chemische Schriften. Berlin.
[6] 1763. *Macquer et Baumé*. l' Histoire de l' Academie des sciences pag. 51 et 119.
[7] 1774. *Buffon*. Journal de Physique, vol. III, pag. 324.
[8] 1782. *Graf Sikingen*. Versuche über das Platin. Mannheim. Ein ganzer Band.
[9] 1780. *Bergmann*. Opuscula physico – chimica, vol. II, pag. 166.
[10] Crells Annalen. Bd I, pag. 328.
[11] 1797. *Mussin Puschkin* Annales de Chimie, vol. 24, pag. 205.
[12] 1793. *Guyton Morveau*. Annals de Chimie, vol. 24, pag. 5.
[13] 1799. *Proust*. Annals de Chimie, vol. 38, pag. 116 et 225.
[14] *Chenevix*. Philosoph. Trasactions 1803, p. 1.
[15] *Descotils*. Annales de Chimie, vol. 48, 1803, pag. 153.
[16] 1803. *Fourcroy et Vauquelin*. Annales de Chimie, vol. 48, pag. 77.
1804. *Fourcroy et Vauquelin*. Annales de Chimie, vol. 50, pag. 5.
[17] 1804. *Tenant*, Philosoph. Trasact. p. 411.
[18] 1804. *Wollaston*. Philosoph. Trasactions, p. 419.
[19] 1807. *Descotils*. Annal. de Chim. T. 64, p. 334.
[20] 1813. *Vauquelin*. Annal. de Chimie T. 88, pag. 164.
1814. *Vauquelin*. Annal. de Chimie T. 89, p. 150.
[21] 1819. *Wollaston*. Philosoph. Trasactions.

[22] 1812. *Berzelius*. Annal. de Chimie T. 83, pag. 167.
[23] 1820. *Edmund Davy*. Philosoph. Trasactions.
[24] 1822. *Wolfg*. *Doebereiner*. Journ. Für practische Chemie. Bd. 17, p. 158.
Wolfg. *Doebereiner*. Journ. Für practische Chemie. Bd. 28, p. 180.
[25] 1827. *Osann*. Poggendorffs Annalen. Bd. 8, p. 505; Bd. 11, p. 311; Bd. 13, p. 3; Bd. 14, p. 329; Bd. 15, p. 158.
[26] 1828. *Berzelius*. Poggendorffs Annalen. Bd. 13, p. 435 u. 527; Bd. 15, p. 208.
[27] *Franz Doebereiner* und *Weiss*. Annalen der Pharmacie von F. Wöhler und J. Liebig, Bd 14. p. 17 und 257.
[28] *Wolfgang Doebereiner*. Zur Chemie des Platins in wissenschaftlicher und techischer Beziehung. Stuttgart 1836.
[29] 1838. *Gross*. Annalen der Pharmacie, Liebig, Bd. 27, p. 241.
[30] 1843. *Peyrone*. Annales de Chimie und Pharmacie von Wöhler und Liebig, Bd 51. p. 1.
[31] 1844. *Reiset*. Annales de Chimie et de Physique 3–me série, T. XI, p. 417.
[32] 1825. *Scobikoff*. Bulletin de l'Académie des Sciences de St. Pétersbourg. Vol. 11, p. 25.
[33] 1859. *Saint-Claire-Deville* et *Debray*. Annales de Chimie et de Physique. 3–éme série, T. 56.
[34] 1844. *Pleischl*. Poggendorf. Bd. 63, p. 111–115.

ПРИМЕЧАНИЯ ПЕРЕВОДЧИКОВ

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) – сведений нет.
9. Шеффер Г.Т. (Scheffer) (1710–1759) – служащий Шведского Монетного двора.
10. Льюис (Lewis) (1714–1781) – английский врач.
11. Маркграф А.С. (Markgraf) (1709–1782) – немецкий химик. Работал в различных областях химии и металлургии. Усовершенствовал способ получения фосфора.
12. Макер П.Ж. (Macquer) (1718–1774) – французский химик и врач. Открыл желтую «кровяную» соль (1749), ввел понятие «химическое соединение».
13. Боме А. (Baume) – французский химик и технолог. Создал производство хлорида аммония, очистки селитры, фосфора. Изобрел ареометр (1768).
14. 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.

15. Зикинген (Sikingen) – сведений нет.
16. 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.
17. Крелль Л.Ф. (Crell) (1745–1816) – немецкий химик. Основал первый научный химический журнал.
18. Мусин-Пушкин А.А. (Mussin-Puschkin) (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 $[PtCl_6]^{2-}$ – Н.Ф.), способ разделения платины и иридия.
19. 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.
20. 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).
21. 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.
22. Ченевикс Р. (Chenevix) (1774–1830) – английский химик.
23. Розе В. (Rose Gustav V.) (1762–1807) – немецкий химик, разработал аналитические методы определения мышьяка, фосфора, диоксида углерода.
24. Гелен (Gehlen) – сведений нет.
25. Рихтер И.В. (Richter) (1762–1807) – немецкий химик. Работал пробирером в Бреслау, химиком Берлинской фарфоровой ма-

нуфактуры. Установил, что элементы вступают в реакции в строгих пропорциях, позже названных эквивалентами.

26. Дескотиль (Колле-Дескотиль) – горный инженер. Сообщил на комиссии физико-математических наук о причине различной окраски солей платины.
27. 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.
28. Вокелен (Воклен) Луи Никола (1763–1829) – французский химик, член Парижской АН (1791).Опубликовал одно из первых в мире руководств по химическому анализу «Введение в аналитическую химию» (1799).
29. Теннант С. (Tennant) (1761–1815) – английский химик. Профессор Кембриджского университета. Открыл иридий и осмий (1804). Занимался агрохимией.
30. 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».
31. Дёберейнер И.В. (Doebereiner) (1780–1849) – немецкий химик. Обнаружил каталитические свойства мелкораздробленной платины. Ему удалось с помощью платины окислить спирт до уксусной кислоты (1821) и диоксид серы – до серного ангидрида (1822).
32. Жанетти М.Э. (Jeanetty) (?–1823) – известный парижский ювелир.
33. Бреан Ж.Р. (Breant) (1774–1852) – пробирер и управляющий парижского монетного двора.
34. Озанн Г.В. (Osann) (1797–1866) – профессор химии Дерптского и Вюрцбургкого университетов. Известен работами в области физической химии и анализа платиновых металлов. Ему принадлежит ложное открытие металлов рутена, полина и плурана.

35. Рейзе Ж. (Reiset) (1818–1896). Известен исследованиями в области органической и координационной химии. Некоторые соединения – $[Pt(NH_3)_4](OH)_2$ и $[Pt(NH_3)_2(OH)_2]$ носят его имя.
36. Раевский К.И. (1819–1879) – русский химик. Синтезировал соль $[Pt(NH_3)_4Cl(OH)](NO_3)_2$, названную его именем.
37. Скобликов М.В. (1825–1861). Возглавлял кафедру технической химии Петербургского университета. Известен работами по краскам и сульфидам металлов.
38. Мюллер Гуго (Müller) (1832–1915). Занимался изучением органических соединений с цианогруппой.
39. Жерар Ш.Ф. (Gerard) (1816–1856). Профессор химии университетов г. Монпелье и Страсбурга, автор 4-х томного «Курса органической химии».
40. Гмелин Л. (Gmelin) (1788–1853). Автор «Руководства по теоретической химии». После смерти автора оно многократно переиздавалось с дополнениями новых сведений. В настоящее время – это наиболее полный справочник по химии. Издание продолжается.
41. 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).
42. Струве Г.В. (1822–1908) – пробирер горного департамента (1849–1869). Работал в области аналитической химии. Предложил реакцию на фосфорную кислоту.
43. Фреми Э. (Fremy) (1814–1894). Профессор Политехнической школы в Париже. Занимался технологией стекла, цемента, стали. В неорганической химии его имя носят две соли $[OsO_2(NH_3)_4]Cl_2$ и $KF{\cdot}HF$. Выпустил 6-ти томный «Учебник общей химии» (1854–1857).
44. Сен-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 получения 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).

45. 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 Сен-Клер Девилем.
46. Гиббс У. (Gibbs) (1822–1908) – американский химик. Изучал осмистый иридий и процессы разделения входящих в него металлов. Занимался химией рутения и осмия.
47. 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.
48. Пельтье П.Ж. (Pelletier) (1788–1842) – французский химик. Основные исследования – в области органической химии. Получил толуол.
49. Розе Густав (Rose Gustav) (1798–1873) – немецкий минеролог и геолог, установил кристаллохимическую систему минералов.
50. Бертье Пьер (Berthier) (1782–1861) – французский геолог, в честь которого названы минералы бертьерин и бертьерит.
51. Беккерель Антуан Анри (Becquerel) (1852–1908) – французский физик, открыл естественную радиоактивность солей урана.
52. Pettenkofer (1818–1901) – немецкий врач, естествоиспытатель, основоположник экспериментальной гигиены.
53. Вёлер Фридрих (Wöhler) (1800–1882) – немецкий химик, врач. Профессор университета в Геттингене (1836). Иностранный член Петербургской АН (1853).
54. 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).
55. Гереус В.К. (Haereus) (1827–1904) – владелец предприятия по производству платины, которое он организовал в 1851 году в Ханау (Германия).
56. Десмутис (Desmoutis) – французская фирма по производству платины. Существовала в середине XIX века.

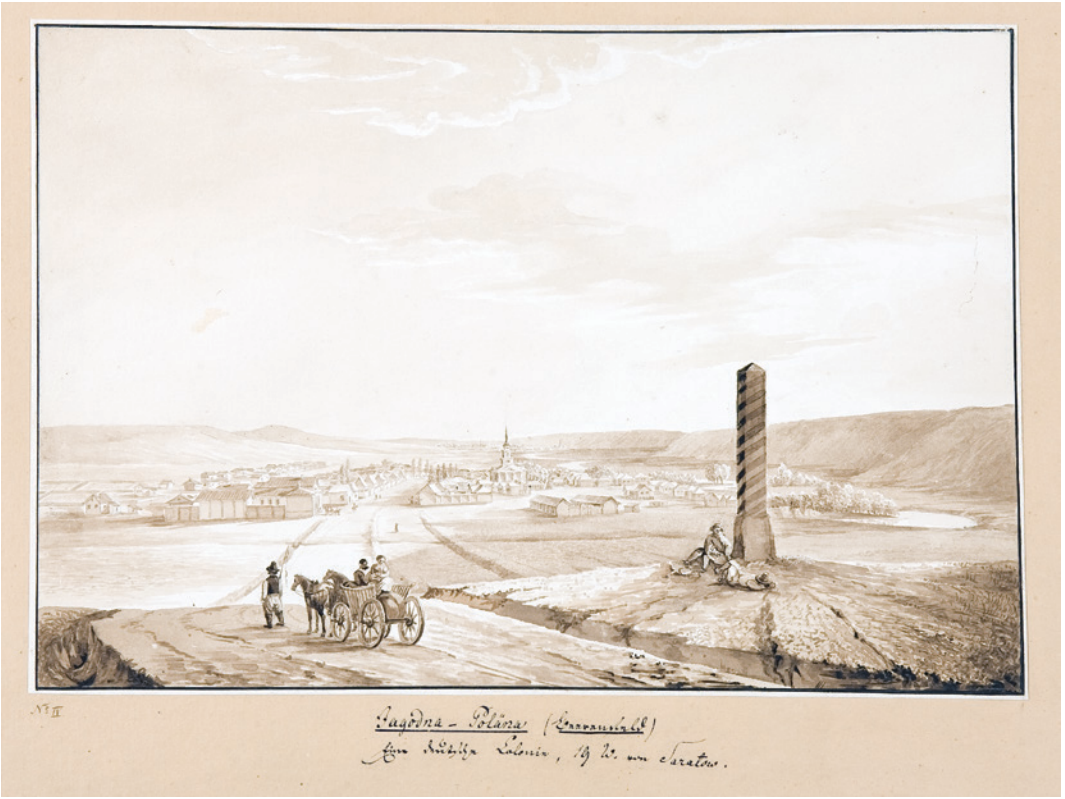
РИСУНКИ КАРЛА КЛАУСА, ВЫПОЛНЕННЫЕ ИМ В 1830-е ГОДЫ

Камышин у Волги

Астрахань с западной стороны

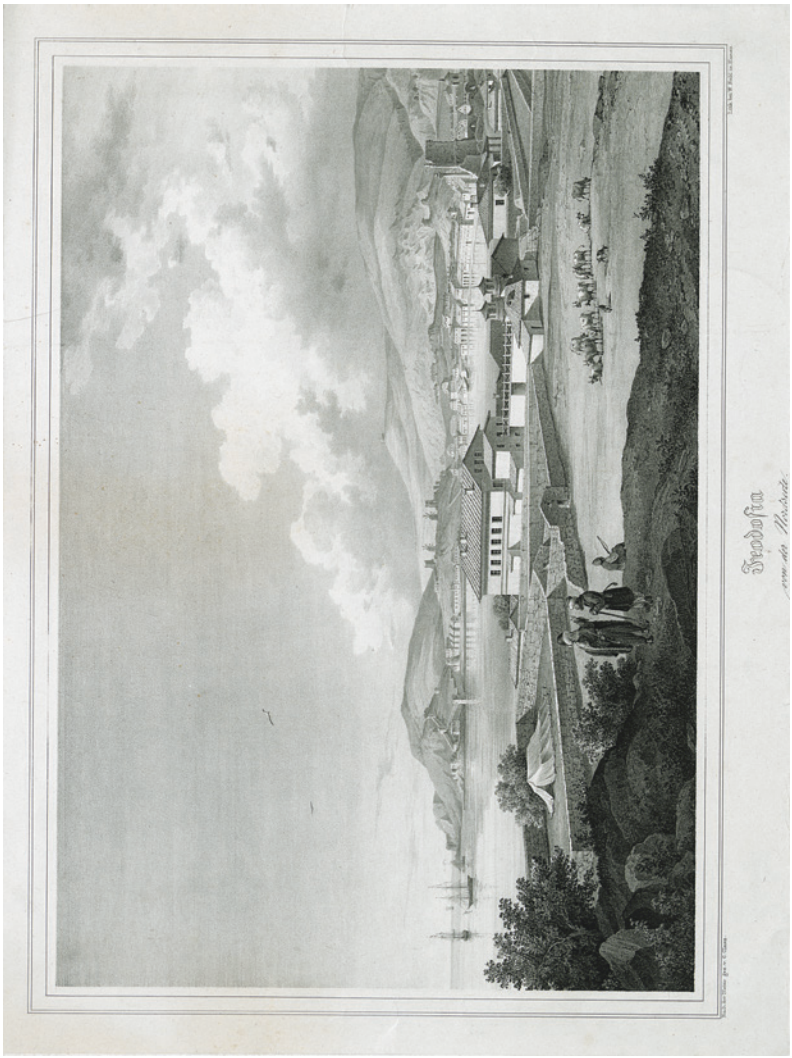
Озеро Эльтон в степи

Саратов с южной стороны



Ягодная поляна: немецкая колония

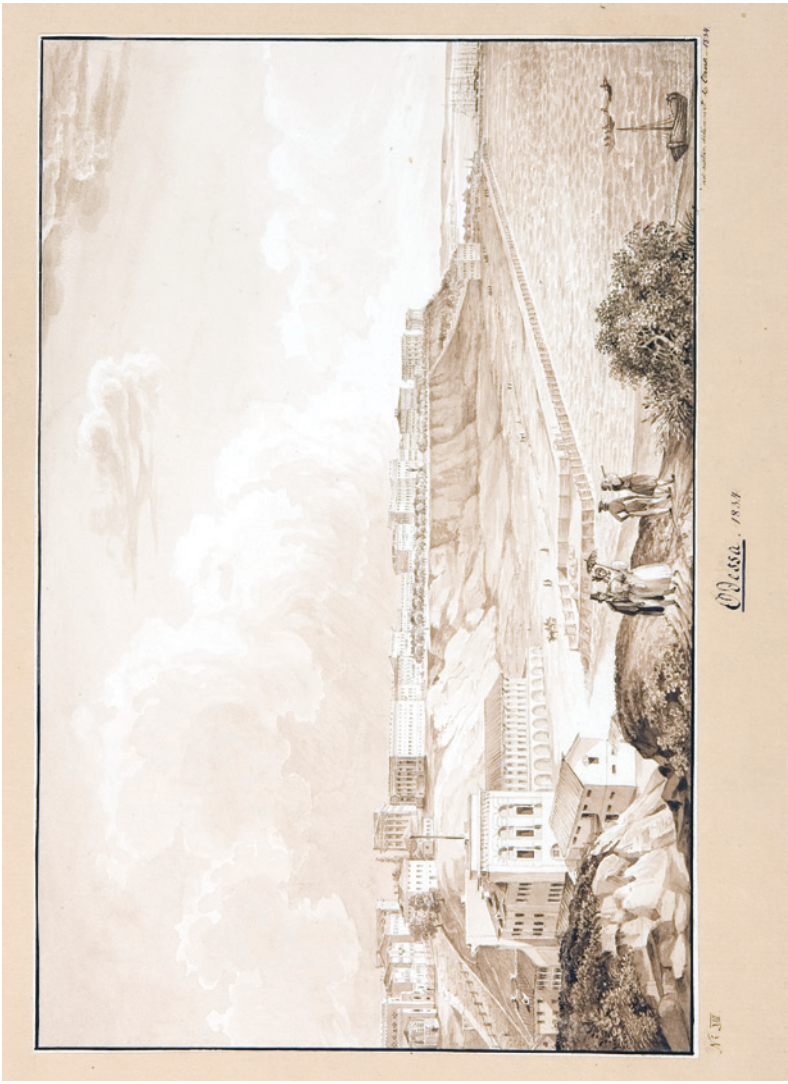
Феодосия с южной стороны



Феодосия с северной стороны

Севастополь

Симферополь с северной стороны



Одесса (1834)

Керчь (1834)

Новочеркасск

Бахчисарай

Вид на степь

Сызрань

Сарепта

Таганрог

РУССКИЙ ЭЛЕМЕНТ
К 170-летию открытия рутения

Ответственный редактор *О.В. Есипова*
Вёрстка и оригинал-макет *Л.Л. Будаева*
Дизайн обложки *В.О. Ленгник*

ИЗДАТЕЛЬСТВО МИТХТ
www.mitht.ru
119571, Москва, проспект Вернадского, 86.
Тел.: +7(495)936-89-33

Подписано в печать ./,/.,0./2 Ў,
Формат 60×84 1/16. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл.-печ. л. //*//.
Тираж 500 экз.

Отпечатано Ћ Ў ҷ њ ҷ ғ ҷ Ў ҷ ъ d Ў d Ъ ӣ Ў + ҷ ы ѓ ѝ ы
ғ њ d Љ ҷ Ў Љ ы ɢ dd У d ҳ ӣ њ Ў ү ћ њ ғ ы Х ӣ d ӣ Ъ ћ ѓ ҷ Ў ҷ Ґ Ъ d ғ Ў Љ ћ d њ Ў ы ы
20. . . 6* Ў, Х ӣ d ӣ Ъ q* Ґ Ў, Ъ Љ ҷ ɢ Ў Ћ ћ ҷ Љ ы ШҐ ж d Ъ ӣ* /-15
њ Ў Ў, &621' 011+51+37* 011+51+06

«Примите мои искренние поздравления с превосходным открытием и их изящной обработкой: благодаря им Ваше имя будет неизгладимо начертано в истории химии...»

(Из письма Я. Берцелиуса К.К. Клаусу)

ИЗДАТЕЛЬСТВО МИТХТ