

zą. Nawet kwas saletrzany zwyczajny, c. g. 1,22, rozpuszcza je prawie w jednéj chwili, bez oddzielenia siarki, z wywiązaniem drugiego niedokwasu azotu, i wydaje roztwór czerwono-żółty *siarczanu rutenium*. Sól odparowana zostawia materią bezkształtną, żółto-brunatną; przyciąga wilgoć, rozpływa się, ma smak kwaśny ściągający. Alkalia początkowo nie strącają jój roztworu; w parowaniu osiada wodnian kwasorodniku, do nieczystego kwasorodniku rodium podobny. Gaz siarkowodorowy, w jój roztworze nie wywołuje błękitnego koloru.

### O s m i u m.

688. Towarzyszy platynie; połączone z irydium tworzy ziarna osmium-irydium, w rudzie platynowej domieszane i drobnemi łuszczkami w ziarnach jój wrosłe.

Do otrzymania osmium metalicznego służy jego kwas, który w przerabianiu osmium-irydium (obacz niżej) osiada w odbieralniku, w części przechodzi do roztworu amoniaku, umieszczonego w naczyniu z odbieralnikiem połączoném. Dodając merkuryuszu do roztworu kwasu osmium, rozpuszczonego w amoniaku i kwasem solnym przesyconego: po kilku dniach digestyi w  $+40^{\circ}$  z merkuryuszem, osmium zredukowane tworzy amalgamat proszkowaty, z kalomelem

pomieszany. Mieszanina ta, starannie wymyta, w strumieniu wodoru ogrzana, zostawia osmium w proszku czarnym.

Według *Döbereinera*, roztwór kwasu osmowego, słabo kwasem solnym zaostrożony, działaniem mrówek wydaje metal, w postaci proszku błękitno-czarnego.

Pędząc parę kwasu osmowego razem z wodorem, przez rurki do czerwoności ogrzane: można otrzymać małe ilości osmium, w massach do pewnego stopnia spojnych, z metalicznym wejrzeniem. W tym stanie ma kolor do platyny podobny, z mniejszym blaskiem i odcieniem błękitnawym. W cienkich blaszkach jest nieco giętkie, sprężyste, do sproszkowania łatwe; ma c. g. około 10,0; lecz podobułem jest do prawdy, że w stanie litym jego c. g. zbliża się do platyny, ponieważ ziarna osmium-irydium mają c. g. 19,55 — 21,118 i związek w osmium bogatszy jest gatunkowo cięższy.

Osmium w zwykłym ogniu jest nietopliwe; bez przystępu powietrza nielotne. W stanie proszkowatym z amalgamatu oddzielone, bardzo łatwo się pali; jeżeli je na jednym końcu zapalono, tli się bez przerwy, wywiązuje zapach kwasu i całkowicie ulatuje. Również łatwo się ukwasorodnia kwasem saletrzanym lub wodą królewską, i utworzony kwas osmowy w destylacji przechodzi z kwasem i wodą. Jeszcze łatwiej jest palne osmium drogą mokrą otrzymane; w temperaturze zwyczajnej połyka kwasoród, wydaje kwas osmowy. Nabywając większej spojności przez wypalenie, po wyjęciu z ognia przestaje się palić i niemoże być drogą



moką ukwasorodnione. Kawałek osmium na brzegu blachy platynowej, w zewnętrznej powłoce płomienia lampy spirytusowej trzymany, czyni go po wyżej próbki równie świetnym jak płomień dwu-węglowodoru. Fenomen ten pochodzi od redukcji kwasu osmnego, w której osmium i węgiel współcześnie wydzielone, zarzą się w płomieniu. Za pomocą téj reakcji łatwo osmium wykryć, w metalach platynie towarzyszących.

689. Z kwasorodem osmium tworzy 5 związków; dwa z pomiędzy nich najwyższe, są rzeczywistemi kwasami.

**Kwasorodek osmium**,  $\text{OsO}$ , opada w proszku ciemno-zielonym, gdy do roztworu chlorku osmium i potasium dodano potażu. Działaniem wodoru i ciał palnych łatwo się redukuje; z kwasami wydaje roztwory zielone.

**Półtora kwasorodek osmium**,  $\text{Os}_2\text{O}_3$ , znany tylko w połączeniu z amoniakiem, które się w proszku czarnym oddziela, gdy mieszanina kwasu osmnego i amoniaku w  $+50^\circ$  zostaje. Związek ten rozpuszcza się w kwasach i wydaje roztwory żółte, niekrystalizujące.

**Kwasorodnik osmium**,  $\text{OsO}_2$ , z chlorku potassium i osmium węglanem potażu na gorąco strącony, opada w proszku czarnym.

**Kwas osmny**,  $\text{OsO}_4$ , związek tego metalu najważniejszy, tworzy się w wielu okolicznościach; lecz najłatwiej go otrzymują, przez rozkład kwasem saletrzanym *osmianu potażu*, który się tworzy w żarzeniu osmium z saletrą. Krystalizuje w długie igiełki białe, świetne, giętkie: ma przykry zapach rzodkwi; wzbu-

dza kaszel, sprawia ból oczu, na czas niejaki węż paraliżuje; w ogóle jest ciałem niebezpiecznym. Po niżej  $100^{\circ}$  topnieje, przed ciemną czerwonością ulatuje; obficie rozpuszcza się w wodzie; jednak kwas sublimowany dosyć leniwo do roztworu przechodzi. Alkohol i eter rozpuszczają go w znacznej ilości, lecz po kilku godzinach, szczególniej w świetle słonecznym, redukują. Skórę i bieliznę czarno plami. Rozmaite ciała organiczne także go redukują; roztwór garbnika zmienia kolor jego roztworu na błękitny. Podobnież działa kwas siarkowy. W tym stanie, zdaje się, że równie jak tungsten i molybden, tworzy związek sprzężony. Żelazo, cyna, cynk, miedź, z roztworów kwasu osmowego strącają osmium metaliczne.

Kwas osmowy jest słabym kwasem; nie czerwieni lakmusu, nierozkłada węglanów; łączy się z alkaliami, lecz te związki są nietrwałe, przez samo gotowanie część kwasu tracą.

Kwas osmowy,  $\text{OsO}_3$ , w stanie odosobnionym nieznanym, ponieważ wychodząc ze związków, rozkłada się na kwasorodnik osmium i kwas osmowy  $2(\text{OsO}_3) = \text{OsO}_2 + \text{OsO}_4$ . Z potażem połączony otrzymują, działaniem kilku kropli alkoholu na roztwór osmianu potażu. Kwas osmowy odstępował część swego kwasorodu, i opada osmion potażu  $= \text{OsO}_3, \text{KO} + 2\text{HO}$  w proszku krystalicznym, różowym. Jeżeli w roztworze znajduje się osmian razem z saletronem potażu: kwas osmowy swolna zostaje zredukowany i osmion potażu w wielkich oktaedrach krystalizuje. Można go także otrzymać, rozpuszczając kwasorodnik osmium w osmianie potażu.



Osmion potażu rozpuszcza się w wodzie; jest nierozpuszczalny w alkoholu i w eterze; w powietrzu niezmienny. Chlor rozkłada go na osmian i kwasorodnik osmium. Kwasy nawet najslabsze, strącają z niego kwasorodnik, wywiązują kwas osmny. Pod wpływem powietrza i wody zamienia się na osmian potażu.

Osmion sody otrzymują podobnie jak sól potażu; jest on łatwo rozpuszczalny; roztwór ma kolor różowy i trudno krystalizuje.

Amoniak nie łączy się z kwasem osmowym; jego związki z potażem lub sodą prędko redukuje.

Salmiak w temperaturze zwyczajnej rozkłada osmian potażu, wydaje z nim sól żółtą, zaledwie w wodzie rozpuszczalną, którą można uważać za połączenie chlorku amonium z *osmiamidem*  $= \text{ClNH}_4 + \text{OsO}_2\text{NH}_2$ . Związek ten, w strumieniu wodoru ogrzany, wywiązuje amoniak i salmiak, zostawia osmium metaliczne.

690. Dodając amoniaku do roztworu kwasu osmowego w nadmiarze ługu potażu: rozciek ciemno-pomarańczowy staje się jaśniejszym, i jeżeli jest dostatecznie stężony, osadza proszek jasno-żółty, krystaliczny, zawierający kwas właściwego składu, kwasem **osman-osmnym** zwany. Kwas ten może się utworzyć bezpośrednio, z kwasu osmowego i amoniaku, bez obecności alkaliów lub innych zasad; lecz z powodu łatwego rozkładu soli amoniakalnej, jeżeli się zaraz nie uda otrzymać ją w stanie stałym: korzystnie jest dodać zasady (KO. ZnO. AgO), która z nowym kwasem tworzy sól trudniej rozpuszczalną i trwalszą.

Z rozbioru kilku soli tego kwasu, *Fritsche* i *H. Struve* skład jego podają  $=\text{Os}_4, \text{OsN}$ ; przyjmują w nim kwas osmny sprzężony z azotkiem osmium, który się tworzy w wzajemném działaniu 1 eq. amoniaku, na 1 equiv. kwasu osmnego; lecz co się dzieje z czwartym equivalentem kwasorodu w kwasie osmnym zawartego, nie wyjaśniono.

Kwas osmanosmny można otrzymać w stanie odosobnionym, strącając roztwór soli baryty kwasem siarczany; albo téż, świeżo strąconą sól srebra, traktuje się kwasem solnym rozwołnionym. Roztwór tym sposobem otrzymany, jasno-żółty, wkrótce się rozkłada; wywiązuje gazy, osadza materią czarną osmium zawierającą, kwas osmny uwalnia.

Sole tego kwasu odznaczają się własnością wybuchania w ogrzaniu, jako dowód, że azotek osmium do składu jego wchodzi. Kwasy nie rozkładają ich w temperaturze zwyczajnej; lecz za ogrzaniem wkrótce pierwiastki kwasu rozwiązują się i wydają produkta różne, wedle gatunku soli.

691. Osmium zdaje się, tworzy tyle związków z siarką ile z kwasorodem. W parze siarki ogrzane, chętnie się z nią łączy. W roztworach jego chlorków, gaz siarkowodorowy strąca osady ciemno-brunatne, do siebie podobne, nieco w wodzie rozpuszczalne; dlatego odczynnik ten niezupełnie osmium strąca. Kwas saletrzany łatwo je rozpuszcza i na siarczany zamienia.

Roztwory kwasu osmnego z siarkowodorem ciemnieją; utworzony siarczyk osmium dopiero po dodaniu kwasu opada. Wysuszony ma kolor czarny;



w wyższej temperaturze część siarki traci, zostawia związek blasku metalicznego. W słabym i zimnym kwasie saletrzanym łatwo się rozpuszcza i na *dwusiarczan osmium* zamienia. Nierozpuszcza się w alkaliach, ich węglanach i siarko-wodnianach.

692. Ogrzewając osmium w chlorze, tworzą się dwa chlorki. Jeden niższy =  $\text{ClOs}$ , mniej lotny, obok metalu osiadający, ma kolor zielony, rozpuszcza się w wodzie na roztwór tegoż koloru, i wkrótce się rozkłada na kwas osmny, solny i osmium metaliczne. Łączy się z innymi chlorkami.

*Chlorek wyższy*,  $\text{Cl}_2\text{Os}$ , tworzy się przy nadmiarze chloru i łatwiej ulatuje. Jest żółto-czerwonawy, krystaliczny, topliwy, rozpuszczalny.

### Otrzymywanie osmium, irydium i rutenium.

693. Do otrzymania tych metalów, służą pozostałości od rudy platynowej, szczególnie zaś aliaz osmium-irydium. Związek ten, w moździerzu żelaznym doskonale sproszkowany, topi się przez godzinę z 3 cz. saletry, mocnym ogniem, w piecu dobrze ciągnącym (\*), ponieważ uchodzi kwas osmny, do oddychania nadzwyczaj szkodliwy. Gdy masa stopiona staje się zarobową, potrzeba ją na płatę metalową wylać w miejscu otwartem, ażeby uniknąć działania kwasu. Po sproszkowaniu umieszcza się w retorcie tubularnej,

(\*) *Fritsche* podaje łatwy sposób rozrobienia osmium-irydium, przez stopienie z mieszaniną potażu kaustycznego i chloranu potażu, w tyglu porcelanowym nad lampą spirytusową. Na 600 gram osmium irydium, potrzeba 100 gr. chloranu, 100 gr. potażu. Operacja wymaga około pół godziny.

z rurką którą wedle potrzeby można wlewać kwas saletrany. Do retorty dodaje się odbieralnik dobrze oziębiony. Ogrzewając retortę, kwas osmny ulatuje i boki odbieralnika białemi kryształami pokrywa. Kryształy jego rozpuszcza się w stężonym ługu potażu; dodając do niego alkoholu, opada *osmion potażu* (*osmite de potasse*), z którego można otrzymać osmium i jego związki. Gdy materye z kwasem saletrzanym w retorcie ogrzane, kwasu osmnego niewywiązują: potrzeba oblać je wodą i na filtrze zebrać pozostałość, z małej ilości kwasorodków osmium i irydium złożoną. Pozostałość tę gotuje się z wodą królewską; do roztworu zawierającego chlorki osmium i irydium, dodaje się salmiaku, który strąca ich chlorki podwójne, z chlorkiem amonium połączone. Osad ten w wodzie zawieszony, poddaje się działaniu strumienia kwasu siarkowego, który chlorek irydium i amonium zamienia na półtora-chlorek w wodzie łatwo rozpuszczalny, chlorki zaś podwójne innych metalów, zostawia niezmienione (k. 674). Chlorek osmium i amonium wypalony, zostawia osmium metaliczne.

Roztwór zawierający chlorek podwójny irydium i amonium, po odparowaniu wydaje kryształy brunatne; z nich po wypaleniu zostaje irydium.

694. *Wöhler* podaje inną drogę, do rozrobienia masy teryałów używanych. Pozostałość od rudy platynowej, albo osmium-irydium sproszkowane i kwasem solnym wymyte, dla zabrania żelaza z mozdzierza pochodzącego, z równą ilością soli kuchennej pomieszane: umieszcza w rurce szklanej, mającej do jednego końca do-



dany odbieralnik tubularny, rurką przewodnią połączony z naczyniem, słaby roztwór alkaliczny zawierającym. Drugi koniec rurki bezpośrednio łączy się z aparatem chlor wywiązującym. Rurkę ogrzewa się do słabej czerwoności, w piecyku do analizy organicznej używanym. Prowadząc chlor wilgotny przez rurkę: irydium, rutenium i osmium wydają chlorki; lecz chlorek osmium, w zetknięciu z parą wodną chlorowi towarzyszącą, zamienia się na kwas solny, osmny i osmium, które na nowo łączą się z chlorem. Kwas osmny jako lotny, przechodzi do odbieralnika i w kryształach osiada; część niezagęszczoną dostaje się rurką przewodnią do roztworu alkalicznego. Po ukończeniu działania, gdy chlor przestaje być połykanym, materye w rurce zawarte potrzeba wodą wygotować. W części nierozpuszczonej zostają materye obce i blaszki osmium-irydium nierozłożonego; do roztworu przechodzą sole podwójne irydium i rutenium, z małą ilością kwasu osmnego, który z rozkładu chlorku osmium pochodzi. Tę część można pozyskać, odpędzając połowę roztworu do odbieralnika, zawierającego słaby roztwór amoniaku.

W pozostałym roztworze mającym kolor czerwono-brunatny, po dodaniu kilku kropli amoniaku, ogrzanym w miseczce porcelanowej, tworzy się osad brunatno-czarny, wzdęty, w którym się mieści rutenium razem z osmium.

Osad ten, dokładnie wymyty, ogrzewa się w retortce z kwasem saletrzanym, dopóki kwas nieprzejdzie i osmium nie zostanie ulotnione, w postaci kwasu osmne-

go. Pozostały w retortce kwasorodek rutenium, *Claus* żarzy przez godzinę w tygelku srebrnym, z mieszaną saletry i potażu od krzemionki wolnego. Masę stopioną oblewa wodą; roztwór pomarańczowy, zawierający rutenian potażu, we flaszce zamkniętej do wyjaśnienia zostawiony, ściąga lewarkiem, zobojętnia kwasem saletrzanym. Opadający półtora-kwasorodek wzduęty, czarny, w atmosferze wodoru wypalony, zostawia rutenium metaliczne.

Po oddaleniu rutenium, roztwór zawierający sól podwójną irydium, z nadmiarem węglanu sody pomieszany, paruje się do suchości i słabo w tyglu wypala. Po wylugowaniu pozostałości, oddziela się proszek czarny, sodę zawierający, żelazem zanieczyszczony. Wypalając go w atmosferze wodoru, zostaje irydium metaliczne, z którego woda wyciąga sodę, kwas solny zabiera żelazo. Ślady osmium można z irydium oddalić, przez żarzenie w strumieniu chloru, który z sobą chlorek osmium unosi; chlorek zaś irydium mocno żarzony, albo w atmosferze wodoru ogrzany, wydaje metal w postaci masy szarzej, podobnej do platyny gąbkowej. Rodium oddziela się od irydium, przez długie i powtarzane topienie z 4 częśc. dwusiarczanu potażu, który obadwa metale ukwasorodnia, lecz tylko rodium rozpuszcza. Ługując masę stopioną, kwasorodek irydium zostaje, rodium do roztworu przechodzi.