

ОХМ

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.С.КУРНАКОВА  
АКАДЕМИИ НАУК СССР

---

И.Н.СЕМЕНОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ ХЛОРИДОВ И БРОМИДОВ ОСМИЯ

Автореферат  
диссертации на соискание ученой  
степени кандидата химических наук

Научные руководители:

доктор химических наук профессор С.А.ЩУКАРЕВ  
кандидат химических наук руководитель лаборатории Н.И.КОЛБИН

---

МОСКВА

1963

Работа выполнена на кафедре неорганической химии  
Ленинградского государственного Университета

Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова  
Академии Наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения,  
интересующихся темой диссертации, принять участие в заседаниях  
Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете  
"Вечерняя Москва".

Защита предполагается в

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения  
химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР  
канд. хим. наук М.А.Глушкова

В настоящее время в неорганической химии большое внимание уделяется изучению редких и рассеянных элементов. Для многих соединений этих элементов отсутствуют количественные данные, например – термодинамические характеристики. На кафедре неорганической химии Химического факультета ЛГУ ведется исследование плеяд бинарных и тернарных соединений редких элементов дополнительных подгрупп, в том числе платиновых металлов.

Литературные данные, касающиеся галидов осмия, весьма скучны. Большинство работ выполнены в прошлом и самом начале текущего столетия. Старые литературные данные носят чаще всего описательный характер, количественные характеристики соединений и условий их получения даны сравнительно редко, экспериментальные термодинамические данные отсутствуют. Данные разных авторов часто противоречат друг другу и потому требуют критического подхода.

Большинство авторов старых работ по хлоридам осмия не приводят данных об анализе полученных соединений. В ряде случаев состав вещества был установлен не с помощью анализа, а на основании химических аналогий. Хлориды осмия, описанные разными авторами, иногда настолько отличаются по свойствам, что возникает сомнение в правильности идентификации этих веществ. По-видимому, многие авторы имели дело не с чистыми хлоридами осмия, а со смесью хлоридов, оксихлорида и продуктов их гидролиза.

В литературе отсутствовали сведения о получении бромидов осмия прямым взаимодействием простых веществ. Единственный описанный ранее безводный бромид осмия,  $\text{OsBr}_4$ , был полученкосвенным путем, из раствора.

В последнее время повысился интерес к бинарным соединениям осмия. Об этом свидетельствуют опубликованные за последние 5-10 лет работы, касающиеся бромида, оксихлорида, фторида, карбида,

иодидов и других соединений осмия.

Представляет интерес сравнение плеяд галидов железа, рутения и осмия. При переходе от железа через рутений к осмию следует ожидать уменьшения прочности низших форм соединений и упрочнения высших форм, т.е. сдвиг вверх верхнего и нижнего пределов плеяды. У осмия можно ожидать появления более высоких форм галидов, чем у рутения. С другой стороны, имеющиеся в литературе сведения о получении дихлорида осмия находятся в противоречии с правилом об уменьшении устойчивости низших форм соединений при переходе от железа и рутения к осмию.

Целью работы являлось: 1. Установление форм устойчивых в твердом состоянии соединений в системах осмий-хлор и осмий- brom, разработка удобных и надежных способов получения чистых хлоридов и бромидов осмия и изучение их свойств. 2. Определение термодинамических характеристик и областей устойчивости этих соединений.

## I

Проведены опыты по хлорированию металлического осмия в токе хлора при 350-900°. Остатки от хлорирования при 350-550° состояли из смеси хлоридов с металлом, выше 550° оставался только металл. Получить чистые хлориды в остатке не удалось. Образующийся одновременно сублимат состоит в основном из тетрахлорида осмия, но скорость накопления сублимата мала, и для получения больших количеств тетрахлорида метод непригоден.

При хлорировании металлического осмия в ампулах газообразным хлором под давлением до 80 атм при температуре 500-550° сублимат также представлял собой смесь хлоридов осмия.

Исследованы продукты разложения гексахлороосмеата аммония в токе хлора при 330-700°. Образуются два продукта - "черный" и "коричневый" общей формулы  $Os_2Cl_{11}N$ , где  $n$  около 5 для корич-

невого и сколько ? для черного продукта. При 330–400° и времени нагревания от 1/2 до 4 часов образуется черный продукт, при 450–500° и времени нагревания 1–6 часов – коричневый продукт. Выше 550° разложение идет до металла.

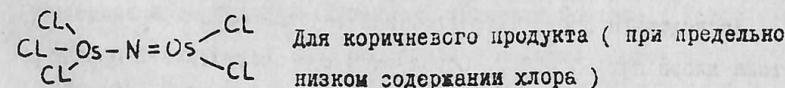
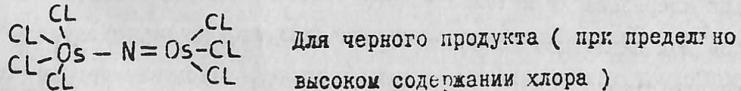
Свойства черного продукта полностью совпадают со свойствами описанного Руффом и Борнеманном трихлорида осмия, свойства коричневого продукта – со свойствами описанного теми же авторами дихлорида осмия.

Оба продукта нерастворимы в органических растворителях и, по-видимому, рентгеноаморфны. Черный продукт хорошо растворим в воде, ис при уменьшении содержания хлора растворимость уменьшается. Коричневый продукт в воде нерастворим. Черный продукт внешне похож на кристаллический, коричневый продукт представляет собой рыхлый порошок.

При нагревании сколо 500° черного продукта в откаченных ампулах или под давлением хлора 0,5 атм образуется коричневый продукт. При длительном нагревании гексахлороосмата аммония в токе хлора при 350° образующийся вначале черный продукт переходит в коричневый. Свойства и состав образцов коричневого продукта, полученных различными способами, полностью совпадают.

При 600° в токе хлористого водорода или в вакууме черный и коричневый продукты разлагаются до металла, причем черный продукт сначала переходит в коричневый.

Если предположить, что в полученных веществах азот связан с двумя атомами осмия, то вероятными структурными формулами будут:



Формулы объясняют, почему черный продукт менее устойчив, чем коричневый: при переходе от черного продукта к коричневому осмий меняет степень окисления 5 на более для него характерную и устойчивую 4.

Таким образом, разложением гексахлороосмеата аммония в токе хлора нельзя получить дихлорид и трихлорид осмия.

Была сделана попытка получить трихлорид осмия из раствора четырехокиси осмия в соляной кислоте. Полученное вещество имело состав, близкий к формуле  $\text{Os}(\text{OH})\text{Cl}_3$ .

2.

Для получения значительных количеств тетрахлорида осмия металлический осмий хлорировали в запаянных Г-образных трубках из стекла пирекс, в одном конце которых находился осмий при температуре 500–600°, в другом – жидкий хлор при комнатной температуре. Тетрахлорид конденсировался в виде толстой кристаллической корки на границе горячей и холодной зоны при температуре 250–300°. При температуре горячей зоны 600° тетрахлорид содержал небольшую примесь трихлорида; при 500–550° был получен более чистый тетрахлорид, но суолимат образовывался медленнее.

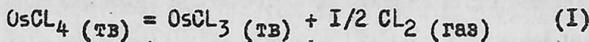
Тетрахлорид осмия в виде крупных кристаллов негигроскопичен, тонко растертый – немного гигроскопичен. При хранении в контакте с сухим воздухом поглощает кислород, старые препараты пахнут четырехокисью осмия. При нагревании таких препаратов в вакууме или в атмосфере хлора около 400° они отдают кислород в виде

$\text{OsOCl}_4$ . При комнатной температуре тетрахлорид нерастворим в органических растворителях, в жидким хлоре, в концентрированных серной и азотной кислотах; медленно гидролизуется водой и соляной кислотой, быстрее – раствором KOH. Температура начала восстановления тетрахлорида осмия водородом 140–150°. Пикномет-

рическая плотность  $d_4^{20} = 4,38 \text{ г/см}^3$ . Определены межплоскостные расстояния для тетрахлорида осмия. Выше  $450^\circ$  тетрахлорид осмия испаряется с образованием желто-коричневого пара. При нагревании до  $550^\circ$  плавления тетрахлорида не обнаружено.

При получении тетрахлорида осмия образовывалось также немного рыхлого гигроскопичного порошка состава от  $\text{OsCl}_{4,08}$  до  $\text{OsCl}_{4,31}$ . Состав порошка не менялся при выдерживании в вакууме при комнатной температуре. По-видимому, порошок представляет собой смесь тетрахлорида и более высокого хлорида осмия.

Трихлорид осмия получен термическим разложением тетрахлорида при  $470^\circ$  и давлении хлора 100-150 мм рт.ст. в течение 10-15 часов. Рентгенографически показано, что реакция идет по уравнению:



Трихлорид в этих условиях устойчив.

Трихлорид осмия представляет собой темносерый негигроскопичный порошок, нерастворимый в жидким хлоре, органических растворителях, в концентрированных азотной, серной и соляной кислотах, в разбавленной соляной кислоте и в воде. Раствор KOH гидролизует трихлорид осмия с образованием черного осадка. При хранении на воздухе трихлорид гораздо меньше поглощает кислород, чем тетрахлорид. Рентгенографически установлено, что при  $450-550^\circ$  термическая диссоциация трихлорида осмия идет до металла, без образования низших хлоридов. Выше  $450^\circ$  трихлорид возгоняется. При нагревании  $\text{OsCl}_3$  до  $600-620^\circ$  плавления не обнаружено. При  $550^\circ$  и давлении хлора 7 атм трихлорид осмия присоединяет хлор, образуя тетрахлорид. Для трихлорида определены: температура начала восстановления водородом, равная  $210-230^\circ$ , пикнометрическая плотность  $d_4^{20} = 5,30 \text{ г/см}^3$ , межплоскостные расстояния.  $\text{OsCl}_3$ , по-видимому, изоморфен  $\alpha\text{-RuCl}_3$ .

3.

Основным методом измерения давлений диссоциации хлоридов и бромидов осмия был метод зажалки равновесия в кварцевых ампулах, позволяющий определять равновесное давление галогена. Как вспомогательные использованы: динамический метод переноса и статические методы с мембранным нуль-манометром и с изотермиком. Величины давлений диссоциации вычислены из данных опытов по зажалке равновесия на основании определенного анализом количества галогена по уравнению Менделеева-Клапейрона.

Исследование термической диссоциации тетрахлорида осмия проведено в температурном интервале 697-830<sup>0</sup>К. Диссоциация идет по уравнению (1), зависимость  $\lg P$  от  $1/T$  прямолинейная, выражена уравнением:

$$\lg P = 8,528 - 6487/T.$$

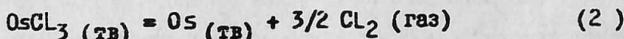
Для образования OsCl<sub>4</sub> по уравнению, обратному (1), при средней температуре опытов вычислено:

$$\Delta H_{760} = - 14,7 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{760} = - 19,3 \pm 0,5 \text{ эн. ед.}$$

При 762<sup>0</sup>К давление хлора при диссоциации OsCl<sub>4</sub> равно 1 атм.

Термическая диссоциация трихлорида осмия по уравнению



исследована в температурном интервале 726-915<sup>0</sup>К. Зависимость  $\lg P$  от  $1/T$  прямолинейная, выражена уравнением:

$$\lg P = 7,665 - 6367/T.$$

Для образования OsCl<sub>3</sub> по уравнению, обратному (2), при средней температуре опытов:

$$\Delta H_{812} = - 43,1 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{812} = - 51,9 \pm 1,0 \text{ эн. ед.}$$

При 831<sup>0</sup>К давление хлора при диссоциации OsCl<sub>3</sub> равно 1 атм.

Сведений о теплоемкостях хлоридов и бромидов осмия в литературе не найдено. Для пересчета величин  $\Delta H$  и  $\Delta S$  образования три- и тетрахлорида осмия к стандартной температуре принятые величины теплоемкостей, рассчитанные на основании атомных теплоемкостей осмия и хлора: для  $OSeCl_3$ (тв)  $C_p = 23,0$  кал/моль,  $^0K$ , для  $OSeCl_4$ (тв)  $C_p = 28,7$  кал/моль,  $^0K$ . Тогда при образовании  $OSeCl_4$ (тв) по уравнению, обратному (1)  $\Delta C_p = 1,6$  кал/моль,  $^0K$ ; при образовании  $OSeCl_3$ (тв) по уравнению, обратному (2),  $\Delta C_p = 4,9$  кал/моль,  $^0K$ . Разности теплоемкостей приняты постоянными в температурном интервале от  $298^0K$  до средней температуры тензиметрических опытов, т.е.  $760^0K$  для тетрахлорида и  $812^0K$  для трихлорида.

После пересчета к стандартной температуре получены для образования трихлорида осмия из простых веществ:

$$\Delta H_{298}^0 = - 45,6 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = - 56,8 \pm 2,0 \text{ эн.ед.}$$

На основании последней величины и стандартной энтропии для осмия и хлора вычислена стандартная энтропия твердого трихлорида осмия:

$$S_{298}^0 = 31,0 \pm 2,5 \text{ эн.ед.}$$

Для образования твердого тетрахлорида осмия по уравнению, обратному (1), получены величины:

$$\Delta H_{298}^0 = - 15,4 \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = - 20,8 \pm 1,0 \text{ эн. ед.}$$

Последняя величина в сочетании с величинами  $S_{298}^0$  для трихлорида осмия и хлора использована для вычисления стандартной энтропии твердого тетрахлорида осмия:

$$S_{298}^0 = 36,8 \pm 3,5 \text{ эн.ед.}$$

На основании полученных величин вычислены для образования тетрахлорида осмия из простых веществ:

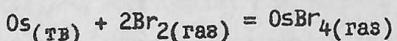
$$\Delta H_{298}^0 = - 61,0 \pm 2,8 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = - 77,6 \pm 3,0 \text{ эн.ед.}$$

Метод с мембранным нуль-манометром позволяет определить сумму давлений пара и диссоциации хлоридов осмия. Из сравнения измеренных этим методом давлений с давлениями диссоциации, определенными методом закалки равновесия, получены приближенные величины давлений паров хлоридов осмия. В исследованных температурных интервалах давления паров три- и тетрахлорида осмия значительно ниже давлений диссоциации соответствующих хлоридов.

4.

Обнаружено, что выше  $450^{\circ}$  при давлении газообразного брома 6-20 атм имеет место не описанная в литературе реакция между осмием и бромом:



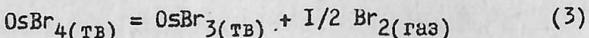
Первые опыты по получению тетрабромида осмия были проведены в запаянных трубках из стекла пирекс. Конец трубы с осмием имел температуру  $500-550^{\circ}$ , другой конец  $150-200^{\circ}$ . Давление брома составляло 6-10 атм, опыт длился до нескольких десятков часов. Полученный бромид имел атомное отношение брома к осмии 3,93 - 3,96, т.е. содержал небольшую примесь трибромида. Выход продукта был небольшим ( десятки мг на трубку объемом 50-100 мл ). Последующие опыты проводились в ампулах, в одном конце которых находился осмий при температуре  $530-580^{\circ}$ , в другом - жидкий бром при  $150-200^{\circ}$ ; давление газообразного брома составляло около 20 атм, длительность опытов 300-400 часов. Был также проведен опыт, в котором сублимат бромида перегоняли в той же ампуле при  $430-450^{\circ}$  под давлением брома около 20 атм. Перегонка 0,6 г тетрабромида осмия с атомным отношением брома к осмии 3,98 ; неперегонянный остаток имел состав, промежуточный между  $\text{OsBr}_3$  и  $\text{OsBr}_4$ .

Бромидов высшего состава ни в одном из опытов по получению бромидов осмия не обнаружено.

Тетрабромид осмия конденсируется на стеклах ампул в виде черной мелкоизернистой корки. Он негигроскопичен, нерастворим в воде, в разбавленной соляной кислоте, в концентрированных соляной, бромистоводородной, азотной и серной кислотах, нерастворим также в жидким броме и в органических растворителях (бензол, н.-октан, хлороформ и четыреххлористый углерод). Вода даже при длительном стоянии, по-видимому, не гидролизует тетрабромид, но его постепенно гидролизует 10%-ный раствор KOH. Восстановление тетрабромида осмия водородом начинается около 190°. Плотность тетрабромида, содержащего 37,2% Os и 62,2% Br,  $d_4^{20} = 5,65$ . Определены межплоскостные расстояния для  $OsBr_4$ . На основании рентгенографических данных его можно, по-видимому, отнести к кубической сингонии.

Для сравнения тетрабромид осмия был также приготовлен из раствора по методу Хепуорса и др. Показано, что такие препараты тетрабромида менее чисты, чем полученные прямым синтезом. По внешнему виду полученные из раствора образцы тетрабромида представляют собой черные негигроскопичные корки или порошки. Отношение к растворителям — такое же, как у тетрабромида, полученного из простых веществ. Основные линии на рентгенограммах тетрабромида, полученного двумя методами, совпадают, но на рентгенограммах препаратов, полученных из раствора, есть дополнительные слабые линии, связанные, вероятно, с наличием примесей. Т.к. растворный метод позволяет быстрее приготовить большие количества тетрабромида, этим методом был получен  $OsBr_4$  (а из него —  $OsBr_3$ ) для исследования термической диссоциации бромидов осмия методом закалки равновесия.

Термическим разложением бромида осмия состава, промежуточного между  $\text{OsBr}_3$  и  $\text{OsBr}_4$ , получен не описанный в литературе трибромид осмия. Бромид промежуточного состава, растертый до тонкого порошка, нагревали около 50 часов при температуре 350-400° и давлении паров брома 150-170 мм рт. ст. При этом тетрабромид осмия разлагается по уравнению:



Рентгенографически показано, что полученные таким путем препараты трибромида не содержат металлический осмий.

Трибромид осмия представляет собой темносерый порошок, негигроскопичный, нерастворимый в воде, в органических растворителях и в жидким броме. При комнатной температуре трибромид нерастворим в концентрированных соляной, бромистоводородной, азотной кислотах и в разбавленных соляной, азотной и серной кислотах. В 10%-ном растворе KOH наблюдается постепенное изменение внешнего вида порошка трибромида без перехода осмия в раствор. Плотность трибромида осмия, определенная пикнометрически  $d_4^{20} = 6,32$ . Определены межплоскостные расстояния для  $\text{OsBr}_3$ . Последний, по-видимому, изоморфен трихлориду осмия и  $\alpha$ -трихлориду рутения.

В вакууме трибромид осмия разлагается выше 300° на металл и бром. Низшие бромиды при этом не обнаружены. При нагревании  $\text{OsBr}_3$  в запаянной ампуле при 200° и давлении паров брома около 30 атм в течение 310 часов не наблюдалось присоединения брома трибромидом.

Трибромид осмия был получен также термическим разложением тетрабромида, полученного, в свою очередь, из раствора. Такие препараты трибромида представляют собой черные порошки, содержащие около 7% примесей. Отношение к растворителям такое же,

как у трибромида, полученного из простых веществ. Основные линии на порошограммах  $\text{OsBr}_3$ , полученного двумя методами, совпадают, но у  $\text{OsBr}_3$ , полученного из раствора, появляются дополнительные слабые линии, связанные, вероятно, с наличием примесей.

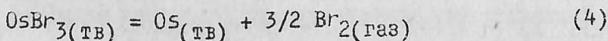
В литературе нет сведений о получении в свободном состоянии гексабромоосмиевой кислоты.

При обезвоживании раствора, полученного при реакции между  $\text{OsO}_4$  и концентрированной бромистоводородной кислотой, получено вещество, близкое по составу к формуле  $\text{H}_2\text{OsBr}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученная таким путем гексабромоосмиевая кислота представляет собой черную хрупкую гигроскопичную корку, легко растворимую в воде с образованием вишнево-красного раствора. В органических растворителях вещество нерастворимо. При длительном выдерживании вещества в экскаторе над  $\text{KCN}$  атомное отношение  $\text{Br}/\text{Os}$  уменьшается, но вещество сохраняет способность растворяться в воде. При нагревании до  $100^\circ$  в вакууме ( $10^{-5}$ - $10^{-4}$  мм рт. ст.) гексабромоосмиевая кислота разлагается до тетрабромида осмия.

При нагревании гексабромоосмеата аммония в токе углекислого газа, насыщенного при комнатной температуре парами брома, не наблюдалось образования продуктов, аналогичных образующимся при нагревании в токе хлора гексахлороосмеата аммония. Гексабромоосмеат аммония в этих условиях разлагается выше  $330^\circ$  до металла.

## 5.

Опыты с мембранным нуль-манометром показали, что диссоциация трибромида и тетрабромида осмия по уравнениям (3) и :



идет с заметной скоростью начиная примерно с  $300^\circ$ , но даже при  $340$ - $350^\circ$ , когда давление брома при диссоциации  $\text{OsBr}_3$  и  $\text{OsBr}_4$  превышает 1 атм, не удавалось достичь постоянного давления за

сотни часов. С заметной скоростью при 300–350° реакции идут только в сторону разложения бромидов.

Термическая диссоциация бромидов осмия по уравнениям (3) и (4) изучена методом закалки равновесия в кварцевых ампулах. Применение этого метода к бромидам облегчено тем, что в этом случае скорость обратных реакций еще меньше, чем для хлоридов.

Термическая диссоциация тетрабромида осмия исследована в интервале 574–643°К. Зависимость  $\lg P$  от  $1/T$  выражена уравнением:

$$\lg P = 6,841 - 3918/T.$$

Для образования  $O_5Br_4$ (тв) по уравнению, обратному (3), при средней температуре опытов 609°К:

$$\Delta H_{609} = - 9,2 \pm 0,2 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{609} = - 16,1 \pm 0,3 \text{ эн.ед.}$$

При 573°К давление брома при диссоциации  $O_5Br_4$  равно 1 атм.

Термическая диссоциация трибромида осмия исследована в температурном интервале 600–669°К. Зависимость  $\lg P$  от  $1/T$  выражена уравнением:

$$\lg P = 7,661 - 4587/T.$$

Для образования  $O_5Br_3$ (тв) по уравнению, обратному (4), при средней температуре опытов 634°К:

$$\Delta H_{634} = - 31,8 \pm 1,0 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{634} = - 53,1 \pm 1,7 \text{ эн.ед.}$$

При 630°К давление брома при диссоциации трибромида равно 1 атм.

Для пересчета изменения энталпии и энтропии при реакциях (3) и (4) к стандартной температуре использованы величины теплоемкостей, рассчитанные на основании атомных теплоемкостей осмия и брома: для  $O_5Br_3$ (тв)  $C_p = 26,1 \text{ кал/моль}, ^0\text{K}$ , для  $O_5Br_4$ (тв)  $C_p = 32,8 \text{ кал/моль}, ^0\text{K}$ . Для образования  $O_5Br_3$ (тв) по уравнению, обратному (4),  $\Delta C_p = 7,3 \text{ кал/моль}, ^0\text{K}$ ; для образования  $O_5Br_4$ (тв)

по уравнению, обратному (3),  $\Delta C_p = 2,4$  кал/моль,  $^0\text{K}$ . Разности теплопроводностей приняты постоянными в температурном интервале от  $298^0\text{K}$  до средней температуры опытов, т.е.  $609^0\text{K}$  для тетрахлорида и  $634^0\text{K}$  для трибромида. За стандартное состояние для брома принят газообразный бром.

После пересчета к стандартной температуре получены следующие величины для образования  $\text{OsBr}_3(\text{тв})$  из простых веществ:

$$\Delta H_{298}^0 = - 34,3 \pm 2,2 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = - 58,6 \text{ эн.ед.}$$

Для образования  $\text{OsBr}_4(\text{тв})$  по уравнению, обратному (3):

$$\Delta H_{298}^0 = - 9,9 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = - 17,8 \text{ эн.ед.}$$

На основании этих величин, а также стандартной энтропии для осмия и газообразного брома получены: стандартная энтропия для  $\text{OsBr}_3(\text{тв})$

$$S_{298}^0 = 37,1 \text{ эн.ед.},$$

стандартная энтропия для  $\text{OsBr}_4(\text{тв})$

$$S_{298}^0 = 48,6 \text{ эн.ед.}$$

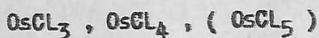
и термодинамические характеристики для процесса образования  $\text{OsBr}_4(\text{тв})$  из простых веществ

$$\Delta H_{298}^0 = - 44,2 \pm 2,8 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta S_{298}^0 = - 76,4 \text{ эн.ед.}$$

## 6.

Таким образом, в условиях опытов в твердом состоянии устойчивы следующие безводные хлориды и бромиды осмия:



Низшие пределы шкалы устойчивых в твердом состоянии хлоридов и бромидов осмия - тригалогиды. Получены данные, указывающие на

существование более высокого хлорида осмия, вероятнее всего —  $\text{OsCl}_5$ . Сообщения Клауса, а также Мората и Вишни о получении октахлорида и октабромида осмия следует считать ошибочными, т.к., по современным данным, даже октафторид осмия неустойчив в обычных условиях.

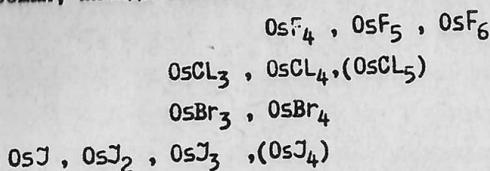
Полученная величина теплоты образования твердого тетрахлорида осмия совпадает с имеющейся в литературе оценочной величиной Бруэра, остальные полученные термодинамические характеристики отличаются от оценочных величин Бруэра. Качественные наблюдения над летучестью тетрахлорида и тетрабромида осмия также не подтверждают оценок Бруэра.

На основании полученных данных о термической диссоциации хлоридов осмия построена диаграмма устойчивости твердых хлоридов осмия в координатах температура — давление хлора. Из диаграммы следует, что под давлением хлора около 7 атм при достаточно длительном хлорировании можно получить в остатке: при температурах до  $560^{\circ}$  — тетрахлорид осмия, при  $570\text{--}650^{\circ}$  — трихлорид; при более высоких температурах остаток независимо от времени хлорирования будет содержать только металл.

Такая же диаграмма построена для бромидов осмия. Как следует из диаграммы, при температуре  $550\text{--}580^{\circ}$  и давлении газообразного брома до 20 атм в твердой фазе устойчив металлический осмий. Поэтому в опытах по получению бромидов, проведенных в этих условиях, остаток всегда представлял собой металл. При температуре  $450^{\circ}$  и давлении брома 20 атм в твердой фазе устойчив тетрабромид, а при температуре  $450^{\circ}$  и том же давлении брома — трибромид, поэтому в опытах по перегонке тетрабромида осмия при  $430\text{--}450^{\circ}$  и давлении брома 20 атм в остатке были три- и тетрабромид. При  $350\text{--}400^{\circ}$  и давлении газообразного брома около 200 мм рт. ст., т.е. в тех условиях, в которых был получен

трибромид осмия разложением тетрабромида, в твердой фазе устойчив металл, но разложение бромидов, особенно трибромида, идет при этой температуре очень медленно, поэтому удается получить промежуточную ступень разложения — трибромид осмия.

Таким образом, согласно нашим данным о хлоридах и бромидах осмия, а также последним литературным данным о фторидах и иодидах осмия, плеяды галидов осмия имеют вид:



В скобках стоят малоустойчивые или не окончательно идентифицированные галиды. Характер изменения плеяд при переходе от фторидов осмия к бромидам соответствует тому, какой обычно наблюдается в таких случаях. Верхние пределы плеяд довольно плавно снижаются. Если гексафторид осмия является верхним пределом плеяды фторидов, то высший хлорид, вероятно, —  $\text{OsCl}_5$ , в верхний предел устойчивых в обычных условиях бромидов — тетрабромид  $\text{OsBr}_4$ ,  $\text{OsBr}_2$ , а также низшие фториды должны диспропорционировать на осмий и более высокий галид.

Что касается иодидов осмия, то вопрос об индивидуальных соединениях в системе осмий — иод следует, по-видимому, считать нерешенным. Существование трииодида осмия, а также диодида и тетраиодида довольно вероятно из общего хода устойчивости форм соединений в рассматриваемых плеядах, но моноиодид осмия вряд ли устойчив в твердом состоянии.

Проведено сравнение теплот образования трихлоридов железа, рутения и осмия, а также трихлоридов рения, осмия, иридия и платины. Трихлориды выбраны потому, что для всех рассматриваемых элементов известны устойчивые трихлориды, причем для всех

из них, кроме трихлорида иридия, имеются экспериментальные термодинамические данные. Сравнение теплот образования трихлоридов железа ( - 93,6 ккал/моль ), рутения ( - 49 ккал/моль ) и осмия ( - 45,6 ккал/моль ) показывает, что осмий и рутений ближе по свойствам, чем рутений и железо. Из сравнения теплот образования  $\text{ReCl}_3$  ( - 63,0 ккал/моль ),  $\text{OsCl}_3$  ( см. выше ),  $\text{IrCl}_3$  ( - 50 ккал/моль ),  $\text{PtCl}_3$  ( - 48,1 ккал/моль ) видно, что при переходе от рения к осмии теплоты образования трихлоридов изменяются резче, чем при переходе от осмия к платине, причем для четных элементов ( осмий, платина ) эти величины по абсолютной величине меньше, чем для соседних элементов ( рений, иридий ).

#### ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие металлического осмия и газообразного хлора при  $350\text{--}900^\circ$  и разных давлениях хлора. Предложен метод получения тетрахлорида осмия хлорированием металлического осмия в запаянных стеклянных трубках при  $550\text{--}600^\circ$  и давлении хлора 7 атм.

2. Исследовано разложение гексахлороосмеата аммония в токе хлора при  $330\text{--}700^\circ$ , и разложение в вакууме полученных продуктов. Показано, что продукты разложения — не дихлорид и трихлорид осмия, как считалось ранее, а соединения общей формулы  $\text{Os}_2\text{Cl}_n\text{N}$ , где  $n$  равно 5–7.

3. Описанный в литературе метод получения трихлорида осмия из раствора приводит к получению препаратов, близких по составу к  $\text{Os(OH)}\text{Cl}_3$ .

4. Впервые получен чистый безводный трихлорид осмия термическим разложением тетрахлорида.

5. Рентгенографически установлено, что трихлорид осмия

диссоциирует при температурах выше  $450^{\circ}$  до металла, не образуя низших хлоридов.

6. Исследована термическая диссоциация трихлорида и тетрахлорида осмия и вычислены термодинамические характеристики этих процессов.

7. Получены данные, указывающие на возможность существования в твердом состоянии высшего хлорида осмия вероятной формулы  $\text{OsCl}_5$ .

8. Исследованы некоторые физические и химические свойства трихлорида и тетрахлорида осмия.

9. Получен синтезом из простых веществ тетрабромид осмия и впервые найдены условия, в которых имеет место взаимодействие осмия с бромом.

10. Впервые получен трибромид осмия при термической диссоциации тетрабромида осмия.

11. Установлено, что трибромид осмия разлагается при температуре около  $350^{\circ}$  до металла, не образуя низших бромидов.

12. Исследована термическая диссоциация трибромида и тетрабромида осмия и вычислены термодинамические характеристики этих процессов.

13. Исследованы некоторые физические и химические свойства трибромида и тетрабромида осмия.

14. Выделен в свободном состоянии гидрат гексабромоосмииевой кислоты и исследованы некоторые его свойства.

15. Проведено сравнение полученных термодинамических характеристик хлоридов и бромидов осмия с имеющимися в литературе оценочными величинами и с данными для соседних элементов.

Основные положения диссертации изложены в следующих статьях:

1. С.А.Щукарев, Н.И.Колбин, И.Н.Семенов. Получение трибромида осмия. Ж. неорган. химии, 6, вып.5, стр.1246-1247 (1961).
2. И.Н.Семенов, Н.И.Колбин. Безводный тетрабромид осмия. Ж. неорган. химии, 7, вып.1, стр.219 (1962).
3. Н.И.Колбин, И.Н.Семенов, Ю.М.Шутов. О формах соединений в системе осмий - хлор. Ж. неорган. химии, 8, вып.II, стр. 2422-2427(1963)

БИБЛИОТЕКА  
Отделения Химических  
наук АН СССР