

Б. Г. КАРПОВ и А. Н. ФЕДОРОВА

АНАЛИЗ ПЛАВЛЕННОЙ ПЛАТИНЫ

Плавят платину тогда, когда она уже достаточно очищена от посторонних примесей и может быть употреблена для выделки из нее изделий. Из этого определения видно, что тут мы имеем дело с продуктом, содержащим сравнительно небольшие количества (в сумме не больше 0.3%) иридия, родия, палладия и железа. Разделение элементов при таких соотношениях, как известно, всегда очень затруднительно.

При выполнении подобных анализов мы ранее пользовались способом Милиуса,¹ т. е. суммарным осаждением примесей с помощью бромноватоокислого натрия из слабо щелочного раствора, причем для образцов наиболее чистых такому осаждению предпосылалась повторная кристаллизация хлороплатината натрия, имевшая целью выделить большую часть платины в виде натриевой соли — наиболее чистого препарата платины. Маточные растворы от нескольких кристаллизаций хлороплатината служили уже объектом суммарного выделения примесей.

Для быстрой оценки степени чистоты аффинированной платины обычно служит испытание электропроводности или термотока и этим по большей части ограничиваются при выпуске платины на рынок. Время от времени все же приходится прибегать к анализу плавленной платины, чтобы судить о ходе аффинажного процесса.

В 1931 г. И. И. Черняевым был предложен метод определения иридия в хлороплатинатах, переходя через соль Пейроне.² Этот способ может быть применен и при анализе плавленной платины и является, по видимому, наиболее точным, хотя довольно мешкотным.

Изучая действие однохлористой ртути на растворы хлористых солей платиновой группы, мы пришли к мысли о пригодности этой реакции для анализа платины, содержащей очень малые количества подмесей, так как каломель не осаждает в нейтральных растворах ни родия ни иридия, а, кроме того, каломельное осаждение платины позволяет большое разбавление растворов, что выгодно в смысле возможности уменьшения адсорбции и соосаждения с платиной других металлов.

¹ Ztschr. f. anorg. u. allg. Chemie, 47, 1912, 407.

² Известия Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 8, 1931.

Ранее всего восстановление каломелем было применено нами для отделения малых количеств иридия от платины.¹ Настоящая работа имеет целью скомбинировать метод осаждения платины каломелем с методом выделения иридия, родия и железа в виде гидроксидов с помощью окиси ртути и применить эту комбинацию для анализа плавленной платины. Предварительно эта новая методика была изучена на синтетических смесях, составленных по взаимоотношению количеств составных частей так, как они обычно присутствуют в плавленной платине.

Метод анализа

Платина (3—5 г) растворяется в царской водке обычным способом. Окислы азота удаляются выпариванием раствора с соляной кислотой, причем желательнее, после двукратного выпаривания с кислотой, еще раз выпарить с водой для удаления избытка соляной кислоты, так как присутствие последней в растворе в заметных количествах может повлечь осаждение и родия вместе с платиной. Хлориды платины растворяются в воде, объем раствора доводится до 600—800 куб. см и в нем платина осаждается каломелем, как описано при отделении малых количеств иридия от платины.² В фильтрате от осажденной платины находятся иридий, родий, железо и недоосажденная платина. Перечисленные металлы отделяются от массы сулемы гидролизом с помощью окиси ртути. Кипячение с избытком окиси ртути ведется 1—1½ часа. При значительном содержании иридия гидраты имеют серо-зеленоватый тон; в случае преобладания недоосажденной каломелем платины — бурого цвета. Осадок гидратов отфильтровывается еще в горячем состоянии во избежание выделения основных солей ртути, что затрудняет фильтрование, промывается горячей водой раза два, а затем растворяется в слабой азотной кислоте, так как при наличии родия при обработке гидратов на фильтре горячей соляной кислотой может произойти восстановление родиевой соли до металла присутствующими следами каломеля (родиевые соли в кислой среде восстанавливаются каломелем). Полученный раствор выпаривается до небольшого объема, к нему прибавляется азотная кислота и хлористый аммоний и дальше кипячение ведется уже под стеклом до начала кристаллизации хлористого аммония³ (о достаточности реагентов можно судить по выделению мелких пузырьков и по наличию запаха хлора). При этом выделяется смесь хлороиридата и хлороплатината аммония. Через несколько часов стояния масса хлористого аммония растворяется в 15% растворе хлористого аммония. Осадок хлорометаллатов отфильтровывается, промывается 3—4 раза насыщенным раствором хлористого ам-

¹ Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 9, 1932.

² Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 9, 1932.

³ Заимствовано из способа И. И. Черняева. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 8, 1931.

мония. Фильтрат дополнительно кипятится с азотной кислотой до начала кристаллизации хлористого аммония для поверочной реакции на полноту выделения хлороиридата. Осадки хлорометаллатов растворяются на фильтре в горячей воде. Растворы соединяются. Если при повторном кипячении с азотной кислотой выделился иридат, (что бывает редко), фильтрование полученного раствора необходимо, так как иридат, если он при этом бывает, выделяется в мелкокристаллическом состоянии и его легко в растворе не заметить. Полученный раствор кипятится с каломелем 1—2 час. для отделения платины от иридия. Осадок платины отфильтровывается, промывается горячей водой и сжимается вместе с общей массой платины, полученной при первом восстановлении. Фильтрат, содержащий иридий, выпаривается досуха, остаток переносится в тигель (стакан вытирается влажной бумагой) и разлагается осторожным нагреванием на грелке, затем сильно прокаливается. После этого осадок окиси иридия обрабатывается слабой соляной кислотой при нагревании для удаления железа, фильтруется, сжигается и прокаливается в водороде и взвешивается. При нормальном ходе анализа иридий обработанный царской водкой платины уже не содержит.

Фильтрат от иридата, содержащий родий и железо, выпаривается досуха для удаления азотной кислоты, остаток растворяется в воде, подкисляется соляной кислотой, нагревается, и в растворе осаждаются сероводородом родий и ртуть. После отстаивания в течение ночи осадок отфильтровывается, промывается горячей водой, подкисленной соляной кислотой, сушится, сжигается (обязательно в вытяжном шкафу во избежание отравления ртутью) и восстанавливается в водороде. Полученный родий иногда содержит еще платину. Поэтому он сплавляется с пиросульфатом калия (часа 2). Оставшаяся платина обрабатывается плавико-

Таблица 1

№№ опы- тов	HgCl ₂		Pt		Ir		Rh		Fe	
	взято	найдено	взято	найдено	взято	найдено	взято	найдено	взято	найдено
1	4.0	0.0166	0.0163	0.0100	0.0108	0.0081	0.0084	0.0081	0.0081	0.0084
2	4.0	0.0166	0.0166	0.0060	0.0063	0.0081	0.0081	0.0081	0.0081	0.0085
3	4.0	0.0166	0.162	0.0080	0.0084	0.0081	0.0080	0.0081	0.0081	0.0085
4	2.5	0.0088	0.0085	0.0100	0.0101	0.0081	0.0029	0.0048	0.0048	0.0050
5	2.5	0.0088	0.0085	0.0050	0.0053	0.0010	0.0019	0.0081	0.0081	0.0082
6	2.5	0.0088	0.0081	0.0025	0.0080	0.0010	0.0012	0.0015	0.0015	0.0017
7	2.5	0.0088	0.0085	0.0100	0.0096	0.0081	не опр.	0.0048	0.0048	0.0048
8	2.5	0.0088	0.0081	0.0050	0.0046	0.0020	0.0021	0.0081	0.0081	0.0081
9	2.5	0.0088	0.0085	0.0025	0.0026	0.0010	0.0010	0.0015	0.0015	0.0018

№ п/п	Pt				Ir				Rh				Fe				
	взято		найдено		взято		найдено		взято		найдено		взято		найдено		
	в г	в %	в г	в %	в г	в %	в г	в %	в г	в %	в г	в %	в г	в %	в г	в %	
1	4.00	0.0060	0.15	0.0055	0.14	0.0025	0.062	0.0023	0.066	0.0035	0.088	0.0082	0.080	0.0025	0.062	0.0025	0.060
2	3.99	0.0040	0.10	0.0036	0.09	0.0015	0.038	0.0016	0.040	0.0025	0.062	0.0024	0.060	0.0025	0.062	0.0025	0.060
3	7.99	0.0040	0.050	0.0038	0.048	0.0015	0.019	0.0017	0.021	0.0025	0.031	0.0022	0.028	0.0025	0.031	0.0025	0.028
4	7.99	0.0020	0.025	0.0018	0.024	0.0010	0.012	0.0012	0.015	0.0010	0.012	0.0014	0.018	0.0010	0.012	0.0010	0.018
5	8.00	0.0080	0.10	0.0066	0.108	0.0035	0.044	не определ.		0.0036	0.045	0.0036	0.045	0.0036	0.045	0.0036	0.045
6	8.00	0.0060	0.075	0.0064	0.080	0.0025	0.031	0.0023	0.029	0.0028	0.035	0.0029	0.036	0.0028	0.035	0.0029	0.036
7	8.00	0.0040	0.050	0.0039	0.049	0.0015	0.019	0.0018	0.022	0.0020	0.025	0.0018	0.022	0.0020	0.025	0.0018	0.022
8	8.00	0.0020	0.025	0.0023	0.029	0.0010	0.013	0.0013	0.016	0.0008	0.01	0.0010	0.012	0.0008	0.01	0.0010	0.012

вой кислотой, если сплавление ведется в фарфоровых тиглях. Вес родия определяется по разности. В фильтрате от сульфидов, после удаления сероводорода и дальнейшего окисления, железо осаждается аммиаком. Результаты анализа искусственных смесей приводятся ниже.

Для составления смесей брались навески металлической платины, предварительно очищенной. Металлы растворялись в царской водке. К полученным хлоридам платины после удаления окислов азота, приливались определенные объемы титрованных растворов солей иридия, родия и железа. Полученные смеси разбавлялись водой и анализировались по вышеописанному методу.

Смеси составлены с расчетом иметь условия, близкие к тем, которые создаются после осаждения платины каломелем.

Если необходимо в плавленной платине определять палладий и золото, то приходится платину, полученную восстановлением каломелем, снова растворять и определять указанные металлы обычным способом.

(Поступило в Редакцию 25 января 1984.)