

В. Г. ТРОНЕВ и С. М. БОНДИН

## ДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА СМЕСИ СОЛЕЙ РОДИЯ И ИРИДИЯ

Разделение родия и иридия, по свидетельству В. Г. Карпова, является самым больным местом в аналитической химии металлов платиновой группы. Трудности их разделения заключаются прежде всего в том, что эти металлы, нерастворимые в царской водке, переводятся в раствор с большим трудом и поэтому их переосаждение с целью более полного разделения связано с кропотливыми операциями сплавления с окислителями для последующего растворения.

При существующих мокрых способах разделения иридия и родия применяются очень сильные восстановители, например хлористый ванадий при методе Б. Г. Карпова и хлористый титан при методе Джилкристы. При этом, повидимому, фактическим восстановителем является водород *in situ nascendi*, который может восстанавливать не только Rh до металла, но частично и иридий, аналогично действию Zn в кислой среде, который восстанавливает не полностью как Rh, так и Ir.

В целях облегчения повторения операций переосаждения при существующих методах разделения родия и иридия были сделаны попытки получения осадка родия с примесью иридия в растворимом состоянии. Так, например, Б. Г. Карпов осаждает Rh из смеси с Ir в присутствии солей ртути, причем получается, повидимому, амальгама, растворимая в царской водке; Джилкрист предлагает растворять Rh, осажденный из смеси с иридием сернокислым титаном, в крепкой серной кислоте при нагревании.

Поскольку даже активный водород все же обнаруживает избирательность при восстановлении смесей Ir и Rh, естественно предположить, что молекулярный водород под давлением, будучи более «нежным» восстановителем, проявляет большую избирательность по сравнению с ранее применявшимися такими энергичными восстановителями, как хлористый ванадий, двуххлористый хром и сернокислый титан.

На чем основано избирательное восстановление при действии на смеси солей различных металлов? В диссертации автора установлено, что определяющими последовательность взаимодействия водорода с компонентами раствора факторами являются величины потенциалов соответствующих переходов металл—металл-ион. В реферате работы автора, опубликованном совместно с В. В. Ипатьевым в 1935 г., указывалось, что при действии водорода на смесь  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  и  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  должна иметь место такая же последовательность, как и в случае смесей иридия с другими платиновыми металлами, так как потенциал  $\text{Rh}|\text{Rh}^{++}$  имеет величину порядка +0.6—0.8 V, меньшую по сравнению с величиной окислительно-восстановительного потенциала  $\text{Ir}^{\text{IV}}|\text{Ir}^{\text{III}}$  (+1.02 V), но большую по сравнению с потенциалом  $\text{Ir}|\text{Ir}^{\text{III}}$  (ориентировано +0.4 V).

Там же приводились результаты нескольких опытов (при атмосфере-

ном давлении водорода), указывающих на возможность осаждения Rh из смеси с иридием, причем Ir<sup>IV</sup> восстанавливается только до Ir<sup>III</sup>, и в растворе остается только иридит, весь же Rh получается в осадке.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования действия водорода под высоким давлением на смеси солей родия и иридия для их раздельного осаждения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### ДЕЙСТВИЕ H<sub>2</sub> ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА РАСТВОРЫ СОЛЕЙ РОДИЯ И ИРИДИЯ

Имеющиеся в литературе данные о действии водорода при атмосферном давлении на растворы солей родия противоречивы. Бунзен вытеснял Rh совместно с другими платиновыми металлами из кипящих растворов их солей при пропускании водорода в течение нескольких суток, в то время как Филлипсу не удалось вытеснить Rh водородом при атмосферном давлении. О действии водорода под высоким давлением в литературе совершенно нет указаний, за исключением опубликованных ранее автором нескольких предварительных опытов. Из этих предварительных опытов известно, что Rh полностью можно вытеснить при условии хорошего размешивания из растворов Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> как при атмосферном давлении, так и при повышенном, причем при атмосферном давлении также необходимо применять размешивание. Процесс вытеснения Rh из растворов проходит медленнее по сравнению с Pd, но быстрее, чем Pt и Ir. В задачи настоящей работы входило изучение влияния различных факторов — давления H<sub>2</sub>, температуры и кислотности среды — на скорость вытеснения Rh из растворов H<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> и Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>, а также из смесей его солей с солями иридия с целью их разделения.

Опыты велись в автоклаве с мешалкой так же, как это описано в нашем первом сообщении о разделении платины и иридия. Результаты опытов с растворами Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> и H<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> приведены в табл. 1. Для опыта всегда бралось 100 см<sup>3</sup> раствора соли определенной концентрации. Если по ходу исследования необходимо было производить подкисление или добавить посторонней соли, то объем раствора оставался всегда равным 100 см<sup>3</sup>, поскольку нами было ранее установлено, что при размешивании со скоростью в 600 об/мин. имеется некоторое изменение скорости вытеснения Rh с изменением объема раствора.

Из приведенных в табл. 1 опытов можно сделать следующие заключения:

1. При давлении водорода в 50 атм. и температуре 25° из растворов Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> можно полностью осадить Rh за 2—3 часа (опыты № 2 и 3), а при повышении температуры до 50° осаждение происходит даже за 1 час из растворов Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> различной концентрации.

2. Из растворов H<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> осаждение Rh при тех же условиях идет сравнительно с Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> медленнее: за 2—3 часа при 25° и 50 атм. Rh осаждается не полностью, и лишь за 5 час. достигается полное осаждение. Это можно объяснить тем, что в растворах H<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub> равновесие  $\text{RhCl}_6^{3-} \rightleftharpoons \text{Rh}^{3+} + 6\text{Cl}^-$  сдвинуто более справа налево по сравнению с растворами нейтральной соли Na<sub>3</sub>RhCl<sub>6</sub>, в результате чего замедляется реакция осаждения родия, протекающая по уравнению



Подтверждается это тем, что при увеличении концентрации свободной HCl равновесие еще более сдвигается налево и замедляется осаждение Rh, как видно из сравнения опытов № 5, 6, 7, 8 и 11.

Исключением являются результаты опытов № 9 и 10, в которых при

Таблица 1

Действие  $H_2$  под давлением на растворы  
 $Na_3RhCl_6$  и  $H_3RhCl_6$   
(исходная соль родия —  $Na_3RhCl_6$ )

№ опыта	Количество Rh в 100 см <sup>3</sup>	Конц. HCl	Давление $H_2$ (в атм.)	Температура (°C)	Продолжитель- ность опыта (часы)	Результаты (%) родии в осадке	
						1	2
1	0.140	нет . . . . .	50	25	1	79.1	
2	0.178	нет . . . . .	50	25	2	100	
3	0.178	нет . . . . .	50	25	3	100	
4	0.120	0.1N . . . . .	50	25	2	68.3	
5	0.120	—	50	25	5	100	
6	0.120	0.2N . . . . .	50	25	5	61.6	
7	0.120	0.3N . . . . .	50	25	5	76.1	
8	0.120	0.5N . . . . .	50	25	5	70	
9	0.120	1N . . . . .	50	25	5	100	
10	0.120	1N . . . . .	50	25	5	100	
11	0.120	6N . . . . .	50	25	5	21	
12	0.120	0.4N . . . . .	50	40	2	100	
13	0.120	0.1N . . . . .	50	50	2	100	
14	0.345	нет . . . . .	50	50	2	100	
15	0.345	нет . . . . .	50	50	1	100	

1 N концентрации HCl выделяется в осадок в тех же условиях весь Rh, при меньшей же концентрации HCl (0,1N, 0,2N и 0,5N) выделяется не весь Rh. Остается предположить, что существует оптимум кислотности для осаждения Rh водородом под давлением, что в дальнейшем мы надеемся более детально выяснить.

3. При повышении температуры до 50° осаждение Rh из растворов  $H_3RhCl_6$  происходит с такой же скоростью, как из растворов  $Na_3RhCl_6$ .

Из предыдущего сообщения известно, что в тех же условиях, при которых Rh выделяется водородом из растворов смесей полностью (при 25° и 50 атм.), иридаты восстанавливаются водородом только до иридитов и осадка иридия не получается в течение нескольких суток. Осаждения иридия из растворов его солей можно достигнуть только при значительно более высокой температуре: при 80° иридиевая чернь получается очень медленно и только при 100—200° выделяется за несколько часов полностью.

Исходя из этих данных, следовало ожидать, что при действии водорода под давлением при сравнительно низкой температуре (до 50°) на смеси солей родия и иридия прежде всего будет осаждаться Rh (за несколько часов), а иридиевая чернь останется в растворе. Предварительные опыты (о них говорилось в предыдущих сообщениях) указывали на возможность разделения таким образом родия и иридия. Дальнейшие опыты, результаты которых приведены в табл. 2, подтверждают эту возможность. Для опыта бралось по 50 см<sup>3</sup> исходных растворов  $Na_3RhCl_6$  и  $Na_2IrCl_6$  или соответствующих кислот с содержанием металлов в 100 см<sup>3</sup> смеси, указанным в таблице. После опыта осадок черни отфильтровывался, прокаливался в токе водорода, взвешивался и анализировался на присутствие Ir (см. табл. 2).

Таблица 2

Действие  $H_2$  под давлением на растворы солей Rh и Ir

№ опыта	Содержание Rh и Ir в 100 см <sup>3</sup> исх. раствора (г)	Добавка кислоты	Давление $H_2$ (в атм.)	Температура (°C)	Продолжитель- ность опыта (часы)	Результаты	
1	Rh — 0.062 . . . Ir — 0.042 . . .	{ нет	30	50	2	В осадке 0.041 г Rh без Ir	
2	Rh — 0.021 . . . Ir — 0.042 . . .	{ нет	30	50	3	В осадке 0.022 г Rh с при- месью Ir	
	От пред. опыта, т. е.						
3	Rh — нет . . . Ir — 0.042 . . .	{ нет	30	50	3	Осадка нет	
4	Rh — 0.062 . . . Ir — 0.042 . . .	{ 1 N HCl	50	50	1	В осадке 0.047 г Rh без Ir	
5	Rh — 0.062 . . . Ir — 0.042 . . .	{ —	50	50	2	В осадке 0.062 г Rh без Ir	
6	Rh — 0.280 . . . Ir — 0.042 . . .	{ нет	100	50	2	В осадке 0.278 г Rh без Ir	
7	Rh — 0.280 . . . Ir — 0.042 . . .	{ нет	100	50	3	В осадке 0.279 г Rh без Ir	
8	Rh — 0.280 . . . Ir — 0.042 . . .	{ 1 N HCl	100	50	3	В осадке 0.270 г Rh без Ir	
9	Rh — 0.345 . . . Ir — 0.385 . . .	{ нет	50	50	3	В осадке 0.39 г Rh с при- месью Ir	
10	Rh — 0.345 . . . Ir — 0.385 . . .	{ 1 N HCl	50	50	3	В осадке 0.345 г Rh без Ir	
11	Rh — 0.345 . . . Ir — 0.385 . . .	{ нет	50	75	3	В осадке смесь Rh и Ir (вес 0.672 г)	

Из приведенных результатов осаждения Rh из смесей с иридием можно сделать следующие выводы:

1. При температуре 50° и давлении водорода от 30 до 100 атм. можно осадить в течение 2—3 час. весь Rh, оставив в растворе Ir. После осаждения Rh, как показывает опыт № 3, при тех же условиях осадка Ir не получается, как и следовало ожидать, так как Ir можно осадить только при значительно более высокой температуре.

2. Наличие свободной 1N HCl в растворе солей родия и иридия способствует осаждению родия без примеси иридия, как показывают опыты № 9 и 10.

3. При повышении температуры до 75°, как и следовало ожидать, осаждается смесь родия с иридием, так как при этой температуре начинается довольно быстрое осаждение иридия, катализируемое, по всей вероятности, осажденным в первую очередь родием.

Таким образом, придерживаясь определенных условий опыта, можно разделить родий и иридиев водородом под давлением. Преимущества данного метода: 1) быстрота отделения родия от иридия, 2) отсутствие каких-либо загрязнений реагентами, так как единственным реагентом является чистый водород. В дальнейшем мы пытались выяснить возможность применения данного метода для разделения родия и иридия в присутствии солей неблагородных металлов.

## ВЛИЯНИЕ СОЛЕЙ НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА РАЗДЕЛЕНИЕ РОДИЯ И ИРИДИЯ ВОДОРОДОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Разделению родия и иридия при существующих методах препятствуют обычно примеси к ним неблагородных металлов, например меди, железа и др. Если от примесей, адсорбированных осадками Rh или Ir, солей железа можно сравнительно легко освободиться щадительным промыванием осадков, то от примесей меди освободиться гораздо труднее. Так, например, Вильм (Wilm), испытав несколько общепринятых методов отделения платиновых металлов от примесей железа и меди, не мог полностью освободиться от меди и пытался выделить чистые платиновые металлы действием водорода на растворы, содержащие все платиновые металлы наряду с неблагородными. Вопреки ожиданию Вильма, после пропускания водорода в этот раствор в течение 24 час. в осадке получились не только платиновые металлы, но и часть неблагородных металлов, в частности медь. При этом Вильм не достиг, повидимому, полноты осаждения платиновых металлов, так как он не исследовал желтый фильтрат от осадка металлов. Несомненно, что при полном осаждении количество примесей в осадке было бы еще больше. На основании этих опытов Вильм пришел к заключению о том, что платиновые металлы обладают характерным свойством — восстанавливаться из смесей с медью и свинцом с примесями последних. Это свойство он объяснял, с одной стороны, поверхностными явлениями (адсорбцией) и, с другой стороны, химическим средством платиновых металлов к меди и свинцу. Хотя это объяснение носит слишком общий характер и не дает указаний на пути устранения примесей неблагородных металлов в осадках платиновых металлов, все же факты, наблюденные Вильмом, необходимо учесть при разделении родия и иридия в присутствии неблагородных металлов при любом методе. Для нас прежде всего представляло интерес выяснить оставленный Вильмом без ответа вопрос о природе загрязнений платиновых металлов медью, а именно: находится ли медь в виде восстановленного водородом металла или адсорбирована в виде солей окиси или окиси меди. С этой целью были поставлены опыты со смесями солей Rh и Cu, Rh и Fe. Результаты их приведены в табл. 3.

Опыты № 1, 2, 3, 4 и 5 (табл. 3) иллюстрируют действие водорода при давлении 30 атм. и температуре 50° на чистые исходные растворы  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$ ,  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ ,  $\text{CuCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ . Оказывается, что при этих условиях Rh за 2 часа полностью осаждается в виде черни, а  $\text{Ir}^{IV}$ ,  $\text{Fe}^{III}$  и  $\text{Cu}^{II}$  переходят лишь в незначительной части в низшие ступени окисления — в  $\text{Ir}^{III}$ ,  $\text{Fe}^{II}$  и  $\text{Cu}^{I}$ , не давая осадков. Далее, из опытов № 6, 7 и 8 следует, что если окисного железа, хотя и задерживает осаждение Rh водородом, но только при значительной концентрации и в присутствии соляной кислоты. Во всех трех опытах осаждения Rh водородом из смеси  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  и  $\text{FeCl}_3$  в результате получается в осадке Rh-чернь, а в растворе смесь  $\text{Fe}^{II}$  с  $\text{Fe}^{III}$  с преобладанием последнего при повышенной исходной концентрации  $\text{FeCl}_3$  и добавке HCl. Осадок Rh, щадительно отмытый на фильтре разбавленной HCl и водой до прекращения реакции на железо с роданистым аммонием, после прокаливания оказывается не содержащим примесей железа.

Сложнее обстоит дело в случае действия водорода на смесь солей родия с медью. Как видно из опытов № 9, 10, 11 и 12, родий при 25—50° и 30 атм. давления водорода в течение нескольких часов не восстанавливается из смеси  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  и  $\text{CuCl}_2$ , между тем как из чистого раствора  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  в этих же условиях Rh осаждается довольно быстро. Из опыта № 12 видно, что только при 75° начинается заметное действие водорода на смесь, причем Rh не осаждается, а в осадке получаются белые кристаллы  $\text{CuCl}$ . Образование в осадке  $\text{CuCl}$  было неожиданным для нас, так как по литературным данным кристаллическая полухлористая медь образуется

Таблица 3

Действие  $H_2$  под давлением на растворы солей Rh, Cu и Fe

№ опыта	Колич. в 100 см <sup>3</sup> исх. раствора в виде $Na_3RhCl_4$	Колич. в 100 см <sup>3</sup> исх. раствора $Na_3RhCl_6$	Колич. Cu или Fe в 100 см <sup>3</sup> смеси в виде хлорида	Температура (°C)	Давление $H_2$ (атм.)	Продолжитель- ность опыта (часы)	Результаты	
							Природы осадка	Состав осадка
1	0.3450	нет	нет	50	30	2	В осадке 100% Rh	
2	0.0345	нет	нет	50	30	2	В осадке 100% Rh	
3	нет	0.0385	нет	50	30	3	Осадка нет <sup>1</sup>	
4	нет	нет	0.80 г Cu	50	30	3	Осадка нет <sup>1</sup>	
5	нет	нет	2.7 г Fe	50	30	3	Осадка нет <sup>1</sup>	
6	0.0345	нет	0.27 г Fe	50	30	2	В осадке 100% Rh; в ра- створе $FeCl_2$	
7	0.0345	нет	0.135 Fe	50	30	2	В осадке 100% Rh; в ра- створе $FeCl_2$	
8	0.0345	нет	2.7 г Fe в 1N HCl	50	30	2	В осадке 70% Rh; в растворе смесь $Na_3RhCl_6$ , Fe <sup>++</sup> и Fe <sup>+</sup>	
9	0.0345	нет	0.8 г Cu	50	30	2	Осадка нет	
10	0.0345	нет	0.80 г Cu	25	30	4	Осадка нет	
11	0.0345	нет	0.80 г Cu	30	30	2	В осадке смесь Rh с кри- сталлами $CuCl$	
12	0.0345	нет	0.80 г Cu	75	30	3	В осадке кристаллы $CuCl$ без черни; в растворе Rh	
13	0.0345	нет	0.80 г Cu	75	30	3	Осадка нет	
14	0.0345	нет	0.40 г Cu	75	30	6	Осадка нет	
15	0.0345	нет	0.16 г Cu	75	30	2	В осадке 100% Rh с при- месью $CuCl$	
16	0.0345	нет	0.16 г Cu	50	30	2	В осадке 100% Rh с при- месью $CuCl$	
17	0.0345	нет	0.16 г Cu в 6N HCl	50	30	2	В осадке 23% Rh без при- меси Cu	
18	0.0345	нет	0.16 г Cu в 3N HCl	50	30	2	В осадке 100% Rh с примесью $CuCl$	
19	0.0345	0.1925	нет	50	30	2	В осадке 100% Rh; в ра- створе $Ir^{III}$	
20	0.0345	0.1925	0.16 г Cu	50	30	2	В осадке 100% Rh; в ра- створе $Ir^{III}$ с примесью Cu	
21	0.1610	0.0017	0.009 г Cu	50	30	2	В осадке 100% Rh; в ра- створе $Ir^{III}$ с примесью Cu	
22	0.0805	0.0008	0.005 г Cu	50	30	5	В осадке 100% Rh; в ра- створе $Ir^{III}$ без примеси Cu	

<sup>1</sup> Частичное восстановление до  $Ir^{III}$ .

только при действии водорода на 2N раствор  $CuCl_2$  при давлении в 100 атм. и температуре 155—180° в течение 20 час., в наших же опытах кристаллы получились при значительно более низкой температуре (75°) и более низком давлении (30 атм.) за более короткое время (3 часа).

Первой попыткой объяснения этого факта было предположение о катализитическом действии родия на процесс восстановления  $CuCl_2$  водородом. Но оказывается, что добавленный в качестве катализатора металлический Rh (0.1 г) к раствору  $CuCl_2$  не ускорил восстановления  $CuCl_2$  водородом: раствор  $CuCl_2$  после трехчасового действия водорода остался без изменения. Оставалось считать, что осадок  $CuCl$  может получиться, вопреки литературным данным, при восстановлении  $CuCl_2$  водородом при сравнительно более низкой температуре (от 75°C) и давлении водорода в 30 атм. Необходимое условие для этого — достаточно высокая концентрация исходного раствора  $CuCl_2$ .

Далее, как видно из опытов № 13, 14, 15 и 16, Rh осаждается из смесей  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  с разбавленными растворами  $\text{CuCl}_2$  без замедления, но всегда в осадке содержится примесь меди, причем эта примесь не отмывается соляной кислотой (концентрированной и разбавленной) и, следовательно, не представляет собою  $\text{CuCl}$ , так как последняя растворилась бы в HCl, что наблюдалось нами в опытах с  $\text{CuCl}$ . Повидимому, примесь представляет собою металлическую медь, образовавшуюся в результате восстановления солей меди из поверхности частиц родиевой черни, активирующей водород.

Попытка задержать медь в растворе добавкой к нему 3*N* и 6*N* HCl, как видно из опытов № 17 и 18, привела к тому, что из 3*N* HCl родий осаждается с примесью меди, а из 6*N* HCl происходит очень медленное осаждение родия, хотя в полученном осадке и не содержится примеси меди.

Дальнейшие опыты № 19, 20, 21 и 22 показывают, что из смесей  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  и  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  можно осадить при давлении в 30 атм. и температуре 50° за 2 часа родий с примесью меди, оставив иридий и часть меди в растворе.

Таким образом, в присутствии солей меди удается также отделить Rh от Ir, но при этом как Rh, так и Ir загрязняются примесью меди, что, конечно, совершенно не желательно. Отмыть кислотами эту примесь меди от Rh и Ir полностью пока не удалось. Дело в том, что непрокаленные осадки, содержащие медь, при действии азотной кислоты растворяются, так что в растворе оказывается не только вся медь, но и большая часть родия. Этот известный факт объясняется, повидимому, тем, что сплавы или твердые растворы платиновых металлов с неблагородными, как это неоднократно наблюдалось, лучше (по сравнению с чистыми металлами) растворяются в кислотах. Кроме того, осажденные водородом платиновые металлы обычно получаются в виде очень тонкой черни, что также облегчает их растворимость в кислотах. Попытка удаления меди из осадка Rh после прокаливания последнего в токе водорода также не дала положительных результатов, так как при этом, хотя Rh и не растворяется в заметных количествах в кислоте, но и Cu не удается полностью экстрагировать.

### ВЫВОДЫ

1. Действием водорода под давлением 30—100 атм. на растворы солей родия удается в течение нескольких часов полностью вытеснить Rh-чернь при температуре 25—50° (при условии размешивания).

2. При этих же условиях водород переводит растворы иридатов только в иридиты, не восстанавливая последние до металла.

3. На основании этого можно действием водорода под высоким давлением на смеси солей родия и иридия выделить в осадок весь родий при низкой температуре, отфильтровать осадок и из фильтрата при более высокой температуре осадить иридий, осуществив таким образом их разделение.

4. В присутствии солей железа можно разделять родий и иридий беспрепятственно, но в присутствии солей меди необходима сильно кислая среда для того, чтобы осадки родия и иридия не содержали примесей осажденной меди.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов Б. Г. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 11, 135 (1933).
2. Gilchrist a. Wicher, J. Amer. Chem. Soc., 57, 1570 (1925).
3. Ипатьев В. В. и Тронев В. Г. ДАН, I, 627 (1935).
4. Ипатьев В. В. и Тронев В. Г. ДАН, II, 29 (1935).
5. Bunsen. Lieb. Ann., 146, 265 (1865).
6. Бриннер. Pogg. Ann., 122, 153 (1864).
7. Phillips. Amer. Chem. J., 16, 255 (1894).
8. Wilm. Ber., 18, 629 (1881).

Поступило в редакцию 31 декабря 1939 г.

## СОДЕРЖАНИЕ ПРЕДЫДУЩИХ ВЪ-СКОВ

### ИЗВЕСТИЙ ИНСТИТУТА (СЕКТОРА) ПО ИЗУЧЕНИЮ ПЛАТИНЫ И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Вып. 1, под редакцией Л. А. Чугаева. 1920. (*Распродан.*)

*Содержание:* Л. А. Чугаев. О назначении и задачах Института по изучению платины и других благородных металлов. — Исследования над комплексными соединениями платины: I. Л. А. Чугаев и М. С. Григорьева. О гидразиновых соединениях платины. — II. Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. О гидроксиламиновых соединениях платины.

Вып. 2, под редакцией Л. А. Чугаева. 1921. Цена 95 к.

*Содержание:* Исследования над комплексными соединениями платины: III. Л. А. Чугаев и Н. К. Шеницын. О некоторых молекулярных перегруппировках в комплексных соединениях платины. — IV. Л. А. Чугаев. Новый способ получения солей хлоро- и бромо-платотриаминового ряда (солей ряда Клеве). — V. Л. А. Чугаев и С. С. Кильтынович. Об аммиачных соединениях платонитрита. — VI. Л. А. Чугаев и Н. А. Владимиров. Об изменении электропроводности в ряду аммиачных соединений платонитрита.

Вып. 3, посвященный памяти Л. А. Чугаева. 1924. (*Распродан.*)

*Содержание:* В. Н. Ильин. Светлой памяти независимого Л. А. Чугаева. — Э. Х. Фрицман. Лев Александрович Чугаев (биографический очерк). — Г. В. Пигулевский. Работы Л. А. Чугаева в области органической химии. — А. А. Гринберг. О работах Л. А. Чугаева по оптическим свойствам химических соединений. — В. Г. Хлопин. О работах Л. А. Чугаева в области комплексных соединений. — И. И. Черняев. Исследования Л. А. Чугаева в области комплексов платины. — В. В. Лебединский. Обзор работ Л. А. Чугаева по спутникам платины. — В. В. Лебединский. Институт для изучения платины и других благородных металлов. — Б. К. Климов. Памяти Л. А. Чугаева.

Вып. 4, под редакцией Н. С. Куриакова и Э. Х. Фрицмана. 1926. (*Распродан.*)

*Содержание:* Первый отдел. Л. А. Чугаев. О пентамиевых соединениях четырехвалентной платины. — Л. А. Чугаев. О новом ряде ацидо-амидо-тетраминовых производных четырехвалентной платины. — Л. А. Чугаев и С. Е. Красиков. О комплексных сульфокислотах платины. — Л. А. Чугаев. О новом комплексном основании осмия. — Л. А. Чугаев. О новом ряде комплексных солей иридия, содержащих гидразин. — Л. А. Чугаев с сотрудниками. О комплексных соединениях платины и палладия с органическими сульфидами. — Э. Х. Фрицман. О комплексных соединениях платины и палладия с органическими селенидами. — В. В. Лебединский. О новом ряде комплексных соединений трехвалентного иридия. — И. И. Черняев. Мононитриты двухвалентной платины. — А. А. Гринберг. О приложении теории Гоша к комплексным соединениям. — Л. А. Чугаев, М. С. Сканави-Григорьева и А. Позняк. О платиновых соединениях гидразина и изонитрилов. — Н. С. Куриаков и В. А. Немилов. Твердость, микроструктура и электропроводность сплавов платины с серебром. — В. В. Лебединский и В. Г. Хлопин. Выделение чистой платины из платиновой руды (шлаковой платины). — В. Г. Хлопин. Новая качественная реакция на иридий и колориметрическое определение небольших количеств иридия в платине. — В. Н. Иванов. Новые соединения и новый способ определения платины, палладия и родия. — Труды Аналитической комиссии Платинового института. — Б. Г. Карпов. Новый метод разделения платины и иридия. — О. Е. Звягинцев. Быстрое определение палладия и платины. — Второй отдел. Рефераты, обзоры и извлечения.

Вып. 5, под редакцией Н. С. Куриакова, Э. Х. Фрицмана и О. Е. Звягинцева, посвященный столетию существования русской платиновой промышленности. 1927. (*Распродан.*)

**Содержание: Первый отдел.** О. Е. Звягинцев. К столетию русской платины. — Э. Х. Фрицман. Исторический очерк платинового дела в России. — Н. И. Степанов. Биографические сведения о некоторых деятелях в области русского платинового дела. — Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин (сост. и обраб. Э. Х. Фрицманом). О реакциях окисления комплексных соединений платины. — И. И. Черняев. Нитриты платины. (Статья II). — И. И. Черняев. К теории комплексных соединений. (Статья I). — А. А. Гринберг и Н. К. Пшеницын. О молекулярных перегруппировках гетерометаллических комплексных соединений. — А. А. Гринберг. Об особом виде реакций вытеснения, наблюдаемых на комплексных соединениях. — О. Е. Звягинцев. О тройных солях родия. — О. Е. Звягинцев. Об анализах иридия. — О. Е. Звягинцев, М. И. Корсунский и Н. Я. Селяков. Исследование сырой уральской платины на содержание дви-марганца. — **Второй отдел.** Б. Н. Меншуткин. К истории русской платины. — П. Соболевский. Об очищении и обработке сырой платины. — Кованько 1-ый. Описание способа обработки сырой платины, платиновых обрезков и опилков, введенного на С.-Петербургском монетном дворе в 1841 г. — К. Клаус. Химическое исследование остатков уральской платиновой руды и металла рутения. — Переводы и рефераты.

Вып. 6, под редакцией Н. С. Курнакова, Э. Х. Фрицмана и О. Е. Звягинцева. 1928. Цена 4 р. 50 к.

**Содержание:** Первый отдел. Б. Н. Меншуткин. Карл Карлович Клаус. — О. Е. Звягинцев. Академик Б. С. Якоби и его труды по платине. (К 125-летию со дня рождения). — И. И. Черняев. Нитриты платины. (Статья III). — И. И. Черняев. Об оптической деятельности платины. (Статья I). — И. И. Черняев. О нитритах платины. (Статья IV). — Б. Г. Карапов. Метод разделения иридия и родия сплавлением с висмутом. — Э. Х. Фрицман. К вопросу о сущности перегонки четырехокиси осмия из водных растворов и окисления осмия и его соединений в связи с регенерацией осмия. (Статья I). — Э. Х. Фрицман. Количественное определение осмия в различных его соединениях. — А. А. Гринберг. Родиды двухвалентной платины. — А. Т. Григорьев. О некоторых физических свойствах платины. — А. Т. Григорьев. О сплавах платины с золотом. — Второй отдел. Карл Клаус. Материалы к химии платиновых металлов. (Перевод с немецкого В. В. Лебединского). — В. Меггерс. Спектры платиновых металлов. (Перевод с английского С. З. Макарова). — К. Пааль и К. Амбергер. К познанию осмия. (Перевод с немецкого А. Т. Григорьева).

Вып. 7, под редакцией Н. С. Курнакова, Э. Х. Фрицмана и О. Е. Звягинцева. 1929. Цена 4 р. 20 к.

**Содержание:** Первый отдел. В. А. Немилов. Твердость, микроструктура и температурный коэффициент электросопротивления сплавов платины с железом. — В. А. Немилов. О сплавах платины с иридием. — Е. Я. Роде. О сплавах родия с висмутом. — А. Т. Григорьев. О сплавах палладия с сурьмой. — А. Т. Григорьев. О сплавах золота с сурьмой. — И. И. Черняев. О нитросоединениях платины. (Статья V. Реакции Зинина). — И. И. Черняев и А. Н. Федорова. О нитросоединениях платины. (Статья VI. Изомерия граневых динитротриаминов). — И. И. Черняев и Ф. М. Клячкина. О нитросоединениях платины (Статья VII. Цис-динитротетрамин). — И. И. Черняев и С. И. Хорунженков. О нитросоединениях платины (Статья VIII. Измерения электропроводности). — О. Е. Звягинцев, Е. А. Воронова и С. И. Хорунженков. О тройных солях родия. (Статья II). — Л. А. Чугаев и Б. П. Орелкин. О некоторых комплексных соединениях хлористой платины с аминоацидатом. (Составил Э. Фрицман). — Л. А. Чугаев и И. И. Черняев. О реакциях окисления комплексных соединений платины. (Статья II. Окисление при помощи персульфатов и свободного кислорода). (Составил Э. Фрицман). — Э. Х. Фрицман. О природе четырехокиси осмия. Обзор работ Л. А. Чугаева по осмиию. — Н. С. Курнаков и Н. А. Андреевский. О производных хлористой платотетраминовой соли. — А. М. Болдырева. Исследование кристаллов диамминовых и тетрамминовых дихлоридов палладия и платины. — Второй отдел. Э. Фрицман. Светлой памяти Льва Александровича Чугаева. — Э. Х. Фрицман. Список трудов Л. А. Чугаева. — Л. А. Чугаев. Новый способ открытия иридия в присутствии других металлов платиновой группы. — Л. А. Чугаев. Новый способ получения хлороплатинитов. — Л. А. Чугаев. Новая катализическая реакция, вызываемая черным родием. — Г. Сен-Клер-Девиль и Дебре. О платине и о сопутствующих ей металлах. (Перевел с французского Б. А. Муромцев). —

- Д. С. Негру (J. S. Negru). Обзор цен и применений металлов платиновой группы. (Перевел с французского П. Ф. Антипин). — Н. К. Пшеницын. Извлечения из протоколов заседаний Института по изучению платины и других благородных металлов за 1926—1928 гг.
- Вып. 8, под редакцией Н. С. Куриакова, Э. Х. Фрицмана и О. Е. Звягинцева. 1931. Цена 5 р.
- Содержание:* Первый отдел. Н. С. Куриаков и В. А. Немилов. О сплавах платины с медью. — Н. С. Куриаков и В. А. Немилов. О сплавах платины с никелем. — А. Т. Григорьев. Сплавы палладия с железом. — И. И. Черняев. О нитросоединениях платины. (Статья IX. Метиламиновые соединения). — И. И. Черняев. О нитро-соединениях платины. (Статья X. Реакция нитрования). — И. И. Черняев и А. Н. Федорова. О пентаминах платины. — И. И. Черняев и С. И. Хоруженко. Измерения электропроводности комплексных соединений платины. — А. А. Гринберг. К вопросу о стереохимии платосолей. — А. А. Гринберг и Г. П. Фармач. Аммиакаты аминов четырехвалентной платины как кислоты и основания. — И. И. Черняев. Метод определения небольших количеств иридия в хлорплатинатах. — Второй отдел. П. Т. Клеве. Об аммиачных основаниях платины. (Перевел с английского И. Черняев). — Н. К. Пшеницын. Извлечения из протоколов заседаний Института по изучению платины и других благородных металлов за 1929—1930 г.
- Вып. 9, под редакцией Н. С. Куриакова и О. Е. Звягинцева. 1932. Цена 4 р.
- Содержание:* Первый отдел. О. Е. Звягинцев. Памяти Н. И. Подкопаева. — А. Т. Григорьев. О сплавах палладия с никелем (с 4 фиг. и 2 табл.). — В. А. Немилов. О сплавах платины с кобальтом (с 3 фиг. и 2 табл.). — О. Е. Звягинцев. Об осмистом иридии. Статья I (с 5 фиг. и 1 табл.). — О. Е. Звягинцев и Б. К. Бруновский. Об осмистом иридии. Статья II (1 табл.). — А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. О геометрической изомерии циклически построенных соединений двухвалентной платины. — А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. О термическом разложении аммиакатов двухвалентной платины. — Труды Аналитической комиссии. I. Метод быстрого анализа шлиховой платины. II. Метод анализа шлиховой платины с определением одних благородных металлов. III. Метод анализа шлиховой платины с определением меди и железа. IV. Метод полного анализа шлиховой платины. V. Метод анализа «первого нерастворимого остатка», получающегося после растворения шлиховой платины в царской водке (1 фиг.). VI. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Новый метод разделения иридия и платины. VII. Б. Г. Карпов. Анализы металлического родия. VIII. Опробование на платину, палладий, иридий и родий слитков с высоким содержанием платины. — Труды Металлографической комиссии. I. Исследование металлов, изготовленных в СССР. II. Исследование сплавов платины с иридием производства заграничных фирм (1 фиг.). III. Исследование сплавов платины с медью, палладием и другими металлами иностранных фирм. — Н. К. Пшеницын и С. Е. Красиков. К методу получения четыреххлористого иридия. — Н. К. Пшеницын и С. Е. Красиков. К вопросу о получении чистого гидрата двуокиси иридия.
- Второй отдел. Ф. Краус и Герлах. К познанию окиси иридия. Перевел с немецкого Н. К. Пшеницын. — П. О. Ленин. Осмистый иридий и его добыча в Тасмании. Перевел с английского С. К. Шабарин (печ. в извлечениях) (с 2 фиг.). — Р. Джильхрист. Весовой метод определения рутения. Перевела с английского А. Н. Федорова под ред. Б. Г. Карпова. — Извлечение и из протоколов заседаний Института по изучению платины и других благородных металлов за 1930—1931 г. Сост. Н. К. Пшеницын.
- Вып. 10, под редакцией Н. С. Куриакова и О. Е. Звягинцева, 1932. Цена 2 р. Доклады Института по изучению платины на сессии Академии Наук, посвященной проблемам Урало-Кузбасского комбината.
- Содержание:* В. А. Немилов. Работы Платинового института в области металлических сплавов. — О. Е. Звягинцев. О формах нахождения платины и ее спутников в природе. — И. И. Черняев. О комплексных соединениях платины. — А. А. Гринберг. Физико-химические исследования в области комплексных соединений.
- Вып. 11, под редакцией Н. С. Куриакова и О. Е. Звягинцева. 1933. Цена 10 р.
- Содержание:* Первый отдел. В. В. Лебединский. Новый ряд аммиачных соединений родия (с 2 фиг.). — Н. К. Пшеницын и С. Е. Красиков. О комплексных хлоронитритах иридия (с 1 фиг.). — И. И. Черняев, Н. В. Вальденберг. О нитросоединениях платины. Статья XI. Этиламиновые соединения (с 4 фиг.). — И. И. Черняев и Т. Б. Пейзнер. О нитросоединениях платины. Статья XII. Диэтиламиновые соединения (с 1 фиг.). — И. И. Черняев и А. С. Самсонова. Об асимметричес-

ской хлористой соли типа Клеве.—И. И. Черняев и Л. Ю. Генинг. О нитросоединениях платины. Статья XIII. Реакция нитрования (с 1 фиг.).—И. И. Черняев. О действии аммиака на соль Гро.—И. И. Черняев. О нитросоединениях платины. Статья XIV. Определение азота.—И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. Внедрение пиридина во внутреннюю сферу четырехвалентной платины (с 5 фиг.).—С. И. Хорунженков. Электропроводность этилендиаминетраплатинадипиридиана.—А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. О титровании соединений двухвалентной платины перманганатом калия.—А. А. Гринберг. Исследование над комплексными соединениями двухвалентного палладия.—А. А. Гринберг и В. М. Шульман. Об эффеクте растворимости веществ в смешанных растворителях, порознь не растворяющих данное вещество (с 3 фиг.).—В. А. Немилов. О сплавах платины с хромом (с 3 фиг. и 3 табл. микротр.).—Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. К вопросу об аналитическом разделении иридия и родия.—И. Н. Плаксин и С. М. Штамова. Методика амальгамационной пробы на платину.

**Второй отдел.** С. М. Иергенсон. О строении платиновых оснований (с 4 фиг.). Перевод с нем. Е. М. Гринберг под ред. А. А. Гринберга.—Э. Уичерс, Р. Джайлкрист и В. Г. Сведенджер. Очистка шести платиновых металлов. Перевод выполнен на Гос. аффинажном заводе в Свердловске).

Вып. 12, под редакцией Н. С. Курнакова и О. Е. Звягинцева. 1935. Цена 10 р.

**Содержание:** Первый отдел. О. Е. Звягинцев и Б. К. Бруновский. Об осмистом иридии. Статья 3-я.—В. А. Немилов и Н. М. Воронов. О сплавах платины с сурьмой.—В. А. Немилов и Н. М. Воронов. О сплавах платины с родием. О. Е. Звягинцев и Б. К. Бруновский. О сплавах родия с медью.—В. В. Лебединский. Об аммиачных соединениях родия.—В. В. Лебединский и В. С. Волков. О соединениях родия с тиомочевиной.—В. В. Лебединский и И. А. Федоров. О соединениях родия с ацетонитрилом.—В. В. Лебединский, Е. С. Шапиро и Н. П. Касаткина. О соединениях иридия с тиомочевиной.—И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. О взаимодействии пиридина с солями Клеве и Жерара.—И. И. Черняев и А. М. Рубинштейн. О триаминосульфате Стромгольма.—А. А. Гринберг, В. М. Шульман и С. И. Хорунженков. Об электропроводности комплексных соединений палладия.—А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Потенциометрическое титрование платины и иридия.—Б. Г. Карпов, С. Е. Красиков и А. Н. Федорова. Анализ аффинированного осмия. (1 фиг.).—Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Анализ плавленой платины.

**Второй отдел.** В. М. Гольдшмидт и К. Петерс. К геохимии благородных металлов. (Перевод с немецкого О. Е. Звягинцева).

Вып. 13, под редакцией Н. С. Курнакова и О. Е. Звягинцева. 1936. Цена 7 р.

**Содержание:** О. Е. Звягинцев. Некролог. Н. Н. Барабоцкина.—Лебединский. О действии аммиака на растворы хлористого родия.—С. Е. Красиков, А. Н. Филиппов и И. И. Черняев. О спектре поглощения четырехокиси рутения.—А. М. Рубинштейн. О пиридиновых комплексных соединениях четырехвалентной платины.—И. И. Черняев и А. В. Бабаева. К вопросу об окислении цис- и транс-неэлектролитов двухвалентной платины азотной кислотой.—В. В. Лебединский. Выделение родия из платиновых остатков.—И. Н. Плаксин и М. А. Кожухова. Физико-химические основы процесса амальгамации.—В. В. Щекин. Амальгамация платины как электрохимический процесс.—О. Е. Звягинцев. Об осмистом иридии (ст. 4-я).—В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. О сплавах золота с марганцем.—Н. М. Воронов. Физико-химическое исследование системы платина—кремний.—Е. Я. Роде. О сплавах палладия с серебром. **Приложение.** Указатель главнейшей литературы в сплавах благородных металлов.

Вып. 14, под редакцией Н. С. Курнакова и О. Е. Звягинцева. 1937. Цена 11 р.

**Содержание:** В. А. Немилов. Памяти М. Н. Пивоваровой.—И. И. Черняев и А. Н. Федорова. О разрыве цикла комплексных соединений платины.—Н. К. Пшеницын и С. Е. Красиков. Исследование реакций окисления сульфида иридия азотной кислотой.—В. В. Лебединский и С. Ф. Силин. Нитро-пиридиновые соединения родия.—В. И. Горемыкин. Окисление гидроксидаминовых соединений платины.—И. И. Черняев и А. Д. Гельман. Об атиленовых соединениях платины.—И. И. Черняев и А. Я. Плакан. Исследование реакций между аммониевыми солями и комплексными нитросоединениями кобальта.—В. А. Немилов и Н. М. Воронов. Сплавы платины с молибденом. **Второй отдел.** Р. Шаронна. Исследование в области комплексных соединений рутения. (Перевод с французского под редакцией Б. Г. Карпова).

Вып. 15, под редакцией Н. С. Курнакова и О. Е. Звягинцева. 1938. Цена 7 руб.

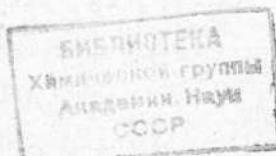
*МСД*

*Содержание: Первый отдел. И. И. Черняев и Анна Гельман.*

Изомерия этиленовых хлоридов платины. — В. В. Лебединский и Н. А. Балицкая. Новый ряд аммиачных соединений трехвалентного иридия. — В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Новые соединения родия с диметилглиоксомом. — В. В. Лебединский и И. А. Федоров. О соединениях иридия с диметилглиоксомом. — Д. И. Рябчиков. К вопросу о силе изомерных оснований комплексов двухвалентной платины. — И. И. Черняев и В. К. Широкова. О восстановлении хлороиридата аммония сахарами. — Н. И. Плаксин и М. А. Кожухова. Изменение косинуса краевого угла и времени смачивания при электроамальгамации золота. — В. Г. Тронев и С. М. Бондин. О действии соляной кислоты на благородные металлы под высоким давлением воздуха. — Б. Г. Карпов и Г. С. Савченко. К вопросу о колориметрическом определении платины. — Н. А. Фигуровский. Колориметрический метод определения небольших количеств платины в азотной кислоте и других продуктах. — Второй отдел. Р. Х. Аткинсон и А. Р. Рейпер. Металлы платиновой группы. (Сокращ. перевод с англ. С. К. Шабарина). — В. Р. Шеллер. Определение платины в платиновых шлихах. (Реферат Б. Г. Карпова).

Вып. 16, под редакцией Н. С. Курнакова и О. Е. Звягинцева. 1939. Цена 6 р. 50 к.

*Содержание: Первый отдел. И. И. Черняев. О триаминах четырехвалентной платины. — И. И. Черняев. О цис-тетрамине четырехвалентной платины. — Анна Гельман. Соединения платины с этиленовыми углеводородами. — Анна Гельман и И. Б. Литвак. Этиленовые нитрохлориды платины. — Анна Гельман. Координационная прочность этиленовых углеводородов. — С. А. Борисов-Потоцкий. О тетраминисульфатплатине. — Н. К. Пшеницын и С. К. Шабарин. К вопросу о получении тройных солей родия. — В. В. Лебединский и П. В. Симановский. О соединениях иридия с ацетонитрилом. — В. В. Лебединский и В. А. Головня. О соединениях платины с ацетонитрилом. — В. В. Лебединский и Н. Н. Мясоедов. Сульфито-аммиачные соединения родия. — С. Г. Богданов и С. Е. Красиков. Потенциометрическое титрование гидрохинона, *p*-амидофенола и *p*-метиламинофенола комплексными хлоридами четырехвалентного иридия. — Д. И. Эристави и О. Е. Звягинцев. Действие ультракоротких волн на комплексные соединения. — А. В. Бабаева. Спектры поглощения комплексных соединений. — О. Е. Звягинцев и И. А. Паульсен. Взаимодействие растворов золота с природными сульфидами. — М. В. Ефимов. Влияние лигатуры на процесс серебряного электролиза. — Второй отдел. Е. М. Вайз и Дж. Т. Иш. Свойства платиновых металлов. (Перев. с англ. С. К. Шабарина). — Джонсон и Аткинсон. Аффинаж металлов платиновой группы. (Перев. с англ. С. К. Шабарина).*



нр. 2129