

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

## ОБЗОР ГИДРОЛИТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Первые попытки применения гидролитических реакций в аналитической химии платиновых металлов относятся к началу прошлого столетия, когда ряд исследователей пытался использовать с этой целью способность комплексных хлоридов спутников платины образовывать малорастворимые гидраты окисей при такой кислотности раствора, при которой хлорид платины образует растворимые продукты гидролиза. Эти работы, вначале не ставившие себе целью количественное отделение спутников платины от самой платины, в дальнейшем были положены в основу аналитических методов их разделения, чему в значительной мере способствовало использование чувствительных индикаторов для контроля pH испытуемого раствора. Многочисленные исследования Джилкрайста и Уйчера (1924—1939 гг.), посвященные гидролитическим методам разделения платиновых металлов, позволили установить существование области концентраций водородных ионов, в пределах которой металлы платиновой группы полностью осаждаются в виде гидроокисей, за исключением самой платины. Для осмия эта область лежит между pH = 1.5—6.0, для иридия — между pH = 4—6, для Rh, Pd и Ru — при pH = 6. Однако не все реагенты, способные создавать необходимую концентрацию гидроксильных ионов, оказались пригодными в качестве нейтрализующих агентов, так как некоторые из них, например, нитрит, фосфат и гидрат окиси аммония, образуют с платиновыми металлами прочные комплексы, устойчивые по отношению к гидролизу. Соединения, применявшиеся различными исследователями в качестве нейтрализующих агентов, можно разделить на две группы: 1) суспензии углекислых солей и гидратов окисей некоторых металлов: гидрат окиси кальция (Доберейнер, Клаус), углекислый барий и углекислый кальций (Уйчес), окись ртути (Карпов), раствор бикарбоната (Джилкрайст); 2) нейтрализующие и одновременно окисляющие реагенты: гипобромит или гипохлорит (Милиус и Мапучелли), бромид-броматная смесь (Мозер и Грабер, Мозер и Хакгофер), бромат-бикарбонат (Джилкрайст).

Развитие гидролитических методов за последние 20 летшло главным образом по линии применения окислительного гидролиза, хотя можно предположить, что не все возможности при использовании суспензий углекислых солей и гидратов окисей в анализе платиновых металлов были исчерпаны.

Ниже приводится обзор оригинальных работ, касающихся применения гидролиза соединений платиновых металлов в анализе за 100 лет, начиная с 1835 г. и кончая 1943 г. В изложении этих работ мы придерживались в основном хронологической последовательности, позволяющей проследить развитие этого вопроса. Некоторые отступления от хронологического порядка были допущены нами лишь в тех случаях, где это было необходимо по соображениям целостности изложения.

В 1835 г. Доберейнер [1] впервые предложил метод очистки платины от загрязняющих ее примесей других благородных металлов путем гидролитического осаждения последних известковым молоком. Он основывался на наблюдении, что при освещении раствора хлороплатината, содержащего гидрат окиси кальция, выпадает осадок гидрата окиси платины. Это обстоятельство позволило Доберейнеру предположить, что и другие платиновые металлы также способны подвергаться гидролизу. Дальнейшие исследования показали, что гидролиз хлоридов этих металлов происходит еще легче и даже в полной темноте. Это различие в поведении при гидролизе платины и остальных платиновых металлов Доберейнер положил в основу предложенного им метода аффинажа платины.

Клаус (1844 г.) [2], применяя метод Доберейнера при очистке платины, указал на ряд недостатков этого метода, а также на некоторые моменты, не замеченные последним. Клаус установил, что в присутствии других металлов, образующих осадки с известью, платина также частично осаждается даже при недостаточном количестве осадителя, т. е. в кислом растворе и в полной темноте. Кроме того, им было обнаружено, что осаждение Ir, Rh, Os и Pd никогда не бывает полным. Попытка заменить известь раствором буры не увенчалась успехом, так как осаждение в этом случае оказалось неполным, а осажденные гидраты окисей всегда содержали некоторое количество буры.

В 1867 г. Шнейдер [3] изучал поведение различных платиновых металлов при кипячении со щелочью. Он установил, что высшие хлориды платиновых металлов восстанавливаются при этом в низшие, в то время как хлороплатинат претерпевает это превращение лишь после продолжительного кипячения. На примере нескольких анализов Шнейдер показал, что при действии извести происходит осаждение платины и палладия, но не родия и иридия. По мнению автора, роль известковой воды в аффинаже платины сводится к восстановлению высших хлоридов спутников платины в низшие, которые не осаждаются хлористым аммонием.

В 1914 г. Милиус и Мацучелли [4] вновь пытаются использовать гидролитический метод для отделения платиновых металлов от платины. Они рекомендуют в качестве осадителя щелочный раствор гипобромита, окислительное действие которого способствует осаждению иридия. Пригодность предложенного метода иллюстрируется ими на примере анализа платиновой руды. Осажденные таким образом гидраты содержали не более 0,1% платины. Авторы не претендуют на количественное отделение примесей и не дают никаких указаний относительно поведения отдельных металлов в процессе осаждения гипобромитом.

В 1924 г. была опубликована большая работа Уайчера [5], в которой автор пытается проследить поведение отдельных платиновых металлов при гидролитических реакциях с целью их количественного отделения. Эта работа, посвященная отделению родия от платины гидролитическим методом, мотивировалась отсутствием удовлетворительных количественных методов определения родия, стоимость которого по этой причине не могла быть принята во внимание при оценке сырой платины. Ближайшее исследование гидролиза комплексных хлоридов платины и родия позволило надеяться на возможность количественного отделения этих двух металлов. Было найдено, что гидрат окиси родия может осаждаться в довольно широких пределах щелочности, однако оптимальным условием осаждения следует считать  $\text{pH} = 7$ . Щелочные растворы, содержащие платину в виде хлороплатината, можно кипятить длительное время без образования нерастворимого продукта гидролиза. По мнению автора, в данном случае образуется растворимый продукт гидролиза, состав которого, вероятно, отвечает формуле  $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ . Для осаждения родия в виде гидрата Уайчес испытал ряд гидролизующих реагентов: карбонат кальция, карбонат бария и гипо-

бромит натрия. Была также сделана попытка осуществить осаждение гидрата окиси родия путем непосредственного прибавления щелочи в кипящий раствор хлоридов родия и платины. Эта попытка не увенчалась успехом, так как хлорид платины реагирует со щелочью слишком быстро, не давая возможности поддерживать определенную кислотность раствора, необходимую для количественного осаждения гидрата окиси родия.

Ниже приводятся различные варианты гидролитического метода разделения родия и платины, испытанные Уйчерсом.

### Осаждение гидрата окиси родия гипобромитом натрия

Использование гипобромита в качестве осадителя, ранее уже предложенное Милиусом и Мацучелли, автор считает вполне целесообразным, так как при действии окисляющей щелочи происходит выделение гидрата двуокиси родия, имеющего ряд преимуществ с аналитической точки зрения (темный цвет и хорошая коагуляция осадка). Для количественного отделения родия в виде гидрата двуокиси автор рекомендует кипятить раствор в течение 15—60 мин. после нейтрализации гидроокисью натрия по индикатору и прибавления гипобромита (раствора бикарбоната натрия в насыщенной бромной воде). Как показывают приведенные Уйчерсом цифровые данные, таким путем не удается полностью осадить родий; кроме того, осадок гидрата двуокиси родия загрязняется платиной. Автор указывает, что недостатки методики следует отнести за счет продолжительности кипячения и невозможности поддерживать при этом постоянную кислотность раствора.

### Отделение родия при помощи карбоната бария или карбоната кальция

Из этих карбонатов углекислый барий оказался более подходящим реагентом, так как он осаждается в виде студнеобразного осадка, мало изменяющегося при продолжительном кипячении. Благодаря большой поверхности он реагирует в качестве источника гидроксильных ионов скорее, чем карбонат кальция, который при нагревании быстро превращается в кристаллический осадок. Было найдено, что суспензии обоих карбонатов имеют примерно одинаковую щелочность. pH суспензии углекислого бария = 7.25, углекислого кальция — 7.4.

В своих опытах Уйчерс употреблял растворы хлороплатината и хлорородиата натрия и приготовлял смеси, которые содержали при общем содержании 2 г—10, 5, 2.5, 1 и 0.1% Rh. Выполненные опыты подробно описаны и результаты сведены в таблицы.

Согласно этим результатам, подходящим реагентом для гидрата окиси родия оказался углекислый барий. Двукратное осаждение в большинстве случаев достаточно, а третье необходимо лишь при требовании высокой точности. Результаты анализов второго и третьего переосаждения гидрата окиси родия указывают на то, что этот метод применим и для смесей, в которых родий преобладает. Двухвалентная платина и другие платиновые металлы осаждаются таким путем, загрязняя осадок гидрата окиси родия.

Рекомендуемый Уйчерсом метод для отделения родия от платины при помощи суспензии углекислого бария состоит в следующем: к раствору хлоридов обоих металлов при комнатной температуре прибавляют раствор щелочи NaOH до начала образования желтого осадка гидрата окиси родия (если содержание родия в растворе менее 10 мг на 100 мл раствора, нейтрализацию лучше производить по индикатору крезоловый красный). Нейтрализованный раствор разбавляют до тех пор, пока содержание металла не будет составлять более чем 1 г на 100 мл, и прибавляют смесь оди-

наковых объемов растворов кристаллического хлористого бария (90 г/л) и безводного карбоната натрия (36 г/л). Смесь содержит некоторый избыток хлористого бария. Каждого раствора берут по 1 мл на 10 мг родия, содержащегося в растворе, и не менее 2 мл на каждый грамм платины. После прибавления суспензии углекислого бария раствор быстро нагревают до кипения и кипятят в течение двух минут. Осадок отфильтровывают, промывают горячим 2%-ным раствором  $\text{NaCl}$ , затем осадок переносят вместе с фильтром обратно в стакан и растворяют при нагревании в 25 мл разбавленной соляной кислоты (1:4). Если при этом не происходит выделения углекислого газа и, следовательно, осадок не содержит избытка  $\text{BaCO}_3$ , необходимо раствор платины подвергнуть повторной обработке  $\text{BaCO}_3$ . Полученный солянокислый раствор, содержащий хлориды бария и родия, разбавляется водой, фильтруется и подвергается повторной обработке. Для смесей, содержащих 1% Rh и меньше, достаточно двукратное осаждение. Полученный, в конце концов, раствор родия и бария обрабатывается сероводородом, как это принято для выделения сульфида родия.

Автор указывает, что рекомендуемый для отделения родия и платины метод применим лишь в том случае, если в анализируемых растворах отсутствуют другие платиновые металлы или обычные тяжелые металлы; кроме того, не должны присутствовать аммонийные соли, сульфаты и ацетаты.

Точность метода иллюстрируется цифрами, показывающими ошибки в определении родия, обусловленные соосаждением платины. Размер ошибок зависит от числа переосаждений и процентного содержания родия. При 10% содержания Rh значения, найденные после 2-го осаждения, 10.10%, после третьего — 10.00%.

При 5% содержания Rh после 2-го осаждения найдено	5.07%	после 3-го	5.02%
» 1%	»	»	1.05%
» 0.1%	»	»	0.11%

После опубликования работ Уйчерса гидролитическому методу разделения и определения платиновых металлов стали уделять большое внимание. Появляется ряд работ, посвященных определению рутения, осмия, иридия, родия и палладия методами, основанными на гидролизе соединений этих металлов. Преобладающее большинство этих методов основано на окислительном гидролизе. Среди других способов использования гидролиза для целей анализа платиновых металлов можно лишь указать на работу Б. Г. Карпова [6], в которой была сделана попытка скомбинировать метод осаждения платины каломелью с методом выделения иридия, родия и железа в виде гидроокисей при помощи окиси ртути. По этой методике главная масса платины осаждается каломелью, а оставшиеся в растворе платиновые металлы (Ir, Rh) отделяются гидролизом при помощи  $\text{HgO}$ . Кипячение с избытком окиси ртути ведется 1—1.5 часа. Осадок гидратов отфильтровывается в горячем состоянии, чтобы избежать выделения основных солей ртути, и промывается горячей водой.

В 1929 г. [7], а затем в 1934 г. [8] были опубликованы работы Джилкрайста, посвященные отделению рутения от других платиновых металлов и определению его гидролитическим методом. Рутений может быть отогнан в виде летучей четырехокиси. Было замечено, что если обрабатывать нейтральный или кислый раствор, содержащий рутений, броматом натрия, образуется четырехокись рутения. В сернокислых и азотнокислых растворах ион бромата стоек. Задача заключалась в том, чтобы найти условия для быстрого и полного отделения рутения в присутствии бромата и избежать осаждения других платиновых металлов, что повлекло бы за

собой увлечение рутения в осадок. Было найдено, что перегонку четырехокиси следует вести из сернокислых растворов. Присутствие Ir, Pd, Rh и Pt не влияет на полноту отгонки четырехокиси, они остаются в растворе в виде растворимых сульфатов. В результате проведенных исследований дав метод отделения рутения из раствора, содержащего все платиновые металлы, за исключением осмия. Данна подробная рецептура: раствор, содержащий платиновые металлы, обрабатывается серной кислотой и упаривается до выделения ее паров; затем разбавляется водой до 100 мл и переносится в колбу для перегонки. К раствору прибавляется 100 мл 10%-ного раствора бромата натрия, и раствор кипятится в течение двух часов.

Точность метода иллюстрируется таблицей. Остатки рутения в растворе после дестилляции не превышают 0.1 мг.

Для определения рутения в растворах, служащих абсорбентами для четырехокиси рутения, автором был предложен метод, также основанный на гидролизе. Ссылаясь на работу Руф и Борнеман [9], относящуюся еще к 1910 г., которая посвящена определению осмия путем осаждения его гидроокиси нейтрализацией раствора щелочного осмия серной кислотой, автор пытается аналогичным путем определить и рутений. Осаджение гидроокиси рутения производится путем нейтрализации сернокислого раствора бикарбонатом натрия (индикатор метиловый красный).

В этой работе Джилкрайстом были исследованы наиболее благоприятные условия осаждения гидрата окиси рутения. Оптимальной кислотностью следует считать pH = 6.0–6.4. Были также изучены наилучшие условия прокаливания гидроокиси рутения. Известно, что при прокаливании окиси рутения часто имеют место механические потери рутения. Было установлено, что если промывать осадок разбавленным (2.5%) раствором хлористого или сернокислого аммония, можно полностью избежать потери рутения при прокаливании. Автор пытался осаждать гидроокись рутения из растворов, содержащих нитрозохлорид ( $\text{RuNoCl}_3$ ), аминосоединения рутения и избыток KCl. Установлено, что если рутений находится в виде нитрозохлорида или амина, осаждение гидроокиси затрудняется. Присутствие избытка хлористого калия не мешает осаждению. В работе дано подробное описание хода анализа: 150-мл слабокислого раствора хлорида рутения, содержащего не более 0.2 г Ru, нагреваются до кипения, к раствору прибавляется 10%-ный раствор бикарбоната до изменения цвета индикатора. Раствор вместе с выпавшим осадком кипятится до коагуляции и немедленно фильтруется. Осадок промывается холодным 2.5%-ным раствором сульфата аммония.

Ошибки определения рутения, согласно приведенным данным, не превышают 0.09%.

В 1932 г. появляются в печати новые работы, посвященные гидролитическому методу разделения и определения благородных металлов, в частности иридия и родия. Мозер и Гакгофер [10] и Мозер и Грабер [11] в поисках удовлетворительных методов анализа платиновых сплавов остановились на гидролитическом методе. По их мнению из трех возможных нейтрализующих буферных систем с нейтральным pH особого внимания заслуживают системы  $\text{HCl} - \text{HBrO}_3$  и  $\text{HBr} - \text{HBrO}_3$ . Авторы успешно применили бромид-броматную буферную систему для отделения иридия и родия от платины. pH раствора, поддерживаемый буферным действием этой системы, лежит еще в области кислых растворов, однако обеспечивает гидролиз хлоридов родия и иридия, в то время как платина остается в растворе. Преимущество бромид-броматной системы заключается, кроме того, в окислительном действии выделяющегося брома. Количественное осаждение гидрата двуокиси иридия наступает сразу после достижения равновесия системы, полное осаждение родия обеспечивается лишь при ки-

иичении в течение 1—2 час. Авторами был исследован состав продуктов гидролиза хлоридов родия и иридия, осаждаемых бромид-броматом. Для иридия состав получаемого обезвоженного осадка соответствовал, согласно приведенным в работе анализам,  $\text{IrO}_2$ ; для родия —  $\text{RhO}$  (содержание  $\text{O}_2$  равно 13.46%), а не  $\text{RhO}_2$ . Авторы предполагают, что, очевидно, здесь имеет место образование смеси окислов.

В указанных работах дан подробный ход анализа для отделения иридия и родия от платины: слабокислый раствор хлоридов Pt и Ir или Rh (до 0.3 г Rh и 0.1 г Ir в 200—400 мл) нагревается с 1.5—2.0 г бромата натрия до 60°. После растворения бромата добавляется избыток раствора бромистого натрия (1:10) и раствор нагревается до кипения в стакане, покрытом часовым стеклом, до тех пор, пока не исчезнет запах брома (3/4 часа). Осаждение заканчивается, когда при прибавлении новой порции бромид-бромата не обнаруживается запах брома и не замечается помутнения раствора. Осадок отфильтровывается и промывается раствором азотнокислого аммония. При прокаливании гидроокиси иридия следует принять соответствующие предосторожности, так как гидроокись при озолении фильтра легко взрывается (высушивание при 110°, нагревание при 100—180° на воздушной бане в токе водорода, затем прокаливание обычным путем).

Восстановленный и прокаленный осадок металлического иридия или родия промывается горячей водой, подкисленной азотной кислотой для отмывания иона натрия. Методика иллюстрируется цифрами, полученными при анализе этим методом синтетических растворов Pt и Ir и Pt и Rh. Ошибки анализов при различном соотношении Pt и названных металлов не превышает 0.0001—0.0002 г.

В названных работах была также изучена возможность отделения бромид-броматным методом иридия и родия от золота, палладия, меди и железа. Отделение золота от иридия и родия этим путем проходило так же успешно, как и отделение платины. Следует лишь отметить, что раствор хлорида золота трудно отмывается, поэтому осаждение следует вести в более разбавленных растворах.

Перенесение описанной методики на отделение палладия невозможно, так как палладий в результате индуцированной реакции выпадает в количестве 10—15%. То же явление соосаждения наблюдается и у меди. Для отделения Pd и Cu авторы рекомендуют отмывать их из восстановленных до металла гидроокисей разбавленной царской водкой (1:1) или азотной кислотой (в случае меди). Железо мешает осаждению, так как оно выпадает вместе с гидратами в виде основных солей и его не удается извлечь из металлических осадков.

Гольцер и Цауссингер [12] пользовались бромид-броматным методом при анализе сплавов платины. Указывая на продолжительность этого метода, главным образом, при осаждении родия, авторы как будто успешно преодолели эти затруднения, вводя в методику, предложенную Мозером, некоторые изменения. Причину медленного осаждения родия авторы видят в слишком низком pH раствора, обусловленном равновесной бромид-броматной системой. Если после достижения равновесия (прекращение выделения брома) прибавить к раствору 3—4 капли 10%-ного раствора соды, то моментально выпадает гидрат окиси родия. После выпадения гидрата прибавленную соду нейтрализуют несколькими каплями соляной кислоты: избыток бромид-бромата в растворе обеспечивает после непродолжительного кипячения первоначальную кислотность раствора. Этот искусственный прием, по мнению авторов, значительно ускоряет анализ.

Указывая на продолжительность методики, предложенной Мозером и его сотрудниками, как на существенный ее недостаток, Джилкрайст

[13] рекомендует осуществлять осаждение и отделение гидроокисей Ir, Pd и Rh от платины броматом натрия.

В отличие от методики, предложенной Уйчерсом еще в 1928 г. [14], в которой к слабощелочному раствору для осаждения гидроокисей названных металлов прибавляется бромат, автор нейтрализует броматный раствор бикарбонатом и фиксирует имеющуюся кислотность индикаторами. В ряде исследований Джилкрайст развел полную систему анализа для платиновой группы, пользуясь этим методом, применимым как для совместного отделения этих платиновых металлов от платины, так и для индивидуального отделения каждого из них.

Обсуждение этого нового метода, производившееся на XI международном конгрессе чистой и прикладной химии, описано в журнале Американского химического общества за 1935 г. [15]. По данному методу, разделение и определение шести платиновых металлов осуществляется следующим образом: вначале отделяется осмий путем дестилляции его летучей четырехокиси из азотокислого раствора; затем отделяется рутений отгонкой его четырехокиси из раствора сульфатов в разбавленной серной кислоте, к которой добавлен бромат натрия; осмий и рутений осаждаются из растворов, служащих абсорбентами, в виде гидроокисей и прокаливаются до металлов.

Родий, иридий и палладий отделяются от платины броматным методом, который приводится ниже.

Раствор после дестилляции четырехокиси рутения переносится в стакан, бромат разлагается соляной кислотой, после чего раствор выпаривается несколько раз с соляной кислотой до полного разрушения бромата. Остаток разбавляется 200 мл воды. Раствор нагревается до кипения и к нему прибавляется 20 мл 10%-ного раствора бромата натрия. Осторожно прибавляется 10%-ный раствор бикарбоната натрия до тех пор, пока из темно-зеленого раствора не начнет выпадать осадок. Капельной реакцией на стеклянной палочке следует время от времени проверять кислотность раствора при помощи индикатора бромкрезоловый пурпурный (изменение цвета из желтого в синий). Затем добавляется еще 10 мл брома и раствор кипятится 5 мин., после чего кислотность его уменьшается осторожным прибавлением по каплям бикарбоната натрия до изменения окраски индикатора крезоловый красный. Две стадии осаждения вводятся для того, чтобы гидроокись палладия, которая осаждается при более высоком pH раствора, выделилась полностью. Добавляется еще одна порция бромата и раствор снова кипятится в течение 5 мин. Осадок рекомендуется фильтровать через фарфоровый тигель. Осадок гидратов промывается 1%-ным раствором хлористого натрия, кислотность которого устанавливается специально между pH = 6 — 7. Затем осадок растворяется в 10—20 мл соляной кислоты при нагревании на водяной бане.

Гидраты окиси родия и палладия растворяются быстро, иридия — значительно медленнее. После полного растворения гидратов раствор упаривается с 2 г NaCl досуха, затем прибавляется 2 мл HCl, раствор разбавляется водой и осаждение повторяется. Для полного отделения платины от Rh, Ir и Pd требуется двукратное осаждение гидроокисей, а при более тщательной работе — трехкратное. Из раствора гидроокисей палладий осаждается диметилглиоксимом, родий — сероводородом, иридий — гидролизом, путем нейтрализации раствора содой до изменения окраски (индикатор бромкрезоловый пурпурный), затем прибавления бромата, как уже описано выше. Гидроокись иридия прокаливается и восстанавливается до металла со всеми требуемыми предосторожностями.

По утверждению автора, точность предложенного метода может быть сравнима с точностью лучших аналитических методов для обычных металлов.

В 1936 г. Бимиш с сотрудниками [16], удачно воспользовавшись гидролитическим методом, разработали новую методику отделения палладия от больших количеств серебра при анализе серебряных корольков. По существовавшему до сего времени методу серебро отделялось от палладия путем осаждения хлорида серебра, причем последний окклюдировал часть палладия и требовалось переосаждение. В описываемой работе гидролитический метод Джилкрайста, рекомендованный им для отделения Pd совместно с Ir и Rh от платины, предлагается для отделения палладия от большого количества серебра. С указанной целью сернокислый раствор палладия и серебра, полученный после растворения серебряного королька в серной кислоте, нейтрализовался бикарбонатом натрия до  $\text{pH} = 4$  (индикатор бромфеноловый синий). Затем раствор обрабатывался 5 мл 10%-ного раствора бромата натрия, кипятился и нейтрализовался до  $\text{pH} = 6$  (индикатор бромкрезоловый пурпурный). После кипячения раствора в течение 20 мин. осаждение двуокиси палладия заканчивалось. Осадок промывался горячей водой, затем растворялся в 4 мл горячей соляной кислоты (1:1) и кислый раствор отфильтровывался от небольшого осадка хлористого серебра. Палладий осаждался из полученного раствора диметилглиоксимом. Приведенные в работе результаты анализов говорят о большой точности предлагаемой методики.

В последние годы не появлялись в печати новые оригинальные работы, использующие принцип гидролиза соединений платиновых металлов в анализе.

Ряд авторов вводит метод Джилкрайста и Уйчерса в общую схему качественного и количественного анализа. Здесь следует упомянуть работу Майнарда с сотрудниками [18], касающуюся качественного анализа второй аналитической группы. Автор считает, что из всех методов анализа, предложенных для группы платиновых металлов, наиболее удобен для введения в общую схему анализа метод Джилкрайста. Определение Rh, Ir, Os, Ru и Pd производится обычным путем, присутствие платины обнаруживается при помощи нового реагента — хлорида диметилфенилбензиламмония.

В работе Миллер и Лоу [19], опубликованной в 1940 г., предлагается применять для анализа группы золота сочетание метода Нойес и Брай (для отделения Au и Hg) с методом Джилкрайста и Уйчерса (для отделения Pt от Pd, Rh и Ir).

Опубликованная в 1943 г. статья Джилкрайста [17] носит обзорный характер и рекомендует в качестве безупречной методики броматный метод.

## ВЫВОДЫ

1. Гидролитические методы разделения платиновых металлов вполне заслуживают серьезного внимания химиков, работающих по анализу металлов платиновой группы.

2. Гидролитические методы могут оказать существенную пользу в самых разнообразных случаях анализа платиновых металлов, так как некоторые из них могут быть с успехом применимы как при аналитическом исследовании различных материалов платинового производства, так и при анализе разнообразных платиновых сплавов, содержащих в своем составе Rh, Ir и Pd.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D o b e r e i n e r. Lieb. Ann. **14**, 251 (1835).
2. Клаус. ЖПХ. **32**, 483 (1844).
3. S c h n e i d e r. Lieb. Ann. **5**, 27 (1867).
4. M y l i u s u. M a z u c e l l i. Zeitsch. f. anorg. Chem. **87**, I (1914).
5. W i c h e r s. J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1818, May (1924).
6. Б. Г. Карпов. Изв. АН СССР, вып. 12 (1935).
7. G i l c h r i s t. Bureau of Stand. Journ. of Research **3**, 993 (1929).
8. G i l c h r i s t. Bureau of Stand. Journ. of Research **12**, 283 (1934).
9. Руф и Борнеман. Z. anorg. Chem. **65**, 429 (1910).
10. M o s e r u. H a c k h o f e r. Monatshefte f. Chem. **59**, 44 (1932).
11. M o s e r u. G r a h e r. Monatshefte f. Chem. **69**, 61 (1932).
12. H o l z e r u. Z a u s s i n g e r. Z. f. anal. Chem. **111** B, 321 (1938).
13. G i l c h r i s t. Bureau of Stand. J. of Research. **12**, 291 (1934).
14. W i c h e r s. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng. **76**, 611 (1928).
15. G i l c h r i s t u. W i c h e r s. J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2565 (1935).
16. B e a m i s h. Ind. am. Chem. Anal. Ed., vol. 8, № 2, 15 (1936).
17. G i l c h r i s t. Bureau of Stand. J. of Research. **32**, 277 (1943).
18. M a y n a r d. Journ. Chem., Educat, vol. **16**, № 2, 77, February (1939).
19. M i l l e r a. L o w e. Journ. Chem. Soc. **1263**, September (1940).