

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

Г ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. П. С. КУРНАКОВА

ИЗВЕСТИЯ
СЕКТОРА ПЛАТИНЫ
И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(ОСНОВАНЫ Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

Б

Выпуск 32

АНАЛИЗ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

~ 189



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Ч. 3.
21/2 - 56

Мин. Вн. Дел
4/18/47

THE
GARDEN
OF
EDEN



1900

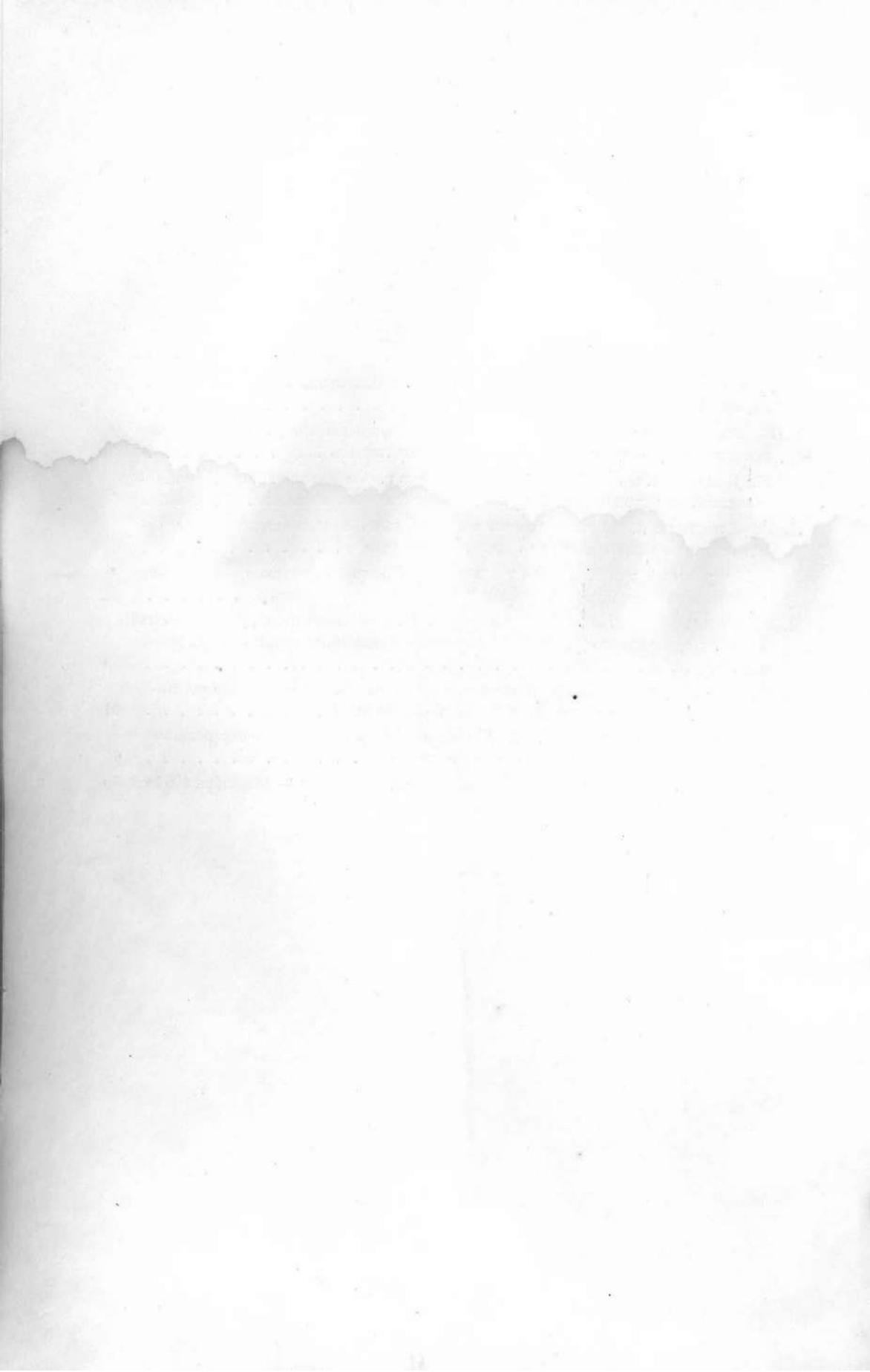


THE
GARDEN
OF
EDEN

1000

СОДЕРЖАНИЕ

Н. К. Пшеницын. Химические методы анализа благородных металлов и перспективы их развития.	5
Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Определение рутения методом потенциометрического титрования хлористым титаном	20
Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Определение палладия методом потенциометрического титрования в присутствии платины	31
Н. А. Езерская. Применение полярографического метода анализа и амперометрического титрования для определения золота	38
Б. А. Муромцев и В. Д. Ратникова. Полярографическое определение примесей неблагородных металлов в аффинированной платине	52
М. А. Ченцова, В. Г. Левнан и М. П. Юфа. Фотоколориметрический метод определения меди в сплавах платина — медь и палладий — серебро — медь	59
В. М. Пешкова, В. И. Шленская и А. И. Рашевская. Колориметрическое определение палладия оксимами	61
В. Ф. Барковский и М. С. Усова. Колориметрическое определение меди в присутствии больших количеств золота	75
Резолюция III Совецания по анализу благородных металлов 16—18 ноября 1954 г.	80



методов перевода платиновых металлов в раствор [34—36], предварительное обогащение, хлорирование материалов, применение гидролиза и нитрования и ряд других методов способствовали успешному разрешению этого вопроса.

Произведенные за последние годы исследования по потенциметрическому определению платиновых металлов, входящих в состав сложных смесей, и работы по отделению благородных металлов от неблагородных примесей при помощи ионного обмена позволяют внести дальнейшие изменения в схему анализа платиновых металлов путем замены весовых определений некоторых благородных металлов потенциметрическими. Необходимо также отметить большое значение для анализа благородных металлов и золота работ по разделению названных металлов путем ионного обмена и бумажной хроматографии.

Весовые методы определения платины

В области усовершенствования и уточнения существующих весовых методов определения платины и разработки новых заслуживают внимания следующие работы.

Джексон и Бимиш [37] исследовали возможность точного определения малых количеств платины при помощи осаждения ее сероводородом из раствора хлороплатината натрия. Установлено, что при взвешивании платины, образующейся при прокаливании сернистой платины, получаются несколько завышенные результаты. В осадке содержится NaCl и Na_2S . Ошибка в значительной мере устраняется тщательным промыванием платины, полученной в результате прокаливании.

Блекмор и Маркс [38] изучили возможность применения муравьиной кислоты, хлористого аммония и водной суспензии металлического цинка для микроопределения платины. Выяснено, что при цементации платины цинком, после прокаливании цементированной платины на воздухе и в водороде, получаются безукоризненные результаты; при восстановлении муравьиной кислотой, особенно же при осаждении платины хлористым аммонием, были получены несколько заниженные результаты.

Дюваль [39] при помощи термовесов* установил, что разложение хлороплатината аммония при нагревании начинается при 181° ; до 276° образуются изомерные платохлордиаммины $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Диссоциация этих соединений заканчивается при 538° (постоянный вес); затем металл увеличивается в весе. Изменение веса при 607° достигает 5 мг на 123 мг. Платина при этом частично покрывается слоем окиси; окончательно окись платины диссоциирует при 844° .

Для целей количественного определения платины используются также и органические реагенты. Так, Нанто [40] применил фенилтиосемикарбазид в качестве реактива для весового определения платины. Платина количественно осаждается спиртовым раствором фенилтиосемикарбазида при $\text{pH} = 6-7$. Осадок прокалывают и взвешивают платину в виде металла.

Боде [41] разработал условия микрохимического определения платины ионам тетрафениларсония. Для определения раствор хлорной платины, после выпаривания с 40%-ной бромистоводородной кислотой, разбавляют 0,2 н. HBr (10—20 мл) и прибавляют 0,02 мл раствора бромиды тетрафениларсония. Выпавший осадок фильтруют через фарфоровый

* Весы, регистрирующие изменение веса при нагревании.

титель, промывают 0,2 н. раствором HBr, насыщенным $[(C_6H_5)_4As]_2 PtBr_6$ и после высушивания взвешивают осадок.

Гаглиарди и Пийтш [42] описали метод весового определения платины при помощи тиоформамида; платина осаждается этим реактивом из горячего слабокислого раствора. Образовавшийся осадок после промывания 0,12 н. раствором хлористого аммония высушивают, прокалывают при 850° , после чего взвешивают металлическую платину.

Следует отметить также, что при весовом определении платины в качестве осадителей дали положительные результаты меркаптобензотиазол, тиофенол и другие реактивы.

Весовое определение спутников платины

3. Гольбрайх [43] исследовал возможность применения диметилглиоксима с целью количественного определения палладия в присутствии подавляющих количеств никеля.

Вотер и Бэнкс [44] предложили использовать 1,2-циклогександиондиоксим (ниоксим) для количественного определения палладия. Реактив растворим в воде, соединение же его с палладием очень трудно растворяется в воде. Палладий осаждается из слабокислых растворов в виде $Pd(C_6H_9O_2N_2)_2$. Реактив по отношению к палладию более чувствителен, чем диметилглиоксим; осадок нерастворим в воде и в разбавленных кислотах; при содержании 10,7 в. ч. палладия в 10 000 000 ч. раствора при действии ниоксима получается желтое окрашивание, тогда как диметилглиоксим при этих условиях не дает окрашивания.

Н. Пшеницын и Г. Некрасова [45] выяснили условия весового определения палладия при помощи салицилальдоксима, α -бензоинноксима, β -фуруфуральдоксима и α -фурилдиоксима, а также всесторонне изучили возможность применения этих оксимов к анализу платиновых металлов. Установлено, что салицилальдоксим пригоден как для макро-, так и для микроопределений палладия. Осадок салицилальдоксима палладия имеет небольшой объем, что позволяет осаждать большие количества палладия. Для определения макроколичеств палладия можно использовать также и β -фуруфуральдоксим. α -бензоинноксим следует применять для осаждения микроколичеств палладия.

Рид и Бэнкс [46] уточнили значение pH осаждения палладия α -фурилдиоксिमом; при осаждении палладия изменение pH возможно от 0,5 до 5. При осаждении применяют 30%-ный избыток реагента; осадок фильтруют и после высушивания при 130° взвешивают палладий в виде комплексного соединения.

Б. Муромцев [47] определил растворимость глиоксимины палладия при различной кислотности раствора. С повышением кислотности раствора растворимость глиоксимины палладия довольно быстро растет. Наименьшая растворимость глиоксимины палладия ($4,14 \cdot 10^{-2}$ г/л) наблюдается в 1%-ном растворе соляной кислоты.

Определение растворимости палладозаминхлорида показало, что в 1—5%-ных растворах соляной кислоты растворимость этого соединения при 10° сохраняется постоянной, соответствуя в среднем $4,28 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Сайни [48] описал метод определения палладия в виде $Pd(OH)_2$. Двухвалентный палладий осаждается в виде коричневого осадка $Pd(OH)_2$ из уксуснокислого раствора, содержащего CH_3COONa , тришофлавином (производное акридина). Осадок содержит 72—74% Pd и может быть использован для определения палладия после прокалывания в токе CO_2 . Точность определения приблизительно $\pm 1,0\%$.

Райан и Фейнер [49] установили возможность количественного определения палладия при помощи водного раствора фенантролина из раствора, содержащего от 1 до 20% HCl. Рутений, иридий, родий и платина не осаждаются в указанных условиях, но вызывают некоторое повышение результатов по палладию. Высушенный при 110° осадок имеет состав $C_{12}H_8N_2PdCl_2$. После двух часов отстаивания осадок фильтруют, промывают, высушивают и взвешивают. Позднее Райан [50] выяснил условия отделения палладия от платины.

Са [51] предложил определять палладий в виде соединения с 5-метил-8-гидроксихинолином. Палладий осаждают этим реактивом из нагретого до кипения раствора в присутствии CH_3COOH и CH_3COONa . Оранжевый осадок состава $(C_{10}H_8NO)_2Pd \cdot 1/2H_2O$ отфильтровывают, сушат при 105° и взвешивают.

Гаглиарди и Пийтш [52] выделили палладий тиоформамидом из 0,1—8 н. солянокислого раствора.

И. В. Тананаев [53] предложил весовой метод определения палладия в виде PdJ_2 . Осаждение совершается в присутствии электролитов, коагулирующих осадок; осадок после промывания водой и спиртом высушивается до постоянного веса при 130°. Автором показана также возможность определения палладия в виде $Pd(NH_3)_2J_2$; с этой целью осадок PdJ_2 растворяется в аммиаке и после выпаривания высушивается при 120°. Оба метода определения палладия дают удовлетворительные по точности результаты.

Де Говре [54] предложил весовой метод определения палладия в виде комплексной соли с п-аминоацетофеном. Осаждение ведут при температуре кипения, используя горячий 5%-ный раствор п-аминоацетофенона. После промывания водой осадок высушивают при 120—140°, прокалывают и восстанавливают в водороде.

В результате испытания отношения платиновых металлов к органическим моносulfидам с целью изыскания удобного метода их определения, Курра, Макбрайд, Крикшпенк, Бимиш [55] установили, что родий осаждается количественно тиобарбитуровой кислотой. Тиобарбитуровая кислота — второе органическое вещество, предложенное для количественного выделения родия. Установлено, что в соединении родия с тиобарбитуровой кислотой на один атом родия приходится две молекулы тиокислоты.

Убальдини [56,57] предложил новый метод количественного выделения родия при помощи меркаптобензотиазола в уксуснокислом растворе. Реактив позволяет открыть 0,01 мг родия в 100 мл раствора. Один атом родия соединяется с двумя молекулами меркаптобензотиазола. Соединение родия частично растворимо в крепких кислотах и не растворимо в щелочах. Осаждение родия меркаптобензотиазолом совершается гораздо быстрее, чем осаждение в виде sulfида или восстановление родия муравьиной кислотой.

Барфут, Макдоннел и Бимиш [58] описали метод осаждения иридия меркаптобензотиазолом из раствора, содержащего уксусную кислоту и уксуснокислый аммоний при pH, равном 6. Авторами описано также отделение свинца от иридия в нитратном растворе при помощи Na_2HPO_4 .

Гаглиарди и Пийтш [59] установили, что в противоположность сероводороду тиоформамид, взятый в большом избытке, осаждают иридий. По быстроте осаждения тиоформамидом платиновые металлы располагаются в следующем порядке: Pd, Ru, Pt, Os и Ir.

Тирс, Грейдон и Бимиш [24] при испытании методов определения

рутения при помощи радиоактивного изотопа рутения установили, что при осаждении тионалидом достигается полное выделение рутения из раствора по методу Роджерса и Русселя.

Н. Шеницын и И. Федоров [60] разработали метод определения рутения в некоторых материалах без отгонки.

Аллан и Бимш [41] описали новый метод осаждения осмия; авторами разработаны условия осаждения осмия тионалидом и режим прокаливания полученного осадка с целью определения Os.

Гофман, Шветцер, Райан и Бимш [61] изучили с целью количественного определения осмия осаждение его сульфатом стрихнина, 2-фенилбензотиазолом и тионалидом. Для осаждения осмия тионалидом на раствор бромосмиата аммония (0,5 н. по HCl) действуют некоторым избытком спиртового раствора тионалида, медленно приливая его из бюретки к кипящему осмиевому раствору. Осадок фильтруют через фарфоровый тигель марки 2А, затем нагревают в токе водорода и взвешивают металлический осмий. Осмий прокалывают в муфельной печи; в нелетучем осадке найдены Si, Fe и Mg (магний употребляется в качестве катализатора при изготовлении тионалида).

Музил и Пийч [62] описали простой аппарат, в котором осмий может быть определен окислением в токе кислорода; OsO₄ собирают в калиаппарате и взвешивают.

Объемные методы определения платиновых металлов

Объемные методы определения платиновых металлов успешно разрабатывались в СССР в течение последнего времени. Предложено значительное число визуальных и потенциметрических методов определения платиновых металлов как в отдельности, так и при совместном присутствии. Проведена также большая работа по определению платиновых металлов в присутствии железа, никеля, меди и других примесей, встречающихся в материалах, содержащих платиновые металлы.

В течение последних десяти лет выполнены следующие работы по разработке и усовершенствованию объемных методов определения платиновых металлов.

А. Гринберг и Э. Гольбрайх [63] установили возможность объемного (визуального) определения четырехвалентной платины в виде PtCl₆²⁻ после предварительного восстановления платины до двухвалентного состояния полухлористой медью; по окислении избытка полухлористой меди кислородом воздуха раствор титровался перманганатом до изменения окраски.

В. Сырокомский и Н. Прошенкова [64] разработали объемный метод определения четырехвалентной платины. Платина восстанавливается до двухвалентного состояния солью Мора, избыток которой титруется ванадатом аммония.

А. Гринберг, Е. Максимюк и Б. Птицын [65, 66] разработали потенциметрический метод определения иридия и платины. Четырехвалентные платина и иридий, после восстановления полухлористой медью и окисления избытка одновалентной меди кислородом воздуха, титруются потенциметрически перманганатом калия. В дальнейшем Гринберг и Максимюк установили возможность раздельного определения платины и иридия путем купрометрического (потенциметрического) титрования, а также предложили способ определения хлороплатината и хлороиридата при совместном присутствии их в растворе.

В. Сырокомский и С. Губельбанк [67] опубликовали разработанное ими определение палладия, основанное на оксидиметрическом титровании его органических комплексных соединений с диметилглиоксимом, β -фурфуральдоксимом и купроном.

И. Тананаев [53] изучил системы $K_2PdCl_4 - KJ - H_2O$ и $K_2PdJ_4 - HCl - H_2O$ и установил, что стехиометрически PdJ_2 образуется только в кислых растворах, содержащих 0,05 н. HCl . В нейтральных растворах, вследствие гидролиза $Pd(II)$, образуется лишь основная соль $Pd(OH)J$. При очень малых концентрациях кислоты в растворе осаждается смесь $Pd(OH)J$ и PdJ_2 . На основании полученных данных предложен метод фототурбидиметрического титрования в двух вариантах.

В. Сырокомский и С. Губельбанк [68] разработали объемный метод определения палладия, основанный на способности хлоропалладатов восстанавливаться в растворах закисных солей железа с окислением эквивалентного числа ионов Fe^{2+} до Fe^{3+} . Метод определения палладия можно применять без изменения в присутствии 3-4-кратного количества платины по отношению к палладию.

Н. Пшеницын и С. Гинзбург [69] показали возможность определения палладия методом потенциометрического титрования KJ не только в чистом растворе палладия, но также и в присутствии $Pt(IV)$, $Rh(III)$, $Ir(IV)$, при условии восстановления последнего гидрохиноном. Установлена возможность последовательного титрования Ag^+ и $Pd(II)$ в одном и том же растворе при комнатной температуре.

Флашка [70] разработал объемный метод определения палладия при помощи этилендиаминтетрауксусной кислоты. К слабокислому раствору добавляют свеженеприготовленный водный раствор $K_2Ni(CN)_4$, перемешивают и подщелачивают аммиаком. Разбавляют раствор до 0,001M по палладию, добавляют мурексид ($C_8H_4O_6N_5NH_4 \cdot H_2O$) и титруют комплексом до изменения желтой окраски раствора на фиолетовую окраску. Максимальная ошибка на навеску палладия 0,3—3 мг не превышает 25 γ Pd.

В. Сырокомский и Н. Прошенкова [71] разработали объемный метод определения родия, основанный на окислении сульфата трехвалентного родия в пятивалентное состояние. Раствор титруют солью Мора до ослабления окраски, после чего прибавляют индикатор (фенилантраниловую кислоту) и продолжают титровать до перехода вишнево-фиолетовой окраски в слабую желто-зеленую.

Поллард [72] разработал визуальное титрование сульфата четырехвалентного иридия гидрохиноном. Оловянный королек, содержащий иридий, растворяется в смеси серной кислоты с сульфатом щелочного металла. Иридий окисляется хлорной кислотой и после удаления избытка $HClO_4$ титруется гидрохиноном с дихлорбензидином в качестве индикатора.

Миладцо и Палони [73] предложили метод визуального титрования четырехвалентного иридия гидрохиноном или раствором ферроцианида калия с ортоданизидином в качестве индикатора. Средняя ошибка определения составляет $\pm 1\%$ для ферроцианида и 3,2% для титрования гидрохиноном.

Макбрайд и Клюэтт [74] описали метод потенциометрического титрования сульфата четырехвалентного иридия 0,01 н. раствором сульфата двухвалентного железа.

Н. Пшеницын и И. Прокофьева [75] разработали методику количественного определения иридия путем визуального микротитрования хлороиридата аммония растворами соли Мора, треххлористого титана и гидрохинона с дифениламинном в качестве индикатора.

В. Сырокомский [76] разработал ванадатометрический метод определения осмия, заключающийся в восстановлении OsO_4 металлическим висмутом до четырехвалентного состояния (окислительный потенциал $\text{Vi} + 0,32\text{в}$). Восстановленный осмий окисляется ванадатом аммония до шестивалентного осмия; избыток ванадата аммония восстанавливается солью Мора с фенилантраниловой кислотой в качестве индикатора (изменение окраски от вишневой до желтой). Окислительный потенциал $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ можно менять в широких пределах, изменяя концентрацию серной кислоты.

Д. Рябчиков [77] описал потенциометрическое титрование OsO_4 . Щелочной раствор осмиата натрия $\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ подкисляется серной кислотой, а образующаяся OsO_4 восстанавливается КJ. Выделяющийся под титруется гипосульфитом при обычной температуре. Автором отмечается отчетливый скачок потенциала, несмотря на выпадение в осадок OsO_2 . Установлено также, что щелочной раствор осмиата натрия может быть оттитрован потенциометрически, причем в результате титрования образуется соединение шестивалентного осмия $\text{Na}_2[\text{OsO}_4]$. По мнению автора, применение потенциометрического титрования к объемному определению осмия по Клобби значительно улучшило результаты определения.

[Колориметрия металлов платиновой группы]

Н. Полуэктов и Ф. Спивак [78] уточнили метод определения малых количеств платины при помощи двуххлористого олова; образующийся платиновый пурпур извлекается этилацетатом. Установлено, что по возникающему желтому окрашиванию можно определить от 0,2 до 0,5 γ Pt. Предельное разбавление — 1 : 4 000 000. Несколько мешают реакции Rh, Pd и Te. Описан метод удаления теллура, основанный на прокаливании платины, восстановленной вместе с теллуром, с подистым аммонием (по мнению автора, теллур удаляется в виде TeJ_4).

Эйрс и Майер [79] исследовали методику определения малых количеств четырехвалентной платины в солянокислом растворе по желтой окраске, возникающей при реакции между хлоридами двухвалентного олова и четырехвалентной платины как в водном растворе, так и при экстракции органическими растворителями. В водном растворе окраска устойчива; воспроизводимость результатов $\pm 0,1\%$, оптимальная концентрация 2—25 γ на 1 мл. В этих пределах максимальная относительная ошибка меньше 1%. Окраска платинового пурпура в амилацетате быстро исчезает, но может быть стабилизирована прибавлением 1%-ного раствора резорцина.

Аррегвин [80] описал метод открытия платины тиосемикарбазидом. При прибавлении водного раствора тиосемикарбазиды к разбавленному раствору H_2PtCl_6 после добавления карбоната или ацетата натрия появляется индигово-синее окрашивание; соединение растворимо в этили амилацетате. Чувствительность 1 : 200 000. Au, Pd и Rh не мешают определению. Интенсивность окраски подчиняется закону Ламберта-Бера для концентраций от 50 до 100 γ Pt. Состав соединения: один атом платины на четыре молекулы тиосемикарбазиды.

Трекко [81] описал электрофотометрическое определение платины при помощи тиосемикарбазиды. Синее окрашивание получается в растворе уксуснокислого натрия; интенсивность окрашивания подчиняется закону Бера. Метод применим для концентраций порядка 10—20 γ /мл.

В. Барковский и Л. Кульберг [82] подробно изучили взаимодействие платины с тиосемикарбазидом в щелочной среде. По мнению авторов,

возникающее при этом синее окрашивание связано с образованием комплексного соединения двухвалентной платины с тиосемикарбазидом. Авторами разработан экстракционно-колориметрический метод определения платины при помощи тиосемикарбазида, позволяющий определять платину в широком интервале концентраций, что находится в некотором противоречии с результатами Трекко.

И. Тананаев [83] изучил взаимодействие ионов J^- и $PtCl_6^{2-}$ в водном растворе методом светопоглощения. Исследование привело автора к заключению, что в первой стадии реакции, отвечающей максимуму интенсивности окраски при малом количестве ионов J^- , образуется двуиодозамещенный хлороплатинат $[PtJ_2Cl_4]^{2-}$. Вторая стадия реакции характеризуется образованием труднорастворимой, выделяющейся из раствора PtJ_4 . При прибавлении избытка иодистого калия происходит образование иодоплатината K_2PtJ_6 , растворимого в избытке KJ . На основании полученных данных разработана усовершенствованная методика определения платины, позволяющая производить определение с точностью от $\pm 1,5$ до 2%.

Сендэл считает, что в методе определения платины при помощи KJ нежелательна высокая концентрация HCl , так как при этом увеличивается тенденция к образованию иодистой платины. Порядок рекомендуемой концентрации платины — 0,5 — 6 γ /мл. Интенсивность окраски постепенно увеличивается при комнатной температуре.

Найто и Таканази [40] предложили фенилтиосемикарбазид в качестве аналитического реагента для значительного числа металлических ионов, в том числе и для ионов Pt (IV) и Au (III).

Куллинан [84] применил вместо бензидина окись 2,7-диметилдифенила в качестве реагента для определения ионов, обладающих окислительными свойствами; в результате окисления образуется молекулярное соединение основания с соответствующим диамином, окрашенное в синий цвет.

Эйрс и Туффли [85] описали метод спектрофотометрического определения палладия при помощи бромида, основанный на получении оранжевой до красной окраски, образующейся при обработке растворов палладия избытком бромида. Метод, по свидетельству авторов, является более быстрым, чем весовые методы, и сравним с ними в точности. Оптимальное количество для фотометрического анализа — 40—200 γ /мл. Палладий может быть количественно осажден дитиооксанидом и после растворения в кислоте определен фотометрически.

Авторами предложен также метод определения палладия, в котором соединение палладия с фенилтиомочевинной экстрагируется амилацетатом; после выпаривания амилацетата и разрушения комплексного соединения палладий определяется бромидным методом.

Кронгейм [86] установил, что $Pd(II)$ образует с ортонитрозофенолом соединение, окрашенное в зеленый цвет. Палладий реагирует количественно. Комплексное соединение палладия растворимо в петролейном эфире, но не растворимо в воде.

Ритце [87] описал колориметрическое определение палладия при помощи β -фурфуральдоксима; соединение палладия с фурфуральдоксимом растворимо в ледяной уксусной кислоте; если полученный раствор обработать раствором п-броманилина в уксусной кислоте, то после нагревания появляется красное окрашивание. Максимум окраски наблюдается через 50 мин., после чего окраска бледнеет. Метод пригоден для концентраций 2,4—6 γ /мл.

Альварец [88] предложил для колориметрического определения палладия 1-нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол. Окрашенный в оранжевый цвет раствор в толуоле соединения палладия с 1-нитрозо-2-нафтолом $[C_{10}H_6O(NO)]_2Pd$ может быть применен для колориметрического определения палладия, при концентрации последнего 0,5—5 γ /мл. Окрашивание получается наиболее интенсивным, если экстракция произведена из нейтрального или слабокислого раствора.

Г. Княжева [89] предложила колориметрический метод определения палладия в серебре, основанный на получении окраски палладиевого пурпура с двухлористым оловом. Окрашенное соединение палладия извлекается в тех же условиях, что и окрашенное соединение платины; окраска палладия может быть уничтожена гипофосфитом.

Райан [90] разработал колориметрический метод определения палладия при помощи 2-меркапто-4,5-диметилтиазола. Присутствие Rh и Au до 10 мг на 1 мл и иона $IrCl_6^{2-}$ не мешает определению. Окраска не чувствительна к кислотности раствора или концентрации присутствующих солей. Состав соединения — $(C_4H_4NSCS)_2 Pd$. Вполне удовлетворительная точность достигается при содержании палладия 2—8 мг/мл.

Вест и Амис [91] описали применение солянокислого фуксина для открытия палладия. При добавлении к 0,01%-ному раствору парафуксина при pH=2—4 разбавленного раствора $PdCl_2^{3+}$ красная окраска раствора исчезает. При более высокой концентрации палладия образуется коричневый осадок. Уже 0,01 γ Pd дает эффект исчезновения окраски. Причина исчезновения окраски — образование комплексной соли, содержащей две молекулы реагента на три молекулы $PdCl_2^{3+}$. Hg^{2+} и Pt(IV) мешают реакции.

Аррегвин [92] установил, что микрохимическое открытие палладия при помощи тиомочевины является более чувствительным в присутствии анионов F^- , SO_4^{2-} , $C_2O_4^{2-}$, PO_4^{3-} ; при этом образуются триклинные пластинки, нерастворимые в воде и спирте. При этих условиях можно обнаружить 0,5 γ Pd в растворе.

Кениг и Кроуэл [93] рекомендуют фенокстин для открытия малых количеств палладия в разбавленных растворах 1 : 100 000. Употребляется 10%-ный раствор фенокстина* в метиловом эфире. Желтая окраска указывает на присутствие палладия. При обработке реактивом концентрированного раствора удается выделить соединение состава $PdCl_2(C_{12}H_8OS)_2$.

Макаллистер [94] установил, что при нагревании палладия (восстановленного CO) в присутствии фосфорномолибденовой кислоты появляется синее окрашивание, которое при разбавлении переходит в устойчивый зеленый цвет. Интенсивность зеленой окраски зависит от количества металлического палладия. Хорошие результаты получаются при определении 0,08—0,5 мг Pd.

Е. Пржевальский и В. Шленская [95] разработали метод определения малых количеств палладия, основанный на колориметрировании раствора роданидного комплекса палладия в изобутиловом и н. бутиловом спиртах. Метод позволяет определять палладий в количестве 0,01—0,33 мг с относительной ошибкой $\pm 2,5\%$.

Д. Рябчиков [96] разработал колориметрический метод определения родия в его сплаве с платиной. Метод основан на том, что при действии бисульфита происходит восстановление хлороплатината с последующим замещением внутрисферных анионов хлора на остатки бисульфита с

* Дибензотиоксин — $C_6H_4OC_6H_4S$.

образованием бесцветного соединения $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]\text{Me}_6$. Характерная родиевая окраска при этом не изменяется.

Эйрс и Юнг [97] предложили методику колориметрического определения родия по синей окраске, которую раствор трехвалентного родия принимает при $\text{pH}=4,7-7,2$ при действии гипохлорита. Устойчивость окраски удовлетворительная; наибольшей интенсивности окраска достигает по истечении одного часа, после чего в течение часа остается устойчивой; затем раствор обесцвечивается. Наиболее отчетливые результаты получаются при работе с количествами от 3,5 до 34 $\gamma/\text{мл}$. Точность 6%.

Райан [98—99] предложил для определения незначительных количеств родия (1—8 $\gamma/\text{мл}$) 2-меркапто-4,5-диметилтиазол. Максимальная окраска получается при кипячении родиевого раствора в концентрированной соляной кислоте с раствором реагента в течение одного часа. Интенсивность окраски (красной) подчиняется закону Бера; она устойчива в течение 48 час. Перед определением необходимо удалить палладий диметилглиоксимом. Тот же автор предложил для определения родия в концентрациях от 2 до 10 $\gamma/\text{мл}$ использовать 2-меркаптооксазол. Образующееся соединение растворяется в ацетоне и колориметрируется.

Эйрс и Куик [100] описали колориметрический (спектрофотометрический) метод определения иридия, основанный на получении пурпурной окраски при нагревании растворов иридия со смесью хлорной, фосфорной и азотной кислот. Иридий в количестве 10—75 γ определяется с точностью 0,5%.

Эйрс и Юнг [101, 102] исследовали и уточнили колориметрические методы определения рутения при помощи тиомочевины и дитиоксимида. Они установили, что в растворах, содержащих спирт и соляную кислоту, при действии тиомочевины быстро развивается устойчивая окраска. Способ пригоден для определения рутения при концентрации 2—15 $\gamma/\text{мл}$. Окраска от дитиоксимида развивается довольно быстро в горячих растворах; устойчива в течение 24—48 час. Светопоглощение измерялось при длине волны 650 $\text{m}\mu$. Наибольшая точность получается для растворов, содержащих рутений около 2 $\gamma/\text{мл}$. Ошибка в этом случае не превышает 2,7%. Осмий — единственный из металлов, сильно мешающий определению.

Музил и Пийтш [103] установили, что точность определения малых количеств рутения при помощи тиомочевины достигает $\pm 2\%$.

Сендэл [104] показал, что содержание осмия в метеоритах может быть определено при помощи реакции с тиомочевинной. После сплавления навески OsO_4 отгоняется в разбавленную соляную кислоту, насыщенную SO_2 , и испытывается раствором тиомочевины. Окраска позволяет открыть 2,5 γOs .

Шиокава [105] разработал метод определения рутения и осмия при помощи каталитического разложения KClO_3 в присутствии KJ . Реакция между KJ и KClO_3 в кислом растворе значительно ускоряется в присутствии осмия и рутения. Промежуток времени образования синей окраски крахмала может быть использован для определения рутения или осмия (0,5—1 γ).

А. Бусев [106] предложил определять осмий в присутствии рутения действием тиомочевины совместно с диэтилдитиофосфорной кислотой. Комплексное соединение Os с тиомочевинной устойчиво, в то время как рутений количественно реагирует с диэтилдитиофосфорной кислотой с образованием соединения, растворимого во многих органических растворителях.

В. Кузнецов [107] разработал чувствительные реакции на осмий и рутений, основанные на усиленном окислительном действии нитратов в присутствии осмия и рутения. Образующаяся при окислении нафтиламина азотистая кислота диазотирует сульфаниловую кислоту, превращая ее в диазосульфаниловую кислоту; последняя соединяется с нафтиламином с образованием окрашенного соединения.

Определение золота

Бьеррум [108] изучил устойчивость хлоридов трехвалентного золота в водном растворе путем измерения концентрации водородных ионов при помощи стеклянного электрода. Были определены четыре константы гидролиза для HAuCl_4 . Установлено, что при гидролизе первые два атома хлора в молекуле HAuCl_4 удаляются легко, остальные — значительно труднее. Для реакции удаления первого атома хлора $K = 10^{-6,07}$; для четвертого $K = 10^{-8,51}$.

Велия [109] уточнила весовое определение золота при помощи щавелевой кислоты. Автором даны детальные указания для процесса осаждения.

Л. Цобарь [110] предложил объемный метод определения золота, основанный на восстановлении его солью Мора с последующим титрованием избытка соли Мора перманганатом.

Статис и Гатос [111] описали метод определения золота при помощи аскорбиновой кислоты. Аскорбиновая кислота прибавляется в избыточном количестве; избыток ее затем оттитровывается иодом в присутствии крахмала. По точности этот метод не уступает весовым методам определения золота.

Леспаньоль и Мервиль [112] описали метод определения микроколичеств золота, основанный на восстановлении его формальдегидом в щелочном растворе. Осадок золота (вместе с тальком) центрифугируют и промывают. К металлическому золоту добавляют концентрированную HCl и 0,1 н. раствор иода в NaI ; золото при этом переходит в AuI . Избыток иода оттитровывают гипосульфитом.

Милаццо [113] предложил соосаждать микроколичества золота вместе с медью сероводородом. Осадок прокаливают, удаляют окись меди, растворяют золото в царской водке, выпаривают с HCl и титруют гидрохиноном в присутствии о-дианизидина до исчезновения окраски.

Макбрайд и Йо [114] разработали колориметрический метод определения золота по окраске бромоаурата. Окраска устойчива при pH, меньшей 4. Малые количества золота могут быть экстрагированы из 2 М раствора NH_4I изопропиловым эфиром, чем достигается отделение золота от других окрашенных ионов. В присутствии избытка ионов Cl^- окраска бледнеет, так как реакция образования бромоаурата равновесна.

Е. Судиловская [115] описала метод определения золота в цианистых ваннах, основанный на разрушении золотого цианистого комплекса. Автор считает, что предложенные в литературе методы разрушения цианистого золотого комплекса, за исключением обработки серной кислотой, не достигают цели. Разрушение достигается путем многократного выпаривания с царской водкой или путем сплавления сухого остатка с металлическим натрием. Иодометрический метод не требует полного разрушения комплекса; необходимо только предварительное переводение золота в трехвалентное состояние.

Сендэл [116] предложил метод определения золота, состоящий в осаждении золота в присутствии теллура в качестве коллектора. Золото рас-

творяют в царской водке, раствор выпаривают, остаток растворяют в воде и прибавляют 0,3 мл 0,05 %-ного раствора роданина в этиловом спирте. Измеряют прозрачность с зеленым светофильтром. 0,1 μ золота может быть определена в пробе весом 1 г.

Юнг [12] разработал экстракционный метод определения малых количеств золота, а также платины и палладия при помощи дитизона. Метод основан на образовании дитизонатов названных металлов, растворимых в четыреххлористом углероде. При определении золота титрованием конечный пункт реакции определяется изменением окраски. Позднее Эрдей и Реди [13] показали, что дитизон пригоден также для быстрого определения содержания золота в рудах, электролитных шлаках и т. д. Установлено, что при реакции солей золота с дитизоном образуется дитизонат золота желтовато-коричневого цвета, а не карбодиазон.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

За истекший период времени в области анализа благородных металлов проведена большая работа: пересмотрен и уточнен ряд существующих методов разделения и определения благородных металлов; предложено значительное число новых методов, основанных в большинстве случаев на применении органических реагентов; большое внимание уделено разработке объемных и колориметрических методов анализа как чистых металлов, так и их смесей. Необходимо отметить также успешное использование при анализе благородных металлов ионного обмена и бумажной хроматографии. Признавая значительность результатов, достигнутых в анализе благородных металлов, следует отметить, что дальнейшее развитие этой области анализа связано с необходимостью постановки следующих исследований.

1. Разработка методов растворения материалов, содержащих платиновые металлы (химических и электрохимических).
2. Изучение методов отделения платиновых металлов от неблагородных металлов (химические и физические методы, ионный обмен, бумажная хроматография).
3. Изыскание методов разделения платиновых металлов на группы при помощи органических и неорганических реагентов.
4. Разработка весовых методов определения родия и иридия.
5. Введение потенциметрических методов в схему анализа.
6. Использование в лабораторной практике весовых и колориметрических методов определения платиновых металлов, уточненных в течение последнего времени. Введение в анализ следующих органических реагентов: меркаптобензотиазола, тионалида, тиобарбитуровой кислоты, диэтилдитиокарбамата, дитизона и других реагентов.
7. Развитие работ по полярографии платиновых металлов.
8. Применение радиоактивных методов к определению малых количеств платиновых металлов.
9. Разработка методов разделения платиновых металлов при помощи ионного обмена и количественной бумажной хроматографии.
10. Развитие работ по применению органических реагентов к анализу благородных металлов.
11. Изучение химических и физико-химических свойств соединений благородных металлов, используемых в анализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Клаус. *J. prakt. Chem.*, 1844, 32, 483.
2. Н. Schneider. *Lieb. Ann.*, 1867, 5, 27.
3. F. Mylius, A. Mazzucelli. *Z. anorg. Chem.*, 1914, 87, 1.
4. E. Wichers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, 46, 1818.
5. R. Gilchrist. *Bur. S. J. Res.* 1929, 3, 993.
6. L. Moser, H. Graber. *Monatsh.*, 1932, 59, 61.
7. L. Moser, H. Hаскоfer. *Monatsh.*, 1932, 59, 41.
8. Б. Карпов. *Изв. Ин-та платины АН СССР*, 1935, 12, 163.
9. Н. Kienitz, Z. Romboe. *Z. anal. Chem.*, 1939, 117, 241.
10. W. Rogers, F. Beamish, D. Russell. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 561.
11. B. Allan, F. Beamish. *Anal. Chem.*, 1952, 24, 1608.
12. R. Joung. *Analyst*, 1951, 76, 1.
13. L. Erdey, G. Rady. *Z. anal. Chem.*, 1952, 135, 1.
14. W. Pollard. *Analyst*, 1942, 67, 184.
15. W. Pollard. *Trans. Inst. Min. Metal.*, 1938—1939, 48, 65.
16. J. Currah, W. McBryde. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1946, 18, 120.
17. J. Ubaldini. *Gazz. Chim. ital.*, 1948, 28, 293.
18. J. Ubaldini, L. Nebia. *Ann. chim., appl.*, 1948, 38, 241.
19. R. Barefoot, W. McDonnel, F. Beamish. *Anal. Chem.*, 1951, 23, 514.
20. А. Гринберг. *Успехи химии*, 1940, 9, вып. 7, 771.
21. R. Dopel, K. Dopel. *Physik. Z.*, 1943, 44, 261.
22. H. Brown, E. Goldberg. *Sciens*, 1949, 109, 374.
23. E. Goldberg, H. Brown. *Anal. Chem.*, 1950, 22, 308.
24. R. Thiers, W. Graydon, F. Beamish. *Anal. Chem.*, 1948, 20, 831.
25. Н. Пшеницын и П. Симановский. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1940, вып. 17, 129.
26. Н. Пшеницын и П. Симановский. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1945, вып. 18, 94.
27. Н. Пшеницын и Е. Яковлева. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 22, 43.
28. В. Мухачев. *Заводская лаборатория*, 1946, 12, 927.
29. Н. Пшеницын, С. Гинзбург и Л. Сальская. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 22, 64.
30. Н. Селивестов. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 22, 80.
31. Н. Пшеницын и К. Гладышевская. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 22, 60.
32. Н. Тапанаев. *Журн. анал. химии*, 1946, 1, 250.
33. Н. Тапанаев. *Журн. анал. химии*, 1948, 3, 271.
34. Н. Пшеницын и В. Головня. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 22, 111.
35. E. Wichers, W. Schlecht, Ch. Gordon. *Bur. S. J. Res.*, 1944, 33, 363.
36. M. Hill, F. Beamish. *Anal. Chem.*, 1950, 22, 590.
37. D. Jackson, F. Beamish. *Anal. Chem.*, 1950, 22, 813.
38. A. Blacmore, M. Marks. *Anal. Chem.*, 1952, 24, 1815.
39. K. Duval. *Chim. anal.*, 1949, 31, 173.
40. T. Naito. *J. pharm. Soc. Japan*, 1949, 69, 361.
41. H. Vode. *Z. Anal. Chem.*, 1951, 133, 95.
42. E. Gagliardi, R. Pietsch. *Monatsh.*, 1951, 82, 655.
43. З. Гольбрайх. *Журн. общ. химии*, 1944, 14, 810.
44. R. Voter, Ch. Banks, H. Diehe. *Anal. Chem.*, 1948, 20, 652.
45. Н. Пшеницын и Г. Некрасова. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1955, вып. 30, 126.
46. Sh. Reed, Ch. Banks. *Proc. Jows. Acad. Sci.*, 1948, 55, 267.
47. В. Муромцев. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1955, вып. 29, 77.
48. G. Saini. *Ann. Chem. (Rome)*, 1950, 40, 59.
49. D. Ryan, P. Fainer. *Can. J. Res.*, 1949, 273, 67.
50. D. Ryan. *Analist*, 1951, 76, 731.
51. A. Sa. *Rev. asoc. bioquim. argentina*, 1949, 64, 11.
52. E. Gagliardi, Rh. Pietsch. *Monatsh.*, 1951, 32, 656.
53. И. Тапанаев. *Журн. анал. химии*, 1948, 3, 276.

54. De Novre. *Ing. Chem.*, 1953, 35, 85.
55. J. Currah, W. McBryde, A. Cruikshank, F. Beamish. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1946, 18, 120.
56. J. Ubaldini. *Gazz. Chim. ital.*, 1948, 78, 293.
57. J. Ubaldini, L. Nabis. *Ann. Chem. appl.*, 1948, 38, 241.
58. R. Barefoot, W. McDonnell, F. Beamish. *Anal. Chem.*, 1951, 23, 514.
59. E. Gagliardi, R. Pietsch. *Monatsh.*, 1952, 83, 487.
60. Н. Пшеницын и И. Федоров. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 22, 16.
61. J. Hoffman, J. Schweitzer, D. Ryan, F. Beamish. *Anal. Chem.*, 1953, 25, 1091.
62. A. Musil, R. Pietsch. *Z. anal. Chem.*, 1953, 137, 321.
63. А. Гринберг и Э. Гольбрайх. *Журн. общ. химии*, 1944, 14, 808.
64. В. Сырокомский и Н. Прошенкова. *Журн. анал. химии*, 1946, 1, № 2, 83.
65. А. Гринберг, Е. Максимюк и Б. Птицын. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1946, вып. 20, 68.
66. А. Гринберг, Е. Максимюк и Б. Птицын. *Изв. АН СССР, ОХН*, 1946, 51, 687.
67. В. Сырокомский и С. Губельбанк. *Журн. анал. химии*, 1949, 4, 203.
68. В. Сырокомский и С. Губельбанк. *Журн. анал. химии*, 1949, 4, 146.
69. Н. Пшеницын и С. Гинзбург. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1950, вып. 25, 192.
70. H. Flaschka. *Mikrochim. acta*, 1953, 226.
71. В. Сырокомский и Н. Прошенкова. *Журн. анал. химии*, 1947, 2, 447.
72. W. Rollard. *Bul. Inst. Min. Metal.*, 1948, № 497, 9.
73. G. Milazzo, Z. Paoloni. *Mikrochem. verg. Mikrochim. acta*, 1951, 36/37.
74. W. McBryde, M. Cluett. *Can. J. Res.*, 1950, 283, 768.
75. Н. Пшеницын и И. Прокофьева. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1954, вып. 28.
76. В. Сырокомский. *ДАН СССР*, 1945, 43, 307.
77. Д. Рябчиков. *Журн. прикл. химии*, 1944, 7, № 6, 326.
78. Н. Полужков и Ф. Спивак. *Заводская лаборатория*, 1945, 11, 398.
79. G. Auges, A. Meyer. *Anal. Chem.*, 1951, 23, 299.
80. V. Arreguine. *Rev. assoc. bioquim. argentina*, 1927, 14, 196.
81. R. de Trecco. *Rev. assoc. bioquim. argentina*, 1951, 15, 355.
82. В. Барковский, Л. Кульберг. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1955, вып. 29, 149.
83. И. Тананаев. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 21, 203.
84. N. Cullinane, S. Chard. *Analyst*, 1948, 73, 95.
85. G. Auges, B. Tuffly. *Anal. Chem.*, 1952, 24, 949.
86. G. Kronheim. *J. Org. Chem.* 1947, 12, 1.
87. E. Ritze. *Anal. Chem.*, 1952, 24, 1955.
88. E. Alvarez. *Anal. Siree. gen. ofic. quim. Buenos Aires*, 1949, 2, 89.
89. Г. Княжева. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1948, вып. 22, 129.
90. D. Ryan. *Analyst*, 1951, 76, 310.
91. Ph. West, E. Amis. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1946, 18, 400.
92. V. Arreguine. *Rev. assoc. bioquim. argentina*, 1945, 12, 87.
93. O. König, W. Crowell. *Microchem. verg. Mikrochim. acta*, 1948, 33, 298.
94. K. McAllister. *Analyst*, 1953, 78, 65.
95. Е. Пржевальский и В. Шленская. *Вестн. Моск. ун-та*, 1952, 5, 61.
96. Д. Рябчиков. *Журн. прикл. химии*, 1944, 17, 284.
97. G. Auges, F. Young. *Ann. Chem.*, 1952, 24, 165.
98. D. Ryan. *Analyst*, 1951, 76, 731.
99. D. Ryan. *Anal. Chem.*, 1950, 22, 100.
100. G. Auges, Q. Quick. *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1501.
101. G. Auges, F. Young. *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1277.
102. G. Auges, F. Young. *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1281.
103. A. Musil, R. Pietsch. *Z. anal. Chem.*, 1952, 137, 295.
104. E. Sandell. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1944, 16, 342.
105. T. Shiohawa. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, 1950, 71, 87; *Sciences Reports Research, Ins. Tohoku Univ. Ser. A*, 1950, 2, 290.

106. А. Бусев. Журн. анал. химии, 1949, 4, 49.
107. В. Кузнецов. ДАН СССР, 1950, 70, 629.
108. N. Bierrum. Bull. Soc. Chim. Belyess., 1948, 57, 432.
109. M. Wella. An. Asoc. Quim. Farmac. Uruguay, 1948, 20, 27.
110. Л. Цобарь. Заводская лаборатория, 1946, 12, 506.
111. E. Stathis, H. Gatos. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1946, 18, 804.
112. A. Lespagnol, R. Mervill. Bull. Soc. pharm. Lille, 1945, 48.
113. G. Milazzo. Rend. Ist. super. Sanità, 1948, 11, 1801.
114. W. McBryde, H. Yoe. Anal. Chem., 1948, 20, 1094.
115. Е. Судилловская. Заводская лаборатория, 1950, 16, 1312.
116. E. Sandell. Anal. Chem., 1948, 20, 253.