

2 Корзина

Новая качественная реакция на иридий и колориметрическое определение небольших количеств иридия в платине.

Виталия Хлопина.

(Доложено на заседании Отделения Химии Русского Физико-Химического Общества 1917 года).

Несмотря на все большее и большее значение, которое приобретает иридий, главным образом в сплавах с платиной, в технике мы до настоящего времени не имеем еще ни одной действительно хорошей аналитической реакции, которая позволяла бы уверенно открывать небольшие количества иридия в присутствии других металлов платиновой группы и особенно в присутствии платины. Поэтому всякая новая реакция, которая облегчала бы исследователю и особенно химику-технику эту задачу, представляет особую ценность. Столкнувшись с вышеуказанными затруднениями при испытаниях на содержание иридия хлороплатината аммония, получаемого по различным способам из природной платины, мы естественно ознакомились прежде всего с теми немногочисленными качественными реакциями на иридий, которые были описаны в литературе. Из таковых мы нашли четыре:

1) Образование, при прибавлении к раствору, содержащему четырех-хлористый иридий, избытка хлористого калия или аммония, нерастворимого осадка хлороиридата калия или аммония, характерного почти черного цвета. Если иридий находится в виде трехвалентного иона, то его необходимо предварительно окислить.

2) Изменение цвета раствора, содержащего IrCl_4 , при нагревании его с избытком едкого натра, из черно-красного на зеленый и наконец на лазоревую-голубой.

Обе вышеуказанные реакции сравнительно мало чувствительны и совершенно не характерны в присутствии значительных количеств других металлов платиновой группы.

Значительно более чувствительны две других реакции, предложенных Лекок-де-Буабодраном¹⁾.

3) Если нагревать соединение, содержащее иридий, с серной кислотой и азотно-кислым аммонием до выделения белых паров серного ангидрида, и продержать его при этой температуре несколько времени, чтобы все остальные кислоты улетели или разложились, то в присутствии иридия серная кислота окрашивается в синий цвет.

4) Если несколько видоизменить прием, и соединение, содержащее иридий, нагреть в присутствии соляной кислоты со смесью $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, то в присутствии иридия раствор окрашивается в красный цвет от образования четырех-хлористого иридия.

Обе вышеуказанные реакции по данным автора, позволяют обнаружить еще 0,001 mgr. Ir. в пробе. Однако чувствительность их сильно падает в присутствии других металлов платиновой группы и кроме того успешное выполнение реакции требует навыка, и они плохо удаются в присутствии больших количеств платины, так что не пригодны для определения подмеси небольшого количества иридия к техническому хлороплатинату.

Совершенно неожиданно довольно чувствительный реagent на четырёхвалентный иридий мы нашли в бензидине, который был предложен Джузеппе Малатеста и Этторе ди Ноля²⁾ в качестве реактива на золото и платину. По данным этих исследователей раствор бензидина в уксусной кислоте (1 гр. бензидина + 10 кб. с. крепкой уксусной кислоты + 50 кб. с. воды), который следует готовить ex tempore, так как он сохраняется всего 1—2 дня, при прибавлении его к нейтральному раствору, содержащему соль трехвалентного золота или четырех-

¹⁾ Lecoq de Boisbaudran, C. R. 96. 1836. (1883).

²⁾ Giuseppe Malatesta и Ettore Di Nola. Boll. Chim. Farm. 52, p. 461—63. (1913).

валентной платины, дает с этими солями хлопчатый синий осадок. Образование осадка происходит в нейтральной среде еще при содержании в пробе 0,0035 mgr. золота, или 0,0125 mgr. платины, при чем в присутствии свободной уксусной кислоты появляется сначала зеленое окрашивание, и лишь при избытке реактива синий осадок. Свободные минеральные кислоты задерживают реакцию с платиной, но не оказывают влияние на реакцию с золотом.

Приступив к проверке означенной реакции с солями платины, мы очень скоро убедились, что чувствительность реакции сильно понижается, если брать не обычную продажную соль платины, а специально очищенную. Это обстоятельство навело нас на мысль: что по всей вероятности, бензидин реагирует в первую очередь не с солями платины, а с обычно содержащимся в продажной платине иридием. Специальные опыты, поставленные нами в этом направлении, вполне подтвердили наше предположение. Оказалось, что:

1) Соли двухвалентной платины с бензидином реакции не дают, т. е. не получается окрашенного раствора или осадка.

2) Соли четырехвалентной платины, если они не содержат иридия, даже при содержании металлической платины в 5 миллиграмм, с небольшим количеством реактива (1—2 капли) никакой реакции не дают, при большом количестве реагента появляется желтоватый осадок, который при стоянии, а быстрее при встряхивании или особенно при нагревании темнеет, принимая фиолетово-синий (почти черный) оттенок.

3) Соли трехвалентного иридия с бензидином реакции не дают, получается зеленый раствор.

4) Соли четырехвалентного иридия даже в очень разведенных растворах дают лазорево-голубое окрашивание, в более крепких образуется мгновенно ярко синий хлопчатый осадок. Окрашивание при прибавлении бензидина появляется еще при содержании 0,0025 mgr. Ir^{IV}.

5) Соли трехвалентного родия дают при прибавлении бензидина обильный розовато-желтоватый осадок; никакого окрашивания при этом не наступает.

6) Соли двухвалентного палладия с бензидином реакции не дают.

7) Соли четырехвалентного осмия (брался раствор Na₂OsCl₆) с бензидином дают желтоватый осадок. И лишь осмиевая ки-

слота OsO_4 дает с бензидином синее окрашивание, аналогичное иридию. Соли рутения испытаны не были.

Таким образом раствор уксусно-кислого бензидина вышеуказанной концентрации является весьма чувствительным реактивом из группы платиновых металлов лишь на соли четырехвалентного иридия и на осмиевую кислоту.

Этот реактив может быть с успехом применен и для распознавания подмеси небольших количеств иридия к платине и родию, так например для испытания хлороплатината аммония или калия на присутствие в нем хлороиридата. Для этого поступают следующим образом: готовят нейтральный раствор хлороплатината, содержащий 0,1 грамм $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ на 100 куб. с. воды, берут 10 куб. с. такого раствора в пробирку и прибавляют 1—2 капли реактива. При содержании в хлороплатинате 0,1% подмеси хлороиридата получается еще очень резкая реакция, а при некотором навыке можно открыть подмесь и в 0,05% хлороиридата. Для большей убедительности полезно параллельно проделывать реакцию и с чистым хлороплатинатом, не содержащим иридия. Если иридий содержится в виде трехвалентного иона, то его предварительно окисляют газообразным хлором при t° около $70-80^\circ$, удаляют избыток хлора, просасывая через нагретый раствор ток воздуха или CO_2 (смотреть на полноту удаления хлора, проба с иодистым калием и крахмалом), и по охлаждении испытывают раствор на иридий, как выше указано. Свободный хлор реакции мешает, в присутствии бензидина образуется фиолетовый осадок, другие окислители так же препятствуют реакции. Наоборот присутствие небольших количеств хлорного железа не препятствует реакции, даже если его подмесь составляет 5% по весу от хлороплатината.

Так же хорошо удается и открытие в солях родия, даже при содержании его в 0,1% по образованию на поверхности синего кольца от прибавления 1—2 капель раствора бензидина.

Повидимому, реакция бензидина с солями четырехвалентного иридия основана на легкой восстанавливаемости последнего до трехвалентного, при чем происходит окисление бензидина с образованием одной из красок бензидинового ряда. С этой точки зрения понятно, что и соли четырехвалентной платины дают такую же реакцию с бензидином, но гораздо медленнее

и при более значительной концентрации, сообразно с большей устойчивостью солей четырехвалентной платины. Если такое объяснение реакции правильно, то по всей вероятности будет возможно подобрать и другие лейкосоединения, которые могли бы служить реагентом на соли четырехвалентного иридия, восстанавливая последний, а сами окисляясь с образованием соответствующих красок¹⁾. К сожалению реакция с бензидином, хотя и дает возможность открывать иридий в присутствии платины, но не может быть применена для количественного его определения. Между тем в быстром методе количественного определения небольших количеств иридия в платине ощущается острая необходимость.

Для быстрого количественного определения в хлороплатинате небольших количеств иридия оказался весьма пригодным следующий колориметрический способ.

Берут навеску чистого свободного от иридия хлороплатината аммония 1,0 грамма и растворяют ее в воде, доводя объем до 1 литра. С другой стороны берут 0,01 гр. $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и растворяют его в 100 кб. с. воды. Нетрудно убедиться, что уже подбавка самого незначительного количества (1 кб. с.) такого раствора хлороиридата к раствору хлороплатината указанной выше крепости вызывает заметное усиление окраски последнего, почти не изменяя ее оттенка.

Раствор хлороиридата необходимо готовить *ex tempore*, так как при стоянии он весьма быстро подвергается гидролизу и восстановлению, при чем происходит изменение окраски из темно-красной в зеленоватую.

Несколько лучше раствор сохраняется, если его насытить хлором и держать в стеклянке с притертой пробкой.

Для колориметрических определений мы пользовались колориметром Вольфа с двумя Генеровскими цилиндрами на 100 кб. сантиметров.

В один из цилиндров наливается 100 кб. см. шаблонного раствора чистого хлороплатината указанной выше крепости, а в другой шаблонный раствор с постепенно увеличивающейся подбавкой раствора хлороиридата, например 99 кб. см. рас-

¹⁾ Это предположение нашло себе подтверждение в открытой несколько времени спустя проф. Л. А. Чугаевым реакции на соли четырехвалентного иридия с лейкооснованием малахитовой зелени.

твора хлороплатината и 1 кб. см. раствора хлороиридата, затем 98 кб. см. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ и 2 кб. см. $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ и т. д. Затем оба цилиндра помещаются в колориметр и из цилиндра, содержащего раствор хлороплатината с подмесью хлороиридата, раствор отливают до тех пор, пока интенсивность окраски в обоих столбах жидкости не уравнивается. Тогда записывают уровень жидкости. После этого берут раствор с иным содержанием иридия и повторяют операцию. Таким образом получается следующая табличка:

Шаблон 0,1 гр. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ в 100 кб. см. Высота уровня.	Раствор, содержащий иридий. Высота уровня, при которой окраска одинакова с шабло- ном.	Содержание в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.
100	95 ± 1	0,05 %
100	90 ± 1	0,1
100	81 ± 1	0,2
100	74 ± 1	0,3
100	69 ± 1	0,4
100	65,5 ± 1,5	0,5

При более высоком содержании иридия непосредственное сравнение уже затруднительно и следует прибегать к последовательному разведению испытуемого раствора шаблоном. Если применять этот последний прием, то можно свободно идти при определениях значительно выше до 2—3% Ir в платине, при сохранении еще достаточной точности определений. Несколько большую подмесь иридия удастся определить непосредственно, не прибегая к разведению испытуемого раствора шаблоном, если работать с более разведенными растворами, например с раствором, содержащим 0,5 гр. $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ в литре, как это видно из следующей таблички:

Шаблон 0,5 гр. $(\text{NH}_4)_2$ в 100 кб. см. Высота уровня.	Высота уровня, при которой окраска оди- накова с шаблоном.	Содержание в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$.
100	80 ± 1	0,4 %
100	78 ± 1	0,5
100	69 ± 1	0,6
100	66 ± 1	0,7

В случае желания определить иридий в техническом хлороплатинате, поступают совершенно так же, как нами выше было

указано, т. е. готовят 0,1% раствор испытуемого хлороплатината, окисляют его током хлора, как выше указано, и сравнивают его с шаблонным. В случае, если бы окраска испытуемого раствора оказалась слишком интенсивной, то его разводят шаблонным раствором хлороплатината пока его интенсивность не будет лежать в пределах, указанных нами выше в таблицах. Пример количественных определений:

1) Взят хлороплатинат с содержанием: 0,45% $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_2$;	Найдено: 0,47% $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$
2) Взят хлороплатинат с содержанием: 2,5% $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_2$	Потребовал разведения шаблоном в 10 раз; най- дено для разведенного раствора: 0,257%, 0,243%, 0,257% <hr/> 0,252% или 2,52% $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$
3) Взят хлороплатинат с содержанием: 1,9% $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_2$	Потребовал разведения в 7,5 раз; найдено для разведенного раствора: 0,243%; 0,257%; 0,243% <hr/> 0,247% или 0,247,75 = 1,85% $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$

Таким образом, при некотором навыке, описываемый способ дает возможность быстро и со значительной степенью точности определять иридий в платиновых препаратах.