

Анализ сырой платины. Обзор аналитических методов.

Л. Дюпарк ¹⁾.

Перевод с французского Б. Г. Карпова.

Существует пять старых методов для анализа сырой платины; три из них, именно методы Берцелиуса, Клауса и Сент-Клер Девиля и Дебре основываются на свойствах комплексных хлористых солей и сернистых соединений; один, именно метод Сен-Клер-Девиля и Стаса, на свойствах сплавов платиновых металлов со свинцом; последний же метод Лейдье основан на свойствах азотистых комплексных солей.

Эти различные методы мы изобразим вкратце в виде схем, заимствованных из сочинений Гольтца.

1. *Метод Берцелиуса*, основанный на обработке руды царской водкой и осаждении платины и иридия хлористым калием.

II. *Метод Клауса* основанный на: 1) нерастворимости хлороплатината, иридата, осмиата и рутената аммония в насыщенном растворе NH_4Cl , 2) растворимости хлороиридата, родита и палладита аммония в том же растворе, 3) восстанавливаемости хлороиридата аммония в хлороиридит сероводородом.

III. *Метод Сен-Клер-Девиля и Дебре*. Этот метод основывается: 1) на нерастворимости хлороплатината и хлороиридата аммония в насыщенном растворе NH_4Cl в присутствии алкоголя, 2) на различии в действии сернистого аммония и серы при высокой температуре на $\text{Pd}, \text{Au}, \text{Rh}$ с одной стороны и Fe и Cu с другой и 3) на нерастворимости в HNO_3 Au, Rh и растворимости Pd, Fe и Cu .

¹⁾ L. Duparc et M-lle Tichonovič. Le platine et les gisements platinifères de l'Oural et du Monde. 1920. Genève, глава XV (печатается с некоторыми сокращениями).

Схема метода Берцелиуса.

анализа иридия

Руда (сырая платина)

разложена царской водкой в перегонном аппарате.

раствор + нерастворимое
фильтрование.

Дистиллат содержит следы
 OsO_4 осаждается H_2S
Os

Нерастворимое осмист.
иридий + песок + иногда
иридий.

Фильтрат содержит
Pt, Ir, Ru, Pd, Cu, Fe
прибавляют алкоголь
и KCl осаждают и
фильтруют.

Осадок содержит всю Pt и частью
Rh и Ir; его сплавляют с Na_2CO_3
и получают смесь металлической
и с окисями Ir и Rh. Смесь
взвешивают и сплавляют с KHSO_4
и извлекают водою.

Фильтрат содержит Pd. Целиком
и остатки Rh и Ir насыщают H_2S
и отфильтровывают осадки Rh, Ir.
Pd, Cu.

Раствор содержит сульфат Rh,
который определяют или из
разности или
взвешивают Rh,
восстановив
его.

Остаток содержит Pt Ir, обра-
батывают цар-
ской водкой:
раствор остаток
Pt Ir

Сернистые метал-
лы: обжигание на
воздухе, CuS пре-
вращается в CuSO_4 ,
сернист. Pd, Ir и
Rh в окиси, обраба-
тывают HCl.

Фильтрат содер-
жит все Fe со
следами Rh и Ir
Fe
со следами Rh и Ir.

Остаток
окиси Rh и Ir, их сплавляют
с KHSO_4

Раствор
содержит Pd и Cu. Выпаривают
до суха и извлекают алкоголем.

Раствор
Rh который оп-
ределен как
раньше
Rh(II)

Остаток
окись Ir вос-
становляют и
взвешивают
Ir(II)

Раствор
Cu определяют
обычным спосо-
бом
Cu

Остаток
Pd Восстана-
вливают и взве-
шивают
Pd

Схема метода Клауса.

Анализ сырой платины

Сырая платина растворена в царской водке.

Нерастворимое.

Раствор

содержит хлористые металлы; выпаривается до суха и остаток нагревается до 140° , IrCl_4 превращается в IrCl_3 , извлекается водой, к раствору прибавляют алкоголь и NH_4Cl .

Осадок

содержит большую часть Pt со следами Ir, взвешивают после прокаливания и обрабатывают слабой царской водкой.

Раствор

содержит Ir, Rh, Pd, Cu, Fe, со следами Pt и Ir, вновь окисляют Cl_2 . Раствор выпаривают до суха, сухой остаток извлекают алко-голем.

Раствор
содержит Pt.
|
Pt(I)

Остаток
|
Ir(I)

Остаток
содержит Ir, Rh, Pd,
и следы Pt, обра-
ботывают слабым
раствором NH_4Cl .

Раствор
содержит Fe и Cu,
разделяются обы-
чными методами.

Fe Cu

Остаток
содержит Pt и Ir, его растворяют
в воде, восстанавливают сероводно-
м и осаждают NH_4Cl

Раствор
содержит Rh и Pd, выпаривают до суха,
прокаливают и восстанавливают водо-
родом, взвешивают вместе, обрабаты-
вают царской водкой.

Осадок
содержит
Pt(II)

Раствор
содержит Ir, выде-
ляют
Ir(II)

Раствор
содержит весь Pd
с остатком Rh, Pd
определяют, осаждая
его $\text{Hg}(\text{CN})_2$.

Остаток
содержит оста-
льной
Rh

Схема анализа.

Сырая платина растворена в царской водке.

Нерастворимое.		Раствор	
сгущенный до малого объема, добавляется двойной объем алкоголя и большой избыток NH_4Cl в кристаллах, осадок отфильтровывается и промывается алкоголем.			
Осадок		Раствор	
содержит Pt, Ir, прокаливают, взвешивают и разделяют слабой царской водкой.		выпаривается до начала выделения NH_4Cl , осаждается немного хлоропридата аммония с следами платины. Фильтруют.	
Pt(I)	Ir(I)	Осадок	Раствор
		Ir, следы Pt, обрабатывают как указано выше.	нагревается для удаления алкоголя, NH_4Cl разлагается HNO_3 и выпаривается досуха. Остаток в фарфоровом тигле обрабатывается $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и серой, после высушивания его нагревают в восстановительной атмосфере, получается Pd, Au и Rh в виде металлов и Fe_3O_4 и Cu_2S обрабатывают HNO_3 .
		Pt(II)	Ir(II)
Раствор		Остаток.	
Pd, Fe, Cu выпаривают до суха и прокаливают до красна, остаток Pd металлический, Fe_2O_3 и CuO обрабатывают HCl .		Au и Rh обрабатывают царской водкой.	
Остаток.	Растворяется.	Растворяется.	Остаток.
Pd.	Fe и Cu.	Au	Rh.

Эти три метода применяются прямо к сырой платине, все три оставляют в виде остатка от первой обработки царской водкой осmistый придий, который должен быть анализирован отдельно. Метод Сен-Клер-Девилля и Дебре может считаться существенным усовершенствованием двух других, именно в том, что касается отделения платины и придия от других элементов платиновой группы.

анализ
Свободный анализ

IV. Метод Сен-Клер-Девилля и Стаса. Этот метод был разработан для анализа приростной платины, служившей для изготовления метра-эталоны, но с некоторыми изменениями он также может быть применен для анализа платиновых минералов. Он основан на образовании определенных сплавов свинца с платиной, родием, палладием и медью, тогда как иридий, рутений и железо образуют сплав между собой и отделяются от свинцового сплава.

Схема метода.

Навеска сплавляется с десятикратным количеством Pb, сплав обрабатывается слабой HNO_3 .

А) раствор содержит Pb, Pd, Cu и следы Pt, Rh, Fe		В) остаток. образован: 1) сплавом Pb, Pt, Rh " 2) " Ir, Ru, Fe	
Обработка азотно-кислого раствора А. прибавляют H ₂ SO ₄			
Осадок образован большею частью Pb в виде PbSO ₄ .		Фильтрат выпаривается до суха и извлекается водою.	
Остаток образован окрашенным PbSO ₄ отмывается до белого цвета рас- твором (NH ₄) ₂ CO ₃ . Промывные воды присоединяются к раствору.		Раствор после присоединения промывных вод от PbCO ₃ подкисляется HCl. Со- держит Pt, Rh, Pd, Cu, Fe, насыщается NH ₄ Cl.	
Осадок образован большею частью Pt в виде хлороплатината; после прокаливания получается Pt(I)		Фильтрат, прибавляют уксуснокислого аммония и муравьиной кислоты, нагревают.	
Осадок содержит Pt, Rh, Pd сплавляется KHSO ₄ и извлекается водою.		Фильтрат содержит Fe и Cu со следами Pt, окис- ляют хлором и прибавляют NH ₃ .	
Остаток состоит из Pt	Раствор прибавляют Hg(CN) ₂	Осадок состоит из Fe ₂ (OH) ₃ , взвешива- ют Fe ₂ O ₃ Fe	Раствор содержит Cu, осаж- дается H ₂ S Cu
Осадок цианистый палладий, после про- каливания Pd.		Раствор содержит Rh и Hg, восстанавливается уксусно-кислым аммонием Rh.	

Обработка остатка В.
действуют слабой царской водкой.

Раствор содержит Pb, Pt, Rh, обрабатывается H_2SO_4		С. остаток содержит Ir, Ru, Fe	
Осадок образован $PbSO_4$. Отмываются до бела раствором $(NH_4)_2CO_3$ и промывные воды прибавляют к раствору.		Фильтрат содержит Rh и Pt, насыщают NH_4Cl	
Осадок содержит большую часть Pt и следы Rh, прокаливается и сплавляется с $KHSO_4$, извлекаются водой.		Раствор содержит еще Pt и Rh, восстано- вляют муравьиной кислотой	
Остаток Pt(I)	Раствор содержит Rh, вос- становляется му- равьиной кисло- той Rh(I)	Осадок состоит из Pt и Rh, извлекается $KHSO_4$	Фильтрат может содержать следы Pt и Rh; осаждаются в виде сернистых, про- каливают и сплав- ляют с $KHSO_4$.

Обработка остатка С.

он содержит Ir, Rh и Fe, его плавят с KOH и KNO_3 в золотом тигле. Массу
извлекают водою и хлорноватисто-натровой солью, затем перегоняют
в струе хлора

Дистиллат содержит RuO_4 в спиртовом растворе, подкисленном HCl; после выпари- вания, прокаливания и восстановле- ния дает Ru		Раствор кипятят со спиртом и NaOH: Fe и Ir осаждаются; фильтруют и про- каливают, окиси обрабатывают $NH_4J + HCl$	
Раствор содержит Fe, его осаждают в виде $Fe_2(OH)_3$ и взве- шивают Fe_2O_3 , которую растворяют в HCl для отделения SiO_2		Остаток состоит из Ir, Au: извле- кают хлорной водою, SiO_2 удаляют HF; остаток восстанавливают ↓ Ir.	

V. Метод Лейдье.

Этот метод основывается прежде всего на разложении сырой
платины при красном калении хлором и хлористым натрием,

что имеет целью перевести в раствор все элементы как самой платины, так и осмистого иридия, затем на действии азотистонатровой соли, которая в присутствии соды при кипячении осаждает обычные элементы (как свинец, железо, медь, а также золото), тогда как элементы платиновой группы остаются в растворе, в виде двойных азотистых солей и хлоросмиата.

Схема метода.

Сырая платина, смешанная с NaCl , обрабатывается при красном калении; продукт разложения извлекается водою

Осадок		Раствор	
Ag, Bi.		прибавляется NaNO_2 в избытке и Na_2CO_3 , кипятится	
Раствор		Осадок	
содержит Pt, Pd, Ir и Rh в виде двойных нитритов и Os в виде осмиата, его делают щелочным и перегоняют в струе хлора		содержит обычные металлы Pb, Cu, Fe и Au	
OsO ₄ и RuO ₄ перегоняют и собирают в HCl, которая удерживает Ru в виде Ru ₂ Cl ₆ .		Раствор	
OsO ₄ проходит и собирается в спиртовый раствор NaOH в виде осмиата натрия		подкисленный HCl, добавляют NaNO_2 и насыщают NH_4Cl	
Ru Os			
Осадок		Раствор	
содержит Ir и Rh в виде двойных аммониевых нитритов, переводят в хлористые, насыщают раствор NH_4Cl		содержит Pt и Pd, выпаривают до суха, переводят нитриты в хлористые соли и прокалывают остаток, растворяют в царской водке, восстанавливают PdCl_4 в PdCl_2 и насыщают NH_4Cl .	
Осадок		Осадок	
хлоровридат аммония.		Pt	
Раствор		Раствор	
содержит Rh дает по восстановлении Rh		осаждают $\text{Hg}(\text{CN})_2$ Pd Pd	

Не входя в детальное обсуждение и критический разбор этих различных методов, так как это выходит из пределов нашей задачи, мы отметим лишь, что кроме метода Девиля и Стаса, несомненно наиболее точного, но вместе с тем и наиболее долгого и мало подходящего для анализа сырой платины, наилучшие результаты, повидимому, дает метод Девиля и Дебре. Метод Лейдье не удобен во-первых тем, что разложение минерала производится хлором; эта реакция идет туго и всегда не

до конца; затем он требует большого количества солей в растворе, и, наконец, присутствие азотистых солей иногда очень затрудняет дальнейшие отделения.

В своих работах о составе уральской платины Голм в общих чертах следовал методу Девиля и Стаса, но вводя в него некоторые усовершенствования. Мы его опишем несколько более подробно чем предыдущие. Навеска для каждого анализа бралась в 7 грамм; золото, содержащееся в платиновом шпихе, отбиралось предварительно под бинокулярной лупой посредством навощенной иглы.

Очищенная платина обрабатывалась царской водкой в закрытой колбе Эрленмейера в продолжении 12 часов при нагревании на песчаной бане до 80° . Затем выпаривание велось до густоты сиропа и прибавлялось 25 к. см. соляной кислоты для удаления следов азотистых соединений и снова выпаривалось почти до суха или по крайней мере до состояния полу-вязкой массы. Колба с содержимым нагревалась точно до 130° в термостате в течение 3—4 часов. При 130° IrCl_4 превращается в IrCl_3 , который уже не осаждается NH_4Cl , тогда как PtCl_4 в этих условиях остается неизменной. Сухая масса обрабатывается 50 к. см. соляной кислоты при слабом нагревании до полного растворения хлоридов. Жидкость отфильтровывается через обеззоленный фильтр и промывается подкисленную HCl водкой до тех пор, пока прекратится реакция на Fe с KCNS .

Фильтр с его содержимым (осмистый иридий, песок, восстановившееся Au) помещается в фарфоровый тигель и сжигается, причем надо избегать по возможности высокой температуры и продолжительности прокаливании, так как многие виды осмистого иридия при этом легко окисляются с выделением осмиевой кислоты. После взвешивания остаток снова обрабатывают царской водкой для отделения Au ; раствор, отфильтрованный от остатка, после кипячения с соляной кислотой обрабатывается FeSO_4 , осаждающим Au , которое взвешивается. Остаток, состоящий из осмистого иридия и песка, помещается в маленький тигель из огнеупорной глины, предварительно глазурированный расплавленной бурой; смешивают его с 5—6 гр. мелкого Ag ; тигель наполняют до трех четвертей бурой и нагревают в печи Перро до сплавления Ag . Через полчаса оставляют тигель остывать, разбивают его, отделяют серебряный слиток и отчищают его 10% H_2SO_4 ; затем слиток растворяют в HNO_3 ;

чистый осмистый иридий отфильтровывается и снова взвешивается. Разница между этими двумя взвешиваниями дает количество песку. Этот метод, отличающийся от оригинала Девиля и Дебре, дает возможность избегать образования тех коллоидальных не отфильтровывающихся веществ, которые неизбежно получаются при непосредственном сплавлении минерала с серебром и бурою.

К фильтрату от осмистого иридия прибавляют 25 гр. NH_4Cl ; общий объем раствора не должен превышать 100—150 к. с. Прибавляют еще 50 к. с. насыщенного раствора NH_4Cl и оставляют стоять на холоду 12 часов. Объемистый желтый осадок, полученный в этих условиях, сначала декантируют с 50 к. с. раствора NH_4Cl , затем фильтруют и промывают тем же раствором до исчезновения реакции на Fe.

Фильтр с его содержимым обжигают в платиновой чашечке в муфельной печи.

После охлаждения платиновая губка промывается при растирании 30 к. с. разбавленной соляной кислоты, чтобы очистить ее от небольших количеств Fe, которые она содержит. Затем нагревают на водяной бане, фильтруют, промывают и снова фильтр сжигают в той же чашечке, затем взвешивают. Фильтрат присоединяют к фильтрату от хлороплатината, объем всей жидкости должен быть около литра. К этому раствору прибавляют 60 гр. чистого цинка и 50 к. с. крепкой соляной кислоты и закрывают стакан. За исключением Fe, все элементы, бывшие в растворе, восстанавливаются и выпадают в виде так называемой „черни“, содержащей Ir, Rh, Pd и Cu. Через 5—6 часов цинк растворяется на цело и раствор совершенно обесцвечивается. Чернь быстро отфильтровывается с помощью насоса, так как она чрезвычайно легко поддается действию кислот и промывается водою до исчезновения реакции на хлор. Отфильтрованная жидкость, содержащая все Fe, пока остается в стороне.

Фильтр, содержащий чернь, обжигается сначала также в муфельной печи в платиновой чашечке, затем чашечка прокаливается сначала в струе водорода для восстановления окисей, а затем в струе CO_2 в атмосфере которой дают остыть ей. После прокаливания чернь обрабатывают разб. соляной кислотой, как в предыдущем случае, для извлечения остатка железа, фильтраты сгущают, добавляют еще 10—15 гр. цинка и произ-

водят вторичное восстановление, чтобы осадить ту часть черни, которая могла перейти в раствор при фильтровании (особенно Cu). Этот второй осадок присоединяют к первому, прокаливают, восстанавливают, как выше сказано водородом, и взвешивают. Затем смесь эта несколько раз обрабатывается в фарфоровой чашке на водяной бане 50 к. с. HNO_3 при тщательном растирании, жидкость окрашивается, ее сливают и фильтруют осадок прокаливают, восстанавливают и взвешивают. Жидкость содержит Cu и Pd, к ней приливают 20 куб. см. насыщенного раствора $\text{Hg}(\text{CN})_2$ и сгущают на водяной бане до малого объема. Весь Pd осаждается, увлекая однако с собой и немного Cu. Осадок фильтруют, промывают, восстанавливают водородом и полученную губку по предыдущему обрабатывают HNO_3 , затем снова осаждают $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Фильтрат присоединяют к первому, а Pd прокаливают, восстанавливают как раньше и взвешивают. Азотнокислый раствор, содержащий медь, выпаривают дважды на водяной бане с соляной кислотой, сухой остаток слегка прокаливают на голом огне до окончания выделения паров; он принимает черный цвет. Снова растворяют его в соляной кислоте и осаждают медь H_2S .

Чернь, которая остается после вторичного извлечения HNO_3 , присоединяется к платиновой губке и вся масса вносится в маленький угольный тигель с 35—45 гр. чистого свинца. Закрытый тигель помещается в большой шамотовый и засыпается угольным порошком и все накаливается в продолжении двух часов в печи Перро или в муфельной печи. Затем дают сплаву остыть, вынимают его из тигля и промывают водою, после чего обрабатывают его в фарфоровой чашке смесью 60 к. с. HNO_3 и 300 к. с. воды. Растворение продолжается 5—6 часов. Жидкость отфильтровывают, остаток промывают декантацией сначала чистой горячей водою, затем разбавленной HNO_3 , потом снова кипящей водою до исчезновения реакции на Pb. Во время декантации надо избегать попадания порошка на фильтр, в противном случае порошок смывают промывалкой обратно в чашку, затем фильтр сжигают и золу присоединяют к остатку.

Раствор, содержащий $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, содержит еще следы Rh, Pt; его сгущают на водяной бане до начала кристаллизации и осаждают Pb крепкой H_2SO_4 . Осадку дают осесть, фильтруют и промывают горячей водою. Затем фильтрат выпаривают на песчаной бане до начала выделения белых паров H_2SO_4 , чем до-

стигается отделение остатков PbSO_4 , который по большей части бывает окрашен слегка следами солей благородных металлов.

По разбавлении водой фильтруют, промывают сульфат свинца кипящей водой, и, если это нужно, раствором $(\text{HN}_3)_2\text{CO}_3$, который удаляет последние следы элементов платиновой группы. Жидкость с H_2SO_4 тщательно сохраняется. Чернь, которая осталась нерастворенной в HNO_3 , обрабатывается на водяной бане 25 к. с. крепкой HNO_3 , после водяной — на песчаной до появления белых паров кислоты. После охлаждения жидкость разбавляют тем серно-кислым раствором, который получился как фильтрат после второго осаждения свинца, и если замечается выделение основной серно-кислой соли родия, то к раствору прибавляют немного крепкой соляной кислоты. Затем жидкость декантируют, еще раз обрабатывают остаток H_2SO_4 , чтобы перевести весь Rh в раствор.

Остаток от этой обработки состоит из Pt и Ir. Его обрабатывают слабой царской водкой ($1\text{HNO}_3 + 4\text{HCl} + 9\text{H}_2\text{O}$) при 80° в продолжении около 24 часов. Pt одна растворяется, Ir остается в остатке. Жидкость сливают через фильтр, остаток еще раз обрабатывают таким же манером и затем переносят остаток на фильтр и промывают горячей водой. Фильтр сжигают во взвешенном тигле, затем Ir прокалывают в струе водорода и CO_2 и взвешивают.

Фильтрат от Ir, содержащий Pt выпаривается до густоты сиропа, обрабатывается крепкой соляной кислотой и осаждается NH_4Cl , как выше указано. Хлороплатинат прокалывают и взвешивается губчатая Pt.

Фильтрат от платины присоединяется к серно-кислому раствору, содержащему весь родий (и еще следы платины) и восстанавливается цинком до полного обесцвечивания. Полученную чернь отфильтровывают, промывают, прокалывания не должно быть, так как платина с родием могут образовать сплав, который мешает полному разделению этих двух элементов; затем их плавят с KHSO_4 , продолжая плавление много часов подряд. После охлаждения буро-желтую массу извлекают кипящей водою, затем прибавляют к жидкости крепкой соляной кислоты, чтобы удержать родий в растворе. Нерастворившийся остаток, состоящий из платины, отфильтровывается, промывается, прокаливается и взвешивается.

Жидкость, отфильтрованная от платины, восстанавливается цинком и соляной кислотой, родий выпадает в виде черного порошка, который отфильтровывается, промывается, прокаливается в струе водорода и CO_2 , охлаждается в атмосфере последней и взвешивается.

Наконец железо, бывшее в платине, находится целиком в первоначальном растворе, к которому присоединены промывные воды при восстановлении черни. Его осаждают аммиаком, после энергичного окисления, осадок растворяют в соляной кислоте и, снова, осаждают, прокалывают и взвешивают Fe_2O_3 .

Вышеописанный метод был проведен на искусственных смесях; он в общем дает результаты удовлетворительные, за исключением иридия, для которого получаются числа слишком низкие.

Впоследствии, после работ Гольтца, *М. Тюрингер* по моему предложению и под моим руководством предпринял в нашей аналитической лаборатории ряд исследований, имевших целью выработать новый метод группировки в разделении металлов, входящих в состав минералов платиновой руды, основной темой которых были осаждения палладия диметилглиоксимом. Они привели к весьма существенному изменению метода Гольтца.

М. Тюрингер также применял отборку золота и растворение в царской водке, как было описано выше. Отделение осмистого иридия и песка также производилось по вышеописанному методу, которым пользовался Гольц.

Фильтрат с нерастворимого остатка и осмистого иридия выпаривают в несколько приемов на песчаной бане с HCl для удаления окислов азота; затем осадок растворяют в горячей воде и окисляют его в течение $\frac{1}{2}$ часа в струе Cl . Концентрируют в воздушной бане при температуре не выше $38-42^\circ$, чтобы получить весь иридий в виде Ir Cl_4 , и избежать восстановления золота и образования некоторых основных солей; Pt и Ir осаждают постепенным прибавлением 25 гр. NH_4Cl , фильтруют через 2 дня, промывают в холодном виде насыщенным раствором NH_4Cl до прекращения реакции на железо, прибавляют на фильтр немного алкоголя, вновь досуха выпаривают фильтрат, обрабатывают водой и прибавляют этот раствор к первому. Фильтр и его содержимое сжигаются. Губчатая масса толчется с HCl для удаления последних следов железа, затем прокаливается в струе H . После охлаждения с CO_2 взвешивают вместе Ir и Pt .

Губчатая масса взвешивается и обрабатывается царской водкой, разбавленной 5-ю объемами воды при t° ниже 50° избегая выпаривания, до того, что последовательная в течение 12 часов обработка свежей жидкостью перестает производить действие. Промывают HCl в 1:5, фильтруют и прокаливают в H_2 , потом в CO_2 . Таким образом получают иридий. Раствор, отфильтрованный от Ir , вновь осаждается NH_4Cl . Полезно подвергнуть полученную Pt вторичной обработке разбавленной царской водкой, чтобы убедиться, что иридий вполне отделен.

Отфильтрованная после первого осаждения NH_4Cl жидкость нагревается в водяной бане с 0,75—1 гр. диметилглиоксима, растворенного в кипящей воде, до образования желто-коричневого осадка, который отфильтровывают, промывают подкисленной водой, сушат и прокаливают в фарфоровом тарированном тигле. Полученная губчатая масса вновь растворяется в царской водке; HNO_3 удаляется последовательным выпариванием с HCl , затем, после извлечения водой, осаждают NH_4Cl на случай, если перешло немного Pt . Она определяется обычным способом и ее вес добавляется к тому, что было предварительно получено. Фильтрат от Pt выпаривается досуха, осадок обрабатывается несколько раз концентрированной HNO_3 , затем HCl , после нового выпаривания досуха, он растворяется в воде, затем жидкость доводится до 60° после прибавления двух грамм щавелево-кислого аммония. По прошествии 6 часов фильтруют, промывают в подкисленной воде, прокаливают и взвешивают металлическое Au .

Жидкость, сфильтрованная с золота, частично нейтрализуется аммиаком, к слабо-кислому раствору вновь добавляется 1 гр. диметилглиоксима; образуется осадок, который и фильтруется, промывается в подкисленной воде, сушится, прокаливается в H_2 , потом с CO_2 и таким образом получается металлический палладий.

Фильтрат с Au и Pd в течение 5—6 часов восстанавливается 50 гр. Zn и 50 гр. концентриров. HCl . Полученная чернь быстро фильтруется и промывается до прекращения реакции на Cl . Потом фильтр с осадком сжигается в тарированном тигле и полученный продукт обрабатывается 50% HNO_3 после того, как был измельчен в ступке с этой же кислотой. Обработка длится 2 часа, ее повторяют после декантирования прозрачной жидкости. Осадок содержит Rh часто с небольшим количеством Pt ,

Фильтрат же содержит всю Cu иногда со следами Rh. Его несколько раз выпаривают досуха с концентрирован. HCl, обрабатывают водой и осаждают Cu в виде $\text{Cu}(\text{CNS})_2$. Фильтрат с Cu выпаривают досуха, обрабатывается HNO_3 , чтобы разложить сульфацианиды. Вновь обрабатывают водой и восстанавливают Zn с HCl. Если в растворе остаются следы Rh, его осаждают, фильтруют, прокаливают и прибавляют к осадку от обработки черни. Этот осадок сплавляется с KHSO_4 в течение 30 часов. Rh растворяется нацело, тогда как следы Pt и Ir остаются нерастворимыми. По охлаждении обрабатывают концентриров. HCl, затем водой на водяной бане. Rh растворяется вполне, осадок фильтруется, промывается, прокаливается в H_2 , охлаждается в CO_2 , взвешивается и прибавляется к губчатой массе, содержащей всю Pt и Ir до отделения Ir царской водкой.

Жидкость, содержащая Rh, восстанавливается Zn. Rh осаждается в виде черни, которая фильтруется и промывается разбавленной серной, потом соляной кислотой, прокаливается в струе H_2 , потом в CO_2 . Таким образом получается чистый Rh.

Определение железа велось в фильтрате, полученном после отделения черни цинком. Фильтрат доводился до определенного объема, от которого брали известную часть, которую окисляли кипячением с азотной кислотой; избыток кислоты усредняли содой и окись железа дважды осаждали уксусно-кислым натрием как обыкновенно. Осадок основной соли промывался, снова растворялся в соляной кислоте и вновь осаждался аммиаком. Взвешивание железа производилось в виде окиси.

Вот результаты, полученные при применении вышеописанного метода к анализу смесей известного состава.

Состав.	Опыт I.			Опыт II.		
	Взято гр.	Найдено гр.	Разница гр.	Взято гр.	Найдено гр.	Разница гр.
Платина. . .	2.0230	2.0130	0.0100	2.1904	2.1864	0.0040
Иридий . .	0.0916	0.0882	0.0032	0.0752	0.0743	0.0009
Палладий. .	0.0624	0.0596	0.0028	0.0284	0.0282	0.0002
Родий . . .	0.0248	0.0240	0.0008	0.0252	0.0240	0.0012
Золото . . .	0.0288	0.0282	0.0006	0.0310	0.0305	0.0005
Медь	—	—	—	0.0802	0.0778	0.0024
Железо . . .	—	—	—	0.3346	0.3423	0.0067

Мы приведем еще три анализа одного и того же образца тагильской платины, произведенных в нашей лаборатории тремя химиками, при чем каждый анализ проделан дважды.

	I.	II.	III.
Песок	1.00—1.00%	1.00—1.00%	1.06 %
Осм. ирид.	1.50—1.57	1.72—1.51	1.28—1.46
Платина	77.12—77.11	77.15—77.23	77.18—77.18
Иридий	— 2.48	2.79—2.83	3.00—2.98
Родий	0.76—0.50	0.65—0.50	0.51—0.61
Палладий	0.25—0.28	0.27—0.26	0.25—0.27
Медь	3.31—3.28	—	3.51—3.47
Железо	14.57—14.63	14.70	14.92—14.83

Анализ осмистого иридия.

Есть несколько методов анализа осмистого иридия; наиболее употребителен из них метод Девилля и Дебре.

Метод Девилля и Дебре.

Осмистый иридий предварительно сплавляется с 6 частями цинка в графитовом тигле (обычно помещаемом в другой тигель) сначала до темно-красного каления, потом два часа при ярко красном: цинк улетучивается и остается хрупкая губчатая масса осмистого иридия, которую растирают в порошок, затем просеивают для отделения от более крупных кусочков, которые снова сплавляют с цинком. Отвешивают 2—3 гр. порошка и смешав с 10 гр. перекиси бария (или с 6 гр. перекиси бария с 2 гр. бариевой селитры) нагревают в серебряном тигле вложенном в фарфоровый в муфельной печи; тигель должен быть закрыт; температура не должна быть очень высока.

После охлаждения массу выщелачивают водой и очищают тигель. Все переносится в фарфоровую чашку и обрабатывается смесью 100 к. с. HCl + 20 к. с. HNO_3 , которые приливаются мало-по-малу, затем подвергается кипячению и кипячение продолжается до тех пор пока совершенно исчезнет запах осмиевых соединений. Если же желают произвести прямое определение осмия, то кипячение ведут или в реторте, или в балоне

с тубусом и дистиллат собирают в раствор аммиака или едкого калия, которые поглощают осмиевую кислоту, и осмий определяется по нижеописанному методу.

Раствор, находящийся в чашке или реторте, смотря по способу разложения, выпаривается почти досуха. Остаток обрабатывается подкисленной HCl водой, в этот момент не должно быть слышно никакого запаха осмиевой кислоты. При декантировании раствора, часто замечается в чашке присутствие неразложившегося осмистого иридия в смеси с кремнекислотой. Его отфильтровывают, промывают, переносят в платиновый тигель, в котором обрабатывают небольшим количеством плавиковой кислоты, выпаривают досуха, слегка прокаливают и взвешивают. Вес неразложившегося осмистого иридия вычитают из первоначальной навески.

Декантированный раствор осаждается серной кислотой, приливаемой по каплям; после нескольких часов стояния в теплом месте, к нему приливают немного алкоголя и фильтруют для отделения от серно-кислого бария, который отмывают декантацией до тех пор, пока вода станет бесцветной. Затем к раствору прибавляют 7—8 гр. хлористого аммония и, хорошо перемешав жидкость, оставляют стоять в теплом месте. Затем все выпаривают почти досуха и фильтруют осадок, который в данный момент нет надобности промывать вполне. К фильтрату прибавляют несколько куб. с. азотной кислоты, чтобы окислить те небольшие количества иридия, которые могут в нем находиться, и затем выпаривают почти досуха, прибавляют сюда насыщенного раствора хлористого аммония и, если остается осадок, его отфильтровывают вместе с первым, окончательное промывание производится сначала насыщенным раствором хлористого аммония, потом водою со спиртом и наконец чистым спиртом. Осадок хлороиридата прокаливается вместе с фильтром в платиновом тигле, помещенном в фарфоровый, в муфеле, при чем температуру повышают очень медленно во избежание потерь. Затем открывают тигель и прокаливают сильно, чтобы сжечь фильтр. Если при этом слышен запах осмиевой кислоты, то прокаливание усиливают, при чем предварительно смачивают металл чистым скипидаром для того, чтобы восстановить промежуточные окислы осмия. Затем восстанавливают металл прокаливанием в струе водорода и взвешивают. Полученный металл представляет собою иридий с подмесью платины и рутения.

Этот сырой иридий затем многократно извлекается слабой царской водкой для отделения платины; платина выделяется хлористым аммонием после многократного предварительного выпаривания раствора досуха с соляной кислотой, остаток от обработки слабой царской водкой сплавляется в золотом тигле со смесью едкого кали и селитры в муфельной печи. Сплав несколько раз извлекают кипящей водой и фильтруют, фильтрат нейтрализуют азотной кислотой, которая осаждает окись рутения, бывшую в растворе. Эту последнюю отфильтровывают, осторожно прокаливают и, восстановив в струе водорода, взвешивают рутений. При смачивании царской водкой и подогревании не должно ощущаться запаха осмиевой кислоты. Этот метод обычно дает для рутения количества несколько преувеличенные, так как при сплавлении с одним натром и селитрой, некоторое количество иридия также переходит в раствор.

Остаток после вышеописанной обработки представляет собой чистый иридий; его отфильтровывают, промывают, прокаливают и после восстановления взвешивают. Первоначальный фильтрат, полученный после отделения хлоро-иридата, платината, рутената, содержит родий (а также глинозем). Его сгущают, предварительно прибавив значительное количество азотной кислоты, в фарфоровой чашке, покрытой воронкой, затем выпаривают досуха в фарфоровом тигле. Остаток смачивают сернистым аммонием, затем прибавляют немного серы в порошок и прокаливают в струе водорода. Полученную губчатую массу извлекают последовательно азотной, соляной и серной кислотой, затем промывают горячей водой, сушат, прокаливают, восстанавливают водородом и взвешивают чистый родий.

Кислые растворы, полученные при извлечении кислотами, соединяют вместе; они содержат железо и медь, бывшие в осмиевом иридии, и глинозем из перекиси бария, которая всегда содержит его. Железо и медь разделяются и определяются обычными методами.

Что касается осмия, то обычно его определяют из разности. Если же желательно его прямое определение, то соединяют вместе содержимое приемников промывалок, в которых улавливалась осмиевая кислота и к жидкости прибавляют сернистого натрия. Отфильтровывают сернистое соединение, прокаливают его с серой в фарфоровом тигле, помещенном в другой тигель. Таким образом получают чистый осмий, который и взвешивают.

Нечистый иридий, содержащий немного платины и рутения сплавляют как выше указано с едким кали и селитрой в золотом тигле (12 частей едкого натра и 3 части селитры). Сначала расплавляют смесь солей до спокойного плавления и к расплавленной массе маленькими порциями присыпают иридий. В продолжении 2—3 часов держат при температуре темно-красного каления в муфеле. По охлаждении извлекают водой, затем жидкость и остаток переносят в стакан и дают отстояться. Рутенат калия переходит в раствор, окрашивая его в красный цвет, иридат же осаждается. Затем жидкость осторожно сливают в дистиляционный баллон. К остатку в стакане прибавляют слабого раствора хлорноватисто-натровой соли и едкого натра, перемешивают и сливают снова в баллон; эту операцию повторяют несколько раз до тех пор пока будет выщелочен весь рутений и жидкость над осадком станет бесцветной. Остаток пока отставляют в сторону до дальнейшей обработки.

В баллон, в котором будет вестись перегонка, предварительно вливается смесь из 20 ч. соляной кислоты, 800 ч. воды и 180 ч. едкого кали в алкоголе. На холоду в баллон пропускается хлор до насыщения щелочи и когда хлор уже перестанет поглощаться, нагревают до 70—80°. Тогда образуются желтые пары рутеновой кислоты, которые сгущаются в оранжевые капельки. Дистиллат принимают в смесь воды и спирта, которая окрашивается в бурый цвет. Перегонку повторяют, прибавляя в баллон тот раствор хлорноватисто-натровой соли и едкого натра, которыми промывался остаток. В большинстве случаев достаточно три раза промыть остаток, чтобы извлечь весь рутений, который затем полностью перегоняется из раствора.

Спиртовый раствор, содержащий рутений, выпаривают на воздушной бане во взвешенном фарфоровом тигле и хлористый рутений восстанавливается в струе светильного газа, сначала при низкой температуре, а затем при красном калении. Остается металлический рутений, его промывают кипящей водой. Этот рутений должен нацело растворяться в растворе хлорноватисто-натровой соли с зеленоватой окраской. Содержимое баллона так же, как промывные воды, выпариваются досуха в фарфоровой чашке; остаток промывается водой и присоединяется к первому, содержащему иридий. Все вместе подвергается кипячению с алкоголем и едким натром, чтобы перевести иридий

в нерастворимое состояние, затем фильтруют, промывая сначала водою со спиртом и потом водою. Фильтр высушивают, сжигают, удалив предварительно насколько возможно его содержимое, которое осторожно прокаливают в платиновом тигле довольно продолжительное время, чтобы по возможности окислился весь иридий. Затем смачивают его соляной кислотой и обрабатывают концентрированным раствором иодистого аммония, чтобы растворить железо, которое могло быть примешано к иридию. После промывки водою и водою с хлором (для удаления золота, которое могло примешаться от золотого тигля) окись отфильтровывают, промывают горячей водою, сжигают фильтр, затем обрабатывают окись иридия плавиковой кислотой для удаления кремнекислоты, продукта разъедания стекла при аналитических операциях. Затем сгущенную окись иридия фильтруют, высушивают фильтр, который сжигается отдельно и зола его присоединяется к главной массе окиси и все вместе прокаливается в платиновом тигле в токе светильного газа. Затем взвешивают металлический иридий; он чист или содержит следы платины, которую можно извлечь слабой царской водкою, как изложено выше. Часто при обработке иодистым аммонием растворяется немного иридия. Чтобы его выделить насыщают жидкость хлором и осаждают окись железа аммиаком, при кипячении. Осадок отфильтровывают, промывают, прокаливают и помещают в маленький платиновый челнок, который нагревают до красна в фарфоровой трубке при медленном пропускании тока хлора. Железо улетучивается в виде хлорного железа; после этого челнок прокаливают в муфельной печи и затем его содержимое присоединяется к окиси иридия.
