

Об анализах платины.

Ф. Милиус и А. Мацукелли¹⁾.

(Сообщение о работах Physik. Techn. Reichsanstalt).

Сокращенный перевод О. Е. Звягинцева.

Хотя путь для получения чистой платины давно известен, но в технической практике никогда не встречается абсолютно чистого металла. Химический контроль над степенью чистоты платины очень труден, так как известные до сих пор вспомогательные методы очень трудно выполнимы. Поэтому необходимы надежные методы анализа не только для так называемой „чистой платины“, но и для многочисленных разновидностей технической платины, которая вырабатывается для всевозможных технических целей. Так как экономическая ценность металла зависит от ничтожных примесей, то вопрос о их аналитическом определении, имеет не малое практическое значение.

Так называемая „чистая“ и техническая платина не разнятся друг от друга и соприкасаются друг с другом переходными видами. Поэтому аналитически они имеют одинаковые признаки.

Рассмотрение анализа нечистой платины связано с вопросом о препаративной очистке платины, ибо составить понятие о ничтожных остающихся примесях, можно только после выделения из раствора главного металла в совершенно чистом виде.

1. Препаративная очистка платины.

Осаждение платины, как это часто раньше делали, в виде *хлороплатината аммония* ведет лишь к приближенным результа-

¹⁾ Zeit. anorg. Chem. B. 89, p. 1—38 (1914).

там, так как эта трудно растворимая двойная соль увлекает с собою небольшие количества примесей (в особенности иридия). То же самое нужно сказать и о хлороплатинате калия. Совсем не то происходит с легко растворимым *хлороплатинатом натрия* $\text{Na}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$, который имеет малую способность к образованию смешанных кристаллов. Особенно, если вести кристаллизацию этой комплексной соли, по предложению Финкенера, из слабо содового раствора, в котором четыреххлористый иридий переходит в треххлористый, то получается (по данным Милиуса и Ферстера ¹⁾) хорошо очищенный препарат, из которого можно добыть свободный от загрязнения металл.

Такой путь очистки применялся в технике в течение 20 лет, в тех случаях, когда нужно было получить совершенно чистую платину.

Следует еще заметить, что полученный хлороплатинат натрия содержит избыток хлористого натрия, так как промывается его раствором. Мы нашли простой способ удаления его путем перекристаллизации из алкоголя. При этом пользуются свойством двойной соли (наблюдаемым Прехтом ²⁾), хорошо растворяться в 95% алкоголе и осаждаться из него при прибавлении воды.

Содержащий NaCl хлороплатинат в начале обезвоживается при 120° . Полученный таким образом порошок помещают в маленькую колбу и туда же наливают двойное по весу количество абсолютного спирта, при этом вся двойная соль легко растворяется при комнатной температуре, в то время как поваренная соль остается нерастворенной. Раствор фильтруют в другую колбу, в которой находится вода в количестве около 15% к весу взятого алкоголя. Прилитая вода вызывает появление обильного кристаллического осадка, состоящего из игол водного соединения $\text{Na}_2\text{PtCl}_6\text{H}_2\text{O}$, который получается в чистом виде, отсасыванием жидкости. Оставшийся еще там спирт улетучивается на воздухе ³⁾. Находящееся в маточном растворе небольшое количество двойной соли можно получить при помощи выпаривания (после подкисления соляной кислотой).

¹⁾ Mylius u. Foerster. Ber. 25a (1892), 665.

²⁾ Precht. Zeit. analyt. Chem. 1879, 509.

³⁾ В то время как чистый холодный спирт не действует на хлороплатинат натрия, его производные альдегид, муравьиная кислота действуют на соль и могут внести в осадок посторонние примеси платиновых метал-

Восстановление до металла обычно ведут прокаливанием в струе водорода и затем экстрагируют хлористый калий. Можно также это производить и мокрым путем: электролизом или действием солянокислого гидразина, так как это не вносит никаких загрязнений. Реакция идет также (в отступление от данных литературы¹⁾ в присутствии избытка хлористого водорода.

Нужно заметить, что восстановлению в мокром виде хорошо поддаются трудно растворимые соли, как хлороплатинат аммония, который обычно перерабатывается на платину прокаливанием.

Взбалтывают желтый порошок в слабо подкисленной соляной кислотой воде и нагревают при постоянном перемешивании, прибавляя понемногу соляно-кислый гидразин. Реакция начинается после помешивания в течение некоторого времени переходом двойной соли в раствор и образованием прозрачной буроватой жидкости (при этом сперва образуется и потом вновь исчезает хлопковидный осадок окислов). В следующую стадию реакции выпадает восстановленная платина при сильном выделении газов и более или менее плотно садится у стенок сосуда, в то время как раствор становится бесцветным. Изменяя количества раствора гидразина и температуру можно по произволу менять скорость реакции.

2. Цветные реакции.

Согласно сводке (см. таблицу), каждый платиновый металл обладает несколькими реакциями, которыми он отличается от других металлов и которые могут служить для качественного определения.

3. Ход качественного анализа платины.

Для нахождения составных частей платиновой руды, которые обыкновенно находятся в ней в больших количествах, существует много испытанных методов. Другое дело, когда из неизвестного хлористого раствора нужно выделять несколько металлов,

лов. Так же и при нагревании постоянно находят черный нерастворимый осадок. Поэтому нужно принять за правило подкислять соляной кислотой спиртовый раствор перед выпариванием.

¹⁾ Gmelin-Kraut, Bd. V (1914), S. 42.

находящихся там в *малых* количествах; качественный анализ для этого случая мало разработан и прежние предложения Милиуса и Дитца¹⁾ здесь не приложимы, так как относятся к большим количествам (до 1 грамма) металлов.

Когда 9 металлов — палладий, платина, родий, рутений, иридий, золото, серебро, медь и железо — растворены в равных количествах, то одни из них узнаются по их характерным реакциям легче, другие — труднее. К трудно открываемым при этих условиях металлам относится платина, в то время как напр. рутений открывается довольно легко. Рутенистая хлористая соль окрашивает раствор в интенсивно оранжево-желтый цвет; эта окраска, которая мало изменяется от восстановителей (в противоположность иридию, палладию, железу и так далее), в анализе часто служит признаком присутствия рутения.

Лучшие результаты дает обработка сероводородом, которая осаждает рутений (похожий на палладий) на холоду. Осаждение происходит только *частично*, так как часть рутения, перешедшая в низшие степени окисления (напр. RuCl_2) реагирует гораздо труднее. Фильтрат из под черного сульфида отличается от начальной окраски голубым цветом, которая уже давно считается характерной для рутения, так как ни для какого другого платинового металла не наблюдается.

Мы нашли, что синяя жидкость при осторожном прибавлении хлорной воды делается непостоянной; она также не образуется при многократной обработке сероводородом: рутений тогда полностью переходит в осадок.

От платины рутений можно довольно хорошо отделить путем нейтрализации смешанного раствора хлористых солей содой и окисления нагретого раствора небольшим количеством гипохлорита (или гипобромита) натрия. Образовавшийся черный окисел рутения хорошо отфильтровывается от содержащего платину раствора. Избыток окислителя легко может вызвать образование синего раствора.

Нельзя не заметить получающегося при этой реакции запаха озона, который служит хорошим показателем присутствия рутения.

¹⁾ Mylius u. Dietz. Ber. 31 (1899), 3191.

Хлористые соли платиновых металлов.

№№	Реагент.	Палладий PdCl_2 .	Родий. RhCl_3 .
1	Цвет.	Коричнево-желтый.	Красный.
2	Сероводородная вода при 10° в течение 1 мин.	Тотчас же коричневый осадок.	Никакого осадка.
3	Сероводород: насыщение при 80° в 1 минуту.	Черно-бурый осадок.	Черно-бурый осадок.
4	Раствор этил-меркаптана (1:100) при нагревании.	Тотчас темно-коричневое окрашивание.	Медленно желтый осадок.
5	Иодистый калий, раствор. 1:1000.	Тотчас темно-коричневое окрашивание.	Не изменяется.
6	Аммиак при нагревании.	Тотчас окрашивание.	Медленно окрашивается.
7	Насыщение хлористым аммонием.	Никакого осадка.	Никакого осадка.
8	Роданистый калий. Раствор 1:100 при нагревании.	Не изменяется.	Желтое окрашивание.
9	Сода (нейтрализация и нагревание).	Желто-бурое помутнение (окисел).	Желтое окрашивание.
10	После этого раствор хлорновато-кислого натра.	Бурый осадок перекиси.	Зеленое окрашивание двуокисью.
11	Цианистая ртуть.	Белый хлопьевидный осадок.	Не изменяется.
12	Соляно-кислый гидразин, раствор 1:1000.	Черный металлический осадок.	Желтое окрашивание.
13	Диметилглиоксим, раствор 1:1000.	Тотчас желтый осадок.	Не изменяется.
14	Хлористый лютео-кобальт в соляно-кислом растворе.	не изменяется.	Красноватый осадок.

1) После характерного голубого окрашивания.

Реакция грамм-литровых растворов.

Платина. $PtCl_4$.	Иридий. $IrCl_4$.	Рутений. $RuCl_4$.	Осмий. $OsCl_4$.
Светло-желтый.	Коричневый.	Коричневый.	Желтый.
Никакого осадка.	Окрашивание без выпадения осадка.	Никакого осадка.	Никакого осадка.
Черно-бурый осадок.	Слабое коричневое помутнение.	Черно-синий осадок 1).	Черный осадок.
Медленно светло-желтый осадок.	Медленное окрашивание без осадка.	Медленно-коричневый осадок.	Сперва окрашен, потом осадок.
Медленно красно-бурое окрашивание.	Сейчас же желтое окрашивание.	Не изменяется.	Не изменяется.
Медленно окрашивается.	Тотчас просветление.	Темно-зеленое окрашивание.	Желто-коричневый осадок.
Желтый осадок.	Черный осадок.	Бурый осадок.	Красный осадок.
Сильное желтое окрашивание.	Обесцвечивается.	Темно-фиолетовое.	Не изменяется.
Не изменяется.	Желтое окрашивание.	Муть темно-бурого окисла.	Черный осадок.
Не изменяется.	Коричневый осадок двуокиси.	Желтый раствор, запах озона.	Светлый раствор, запах осмиевой кислоты.
Не изменяется.	Не изменяется.	Не изменяется.	Не изменяется.
Черный металлический осадок.	Желтое окрашивание.	Желтое окрашивание.	Не изменяется.
Не изменяется.	Не изменяется.	Не изменяется.	Не изменяется.
Не изменяется.	Коричневый осадок.	Не изменяется.	Не изменяется.

Если, однако, с платиной и рутением находится иридий, то обстоятельство осложняется: под влиянием окислителя вначале выпадает окисел рутения, содержащий иридий, в конце—окись иридия, содержащая рутений, но и платина не остается в растворе, а переходит в большом количестве в осадок с обоими окислами. Лучшие результаты получаются, если взять избыток окислителя (который переводит рутений в растворимый рутенат) и потом восстановить рутений спиртом. Таким образом получают черную смесь окислов рутения и иридия, в то время как платина остается в растворе. Здесь точно так же обнаруживается склонность рутения при осаждении задерживать в себе иридий.

Из сказанного видно, что платина сама по себе легко открывается, но в присутствии большого количества других платиновых металлов открытие платины в значительной степени затрудняется. Осадок платины (хлороплатинат) точно так же легко абсорбирует при быстром осаждении посторонние металлические соединения, но с другой стороны и сама платина легко абсорбируется при осаждении других металлов, что делает ее изоляцию затруднительной. Само извлечение металлической платины из ее иридиевого сплава разбавленной царской водкой полностью достигается с трудом, если присутствуют другие платиновые металлы (напр. рутений и родий). Характерным для чистой платины является желтый, как сера, цвет ее хлороплатината аммония. Полученный же при открытии платины осадок хлороплатината большей частью бывает оранжево-желтый (от минимальных количеств иридия).

Нижеприведенный ход качественного анализа содержит употребительные в минеральном анализе групповые реактивы, с помощью которых можно получить осадки, легко подвергающиеся дальнейшему разделению.

При групповых отделениях нужно следовать ходу анализа от серебра к железу (I—VI сверху вниз), при дальнейшем же разделении— в обратном порядке (1—7 снизу вверх). Таким образом будет возможно получающиеся при разделении „хвосты“, состоящие большей частью из иридия и рутения, присоединить к главной порции этих металлов. Разделением этих последних заканчивается анализ.

Метод открытия Pd, Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Ag, Cu и Fe.

Групповое осаждение.	Вторичное разделение.
I. Раствор выпаривают почти досуха, растворяют в 2 к. с. воды и фильтруют от темного осадка.	6. Осадок промывают на фильтре аммиаком. Появляющийся в фильтрате при прибавлении азотной кислоты белый осадок указывает на серебро.
Осадок: хлористое серебро.	Темный осадок на фильтре присоединяют к 5.
II. Фильтрат от I насыщают твердым нашатырем. После часу стояния фильтруют и осадок промывают немного раствором нашатыря.	5. Нашатырный осадок (после присоединения нерастворимых остатков полученных 1—6) прокаливают в водороде (под конец добела). Обрабатывают металлы разбавленной царской водкой и открывают в растворе, после выпаривания и растворения в воде, платину, при помощи осаждения нашатырем желтого хлороплатината.
Осадок: платина, иридий, рутений — двойные соли.	Нерастворившийся осадок нагревают в маленькой золотой или серебряной ложечке с 0,3 гр. нитрата натрия. Рутений при этом переходит в сплав с желтым окрашиванием, синий нерастворимый осадок состоит из иридия.
III. Фильтрат II выпаривают с 3 к. с. азотной кислоты досуха. Охладившийся остаток обрабатывают разбавленной азотной кислотой, смешанной с насыщенным раствором нашатыря, при этом легко растворимые двойные соли родия, золота, меди и железа переходят в раствор, черный осадок солей палладия, иридия и рутения остается. Его отфильтровывают и промывают смесью раствора нашатыря с азотной кислотой.	4. Осадок выпаривают с соляной кислотой и растворяют в 3 к. с. Раствор насыщают на холоду сероводородом.
	Отфильтрованные голубые хлопья сульфида выпаривают с царской водкой. В растворе выпаренной соли определяют палладий, осаждением цианистой ртутью.
	Оставшийся иридиевый осадок присоединяют к 5.

Групповое осаждение.	Вторичное разделение.
IV. Фильтрат III выпаривают досуха с соляной кислотой, осадок растворяют в 5 к. с. воды с прибавкой одной капли соляной кислоты и быстро насыщают сероводородом при 18°. По прошествии 10 минут фильтруют черный осадок и промывают его водой. Осадок: сернистые золото и медь. V. Окрашенный в красный цвет фильтрат от IV (6—8 к. с.) обрабатывают в течение 1/2 часа при нагревании сероводородом. После кипячения фильтруют бурый осадок и промывают его водой. Осадок: сернистый родий. VI. Фильтрат от V кипятят, окисляют азотной кислотой и прибавляют аммиака; бурый осадок окиси железа фильтруют. Фильтрат, выпаренный и прокаленный для удаления аммонийных солей, улетучивается полностью.	В Сернистый осадок растворяют в разбавленной царской водке и раствор выпаривают. Осадок после выпаривания растворяют в разбавленной соляной кислоте и экстрагируют эфиром. Золото узнается по окраске эфирного слоя и по осаждаемости сернистой кислотой. Из водного слоя осаждают сероводородом сульфид, который промывают и прокаливают. Получившийся окисел обрабатывают разбавленной азотной кислотой. По синему цвету раствора после насыщения его аммиаком узнают медь. Нерастворимый в азотной кислоте остаток присоединяют к 5. 2. Сернистый осадок на фильтре растворяют в горячей разбавленной царской водке, а раствор выпаривают. Остаток при нагревании с концентрированной соляной кислотой дает красный раствор, указывающий на присутствие родия. При нагревании последнего с меркаптаном выпадает желтый осадок. В фильтрате могут находиться еще следы иридия. 1. Осадок прокаливают. По растворении его в соляной кислоте, открывают железо, в виде берлинской лазури. Оставшийся нерастворимый осадок присоединяют к 5.

Приведенный путь качественного анализа достаточно чувствителен и позволяет без особых трудностей открыть в солянокислом растворе до одного миллиграмма указанных металлов. Опе-

рация с малыми количествами делает необходимым значительно ограничивать объем растворов и размеры фильтров против обыкновенного аналитического масштаба. К настоящей микрохимии для указанных целей можно не прибегать. Она должна применяться если содержание металлов близко к одной десятой миллиграмма. При некотором навыке, если это возможно, следует пользоваться помощью микроскопа.

4. Количественный анализ нечистой платины.

Указанный выше ход качественного анализа не позволяет прямо перейти к количественному анализу платиновых сплавов. Этому мешает остающиеся в разных местах „хвосты“, которые крайне затрудняют полное разделение.

Если нет надобности определять рутений, как это бывает в случае *технической платины*, то получается существенное облегчение. Такая платина содержит только следы рутения, которыми при приближенном анализе пренебрегают.

Но с другой стороны здесь затрудняется определение примесей благодаря присутствию большого избытка платины, что делает необходимым изменение всего хода анализа. Изменение заключается в отделении избытка платины для того, чтобы иметь для анализа более сконцентрированными другие составные части. Здесь следует различать два случая.

Случай А. Металл настолько нечист, что примеси могут быть удалены суммарным осаждением (с целью более тщательного анализа).

Случай В. Платина настолько чиста, что непосредственное осаждение примесей невозможно, в таком случае нужно прежде всего удалить платину в виде хлороплатината натрия из щелочного раствора, тогда минимальные примеси останутся в маточном растворе.

Предварительное испытание.

Нужно ли отнести платину к случаю А или к случаю В, решают на основании предварительного испытания „на чистоту“, которое производится в пробе в 0,1 гр. аналогично тому, как это делают для доказательства присутствия иридия. Раствор испытуемого металла в царской водке выпаривают с 0,1 гр

хлористого натра досуха, осадок растворяют в 10 к. с. воды и нагревают в пробирке с содой (в количестве 0,02 гр.) до 100°, так что лакмусовая бумага слабо синее. После нагревания прибавляют 1—2 капли гипохлорита или гипобромита натрия и снова нагревают. Если при этом раствор сохраняет свою оранжево-желтую окраску и не образует осадка, то платина „чистая“: случай В. Если получается темное окрашивание и образуется черно-синий осадок, то это указывает на присутствие посторонних примесей и, следовательно, имеется нечистая „техническая“ платина: случай А.

При ближайшем знакомстве с этой реакцией выясняется, что она позволяет почти нацело выделять в осадок в виде окисей все примеси, так что в растворе остается самое незначительное их количество. Не осаждаемое само по себе золото почти целиком переходит в осадок¹⁾.

Эта реакция применима также и для количественного анализа нечистой платины, при чем она дает возможность легко и удобно отделить от платины все примеси.

Шлиховая платина. Применимость описываемого хода анализа к технической платине была бы несомненна, если бы его можно было использовать для анализа природной шлиховой платины, содержащей несравненно большее количество посторонних примесей. Для нас было важно судить о целесообразности нашего метода по повторным анализам россыпной платины (полученной от Гереуса), причем исследовалась только часть ее, растворимая в царской водке. Рядом с 10 определенными Pt, Ir, Rh, Pd, Au, Ag, Cu, Fe, Ni и Co в шлиховой платине могут еще содержаться следы других примесей, ускользавших от нас благодаря своему незначительному количеству. Для приближенного анализа всегда бралась навеска в один грамм. Отделение примесей посредством щелочного раствора гипохлорита происходило легко и почти полностью: в растворе оставались только следы, которыми можно пренебречь. Несмотря на свой объем (зависящий главным образом от количества железа) осадок содержит едва 1% всей платины; ее главное количество может быть выделено в достаточно чистом виде осаждением из

¹⁾ Находящиеся еще в растворе следы золота осаждают нагреванием содержащего гипобромат натрия раствора с небольшим количеством спирта, при этом выделяются также и другие остающиеся следы примесей (напр. рутений) вместе с небольшим количеством платины.

фильтрата соляно-кислым гидразином и прокаливанием; ее хлористый раствор дает с напатырем светло-желтый осадок. Несмотря на превалирующее содержание железа отделение примесей имело желательное правильное направление.

Навеска для анализа. По мере уменьшения массы металла, возрастает трудность выделения отдельных составных частей платины и потому точность анализа зависит от количества взятого объекта анализа. В то время как проба в один дециграмм позволяет только узнать, содержатся ли примеси, проба в 1 грамм позволяет определить уже порядок величины каждой из примесей.

Если дело идет о пригодном для многих целей приближенном анализе, допускающем максимальную ошибку 10% для малых примесей (составляющих 0,1—0,9% анализируемого материала), то рекомендуется брать навеску в 10 гр. (для прецизионного же, точного анализа требуется большее количество материала).

С другой стороны, если дело идет о точном аналитическом испытании так называемой „чистой платины“ (случай В), то требуется взять свыше 100 гр. металла. Здесь имеется тот же случай, как и при испытании на чистоту любого неблагородного металла (меди, свинца, цинка, олова, никкеля и т. д.), которые с успехом могут быть исследованы только в больших навесках¹⁾.

При анализе искусственных сплавов обычно производится определение *платины*. В описываемых нами анализах количество платины получается из сумм составных частей и непосредственное ее определение, которое было бы затруднительным, делается бесцельным.

Случай А. Приближенный анализ продажной платины.

а) Суммарное осаждение примесей.

1. *Растворение.* 10 гр. размельченного металла помещают в длинногорлую кварцевую колбу с 10 гр. концентрированной азотной кислоты и 100 гр. соляной кислоты (28%, уд. в. 1, 14) и нагревают вначале до 40°. Процесс растворения в этом случае идет быстрее. После утихания бурного выделения газов

¹⁾ Mylius. Zeit. anorg. Chem. 47 (1912), 407.

постепенно прибавляют еще 30 гр. азотной кислоты и увеличивают нагревание до 100°.

Раствор выпаривают в фарфоровой чашке с 6 гр. чистого хлористого натрия на водяной бане. Повторяют выпаривание несколько раз, прибавляя небольшое количество воды к сухому остатку, до тех пор пока не будут удалены все кислоты. Тогда нечистый хлороплатинат натрия нагревают в течение 1 часа при 120°.

2. *Осадок.* Безводный буроватый осадок растворяют в 100 к. с. холодной воды. Небольшой нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают на фильтре водой. Он может содержать золото, силикаты, железные соли, хлористое серебро и другие вещества и требует особого разделения, при котором приходится извлекать металлические составные части; последние нужно перевести в хлористые соли, поскольку они растворимы, и присоединить к главному раствору. Бóльшей частью приходится определять следы серебра и золота, что легко осуществимо. Золото осаждается описанным выше способом только тогда, когда его содержится в платине около 0,1%.

3. *Осаждение бромоватисто-кислым натрием.* Профильтрованный раствор разбавляют водою до 500 к. с. и переводят в платиновую чашку¹⁾. Прибавляют туда 0,8 гр. чистой двууглекислой соды, нагревают раствор до кипения и оставляют охлаждаться. Погруженная лакмусовая бумажка должна показать очень слабую щелочную реакцию жидкости.

Далее производят осаждение посредством окислителя, состоящего из раствора 0,9 гр. двууглекислого натрия в 200 к. с. насыщенной бромной воды (раствор становится черным). Нагревают чашку на водяной бане, при легком помешивании, до начала перехода коллоидального осадка в хлопьевидный, который быстро осаждается из желто-красного раствора. Бóльшей частью это происходит в течение нескольких минут. Реакция раствора теперь также должна быть слабо щелочной: чем ближе она к нейтральной, тем более полным будет отделение посторонних окислов. Сильно *щелочная* реакция ведет к нежелательным осложнениям, так как при этом происходит постепенный

¹⁾ При допущении незначительных неточностей можно употреблять и фарфоровую чашку, так же как и стеклянную колбу, вместо кварцевой для растворения металла.

неполный расход хлороплатината с образованием хлористого натрия и выделением желтого платино-натрового окисла, при чем жидкость приобретает темный цвет и щелочная реакция переходит в слабо кислую. При данных нами условиях эта гидролитическая реакция ограничивается лишь незначительным количеством вещества, которое обуславливает малое полезное действие платины в осадке. (Если нагревание раствора, ведущее к отделению черного осадка не продолжалось в течение получаса и в растворе осталась коллоидальная суспензия, то снова делают раствор щелочным и снова нагревают, прибавляя немного бромноватисто-кислого натрия и, по прошествии 10 минут, несколько кубиков спирта, и нагревают смесь до слабого кипения. Коагуляция наступает при этих условиях во всяком случае). После этого, перед прибавлением спирта, убеждаются в отдельной пробе, что новая порция окислителя не вызывает более темного окрашивания желтого раствора. Отфильтрованный черный осадок промывают водой до тех пор, пока промывные воды не станут совершенно бесцветными. (Дальнейшее промывание не нужно, так как может образоваться коллоидальный раствор голубого цвета). Фильтрат, как выше указано, нагревается со спиртом, чтобы вызвать осаждение всех оставшихся еще посторонних веществ; легко осаждающийся осадок собирают на отдельном фильтре и присоединяют к главному осадку.

Далее к фильтрату прибавляют немного соляной кислоты, чтобы разрушить броматы, и выпаривают досуха. Осадок после выпаривания, состоящий из немного загрязненного хлористым натрием хлороплатината натрия, можно подвергнуть дальнейшей очистке от примесей, если они не все были удалены, по способу, указанному для случая В. Для приближенного анализа это является излишним, так как ошибка не превышает 0,1% от взятой платины.

б) Аналитическое исследование примесей.

Осажденные в форме окислов примеси содержат всегда немного платины, а также небольшое количество связанного натрия. Их количественное исследование производится по следующей схеме, которая отличается несколько от хода качественного анализа, данного выше.

Хлористый раствор окислов

Осаждают хлористым аммонием и фильтруют.

Осадок I Ir, Pt, Pd (Ru). Фильтрат выпаривают с азотной кислотой, фильтруют.	Осадок II Ir. Фильтрат обрабатывают сероводородом на холоду.	Осадок (I и II) прокаливают, экстрагируют разбавленной парской водкой.
Осадок III нагревают на воздухе и обрабатывают муравьиной кислотой.	Фильтрат обрабатывают сероводородом при нагревании.	Осадок Фильтрат выпаривают с хлористым аммонием.
Глубокой фильтрат содержит медь.	Осадок: в виде хлорида рас- творим в эфире золото.	Осадок Фильтрат осаждают цианистой ртутью — <i>паладий</i>.
Осадок прокали- вают: <i>родий</i>.	Осадок прокали- вают: <i>железо</i>.	Фильтрат окисляют и осаждают аммиаком.
Осадок прокали- вают: <i>железо</i>.	Осадок прокали- вают: <i>железо</i>.	Фильтрат подкисляют и осаждают красной кровью. Солью — осадок: <i>цинк, никель и кобальт</i>.

1. Осаждение *нашатырем*. Черно-синие окислы смывают водой с фильтра¹⁾ в фарфоровую чашку и здесь повторно выпаривают с парской водкой, под конец с прибавкой азотной кислоты,

1) Еще окрашенный в синий цвет фильтрат экстрагируют разбавленной соляной кислотой, к которой прибавлено немного гидразина; гидразин удаляется потом выпариванием с азотной кислотой.

до тех пор пока не исчезнет синяя окраска и раствор не примет буро-желтый цвет.

Слегка подкисленный остаток после выпаривания (который содержит около 0,4 гр. металла) растворяется в 6—8 к. с. воды и к нему прибавляется 1 гр. хлористого аммония; большая часть иридия, платины и палладия выпадает при этом в виде двойных солей; их отфильтровывают и промывают насыщенным раствором хлористого аммония. Для выделения небольших количеств металлов, оставшихся еще в растворе, выпаривают фильтрат с 1 к. с. разбавленной азотной кислоты. Если теперь экстрагировать осадок от выпаривания минимальным количеством разбавленной азотной кислоты, то двойные соли указанных металлов остаются в осадке; их собирают отдельно на фильтр. Осадок солей удерживает еще хлорородиат аммония на ряду с легко растворимыми двойными солями меди и железа; он промывается насыщенным раствором нашатыря и разбавленной азотной кислотой до тех пор, пока промывная жидкость не станет бесцветной.

Содержимое обоих фильтров может заключать в себе аммонийные двойные соли иридия, платины и палладия, а также немного родия, золота, железа и так далее; его следует перекристаллизовывать (из горячего насыщенного раствора нашатыря в разбавленной азотной кислоте) и далее обрабатывать как сказано в пункте № 10.

2. *Осаждение сульфидов.* а) Медь и золото. Содержащий нашатырь фильтрат выпаривается досуха с соляной кислотой и, таким образом, освобождается от азотной кислоты. Осадок растворяется в 30 к. с. воды, и к нему прибавляют 2—3 капли соляной кислоты и пропускают в течение нескольких секунд водород, так чтобы после этого жидкость пахла сероводородом. Выпавший осадок сернистой меди после коагуляции фильтруют и промывают водой. Осадок прокалывают на воздухе¹⁾, взвешивают прокаленный окисел и растворяют его в разбавленной азотной кислоте. Маленькие нерастворимые при этом частицы состоят из благородных металлов, а именно, из родия и следов золота. Раствор испытывают на содержание *окси меди*. (При очень малых

1) Если на ряду с медью имеются другие тяжелые металлы (свинец, висмут и т. п.), то сульфиды нужно растворить в азотной кислоте и обрабатывать, как при обыкновенном анализе.

количествах меди удобно определять ее в аммиачном растворе колориметрически). Металлический осадок обрабатывают разбавленной царской водкой, которая растворяет золото, а родий остается.

б) Родий. Если родий имеется на лицо, то он делается заметным по красной окраске раствора, освобожденного от меди. После пропускания сероводорода его количество в растворе определяется колориметрически сравнением с солянокислыми растворами, определенного состава. При *больших* количествах родия является удобной кристаллизация красного легко растворимого в воде и плохо растворимого в насыщенном растворе напатыря хлорородиата аммония (хлороиридат и хлороплатинат при этом осаждаются). Прокаливанием двойной соли в водороде получают родий в довольно чистом состоянии. При малых количествах родия это невозможно. В таком случае нужно осадить металл в виде сульфида пропусканием в продолжение часа сероводорода при нагревании; при этом осаждаются следы присутствующего иридия. Полученный прокаливанием сульфида металл можно считать за „сырой родий“, который отчасти растворяется в расплавленном серно-кислом калии. Но осадок сульфидов можно также легко перевести в хлориды, которые очищаются мокрым путем. Однако, здесь нужно принять к сведению, что все известные способы отделения родия от иридия и других несовершенны, так как они не весь родий выделяют в чистом виде.

Чистота родия тем больше, чем тщательнее и совершеннее удалены напатырем платина и иридий. Для выработки метода определения следов родия в технической платине предполагается предпринять специальное исследование.

3. *Осаждение аммиаком.* Железо. Обработанный сероводородом профильтрованный раствор теперь содержит металлы группы железа. Его сильно разбавляют, нагревают и окисляют и обычным способом осаждают железо (аммиаком). Прокаленная и взвешенная окись железа должна быть чистой; однако, в действительности она обычно содержит следы иридия и т. п., которые избегли предыдущих осаджений. Извлеченная из осадка с помощью 28% соляной кислоты железо определяется колориметрически. Осадок принимается за иридий, если не имеется других веществ. При точном анализе имеет смысл растворить осадок аммонийных солей в разбавленной соляной кислоте и

железо извлечь повторно эфиром; водный слой, который содержит примеси, присоединить к I и II (по таблице).

4. *Осаждение красной кровяной солью цинка, никкеля и кобальта.* Если пробу фильтрата, содержащего аммиак, подкислить соляной кислотой и прибавить красной кровяной соли, то наступает помутнение вследствие выделения осадка никкеля, кобальта¹⁾ или цинка. Обыкновенно никкель (кобальт) присутствует в виде следов. К сильно сконцентрированному фильтрату, после осаждения железа, прибавляют немного аммиака и насыщают при нагревании сероводородом, после чего подкисляют соляной кислотой. Никкель (кобальт) выпадают тогда в виде сульфидов. После фильтрования и промывания они прокаливаются на воздухе, а потом в водороде. После растворения этого осадка в царской водке, следы присутствующего иридия остаются нерастворенными.

5. *Проба нагреванием.* Если проба с красной кровяной солью дала отрицательный результат, то аммиачный фильтрат нужно выпаривать и нагреть для удаления аммиачных соединений. При этом остается маленькое количество хлористого натрия (сернистого натрия). Если этот оставшийся осадок не весь растворим в воде, то обычно остаются землистые вещества, происходящие главным образом из сосудов; в них также можно заметить небольшие следы иридия.

6. *Палладий.* Наконец нужно исследовать аммонийный осадок, содержащий иридий, палладий и платину. Полученный при различных операциях „иридий“ в виде маленьких осадочков и остаток от № 5 соединяют с этим осадком.

Пренебрегая фильтрами, разрушают нашатырные комплексы осторожным нагреванием и полученный осадок под конец прокаливают несколько минут в струе водорода до белого каления.

Металлы обрабатывают в закрытой фарфоровой чашке на водяной бане смесью 1 части царской водки и 3 частей воды, при чем желтый раствор время от времени сливают. Когда опускающийся на дно чашки в виде порошка металл не будет окрашивать заметно новые порции разбавленной царской водки, обработка считается оконченной и иридий отфильтровывается.

¹⁾ Кобальт иногда образует в растворе красный пурпурео-кобальтиак и тогда его не следует смешивать с родием.

В фильтрате находятся вместе с палладием и платиной только следы иридия.

После выпаривания или удаления азотной кислоты, свободный от нее остаток растворяют в воде и насыщают нашатырем: платина и иридий выпадают в осадок. По его цвету судят, сколько он может содержать иридия, который далее отделяют от платины путем вторичного прокаливания и обработки *сильно* разбавленной царской водкой (1:5), не выше как при 50°.

Выпариванием нашатырного фильтрата, осаждением на холоду сероводородом и прокаливанием образовавшегося сульфида в водороде получают *палладий*. После взвешивания растворяют его в азотной кислоте и, если нужно, очищают осаждением цианистой ртутью.

7. *Иридий*. Собранный иридий *сильно* прокалывают в водороде и взвешивают. Вследствие своей большой плотности он нерастворим даже в концентрированной царской водке. Металл может содержать немного рутения. Чтобы его обнаружить сплавляют металл с калийной селитрой и едким кали в золотом *тигле при красном* калении. При обработке сплава водой получается темный раствор, из которого в стакане немедленно осаждается синяя окись иридия. Если постоявшая и просветлевшая жидкость остается голубоватой (от иридия), то заметных количеств *рутения* не имеется¹⁾; в противном же случае раствор должен быть *зеленоватым*, так как чистый рутений окрашивает щелочной сплав в *сильно* желтый цвет. Для количественного определения рутения, если это нужно, раствор и осадок обрабатывают хлорноватисто-кислым натрием и отгоняют четырехокись рутения в токе хлора²⁾ (Deville).

Полученная при сплавлении двуокись иридия растворяется в царской водке или концентрированной соляной кислоте; возможный при этом осадок может содержать только землистые примеси.

Случай В. Исследование так называемой чистой платины.

Чтобы определить малые загрязнения в так называемой *чистой* платине и установить степень ее чистоты, нужно неко-

1) Rose-Finkener II, S. 254.

2) Для определения рутения имеет смысл взять отдельную пробу металла.

торое количество (напр. 50 гр.) растворить так же, как нечистую платину, и прибавлением чистого хлористого натрия перевести платину в хлороплатинат натрия, который повторно перекристаллизовать из 1% водного раствора соды (см. Милиус и Ферстер указ. с.). После того, как таким образом удалено 95—99% чистой платины и свободная от загрязнений двойная соль платины отошла в сторону, посторонние металлы находятся в маточном растворе поскольку они не задерживаются в виде осадков на применяемых для осветления щелочного раствора фильтрах. Кислый раствор осадков соединяют с бурым маточным раствором и выпаривают сперва с царской водкой, потом соляной кислотой досуха и нагревают до 150°, осадок состоит из нечистого хлороплатината натрия и хлористого натрия. Обработывая его водой, получают нерастворимые кремнекислоту, золото, хлористое серебро и так далее, которые и отфильтровываются.

Нечистый хлористый раствор исследуют как в случае А, при чем сперва отделяют от платины все примеси по гипохлоритному методу. Однако благодаря большому содержанию хлористого натрия можно поступить следующим образом.

К слегка подкисленному водному раствору прибавляют столько насыщенного раствора хлористого аммония, чтобы новые порции его не вызывали более появления осадка. Отфильтрованный хлороплатинат (Осаждение I) может содержать только немного иридия, который потом принимается во внимание.

В фильтрате осаждают небольшой остаток платины со всеми примесями (исключая группы железа) при помощи длительного пропускания сероводорода при нагревании. Если свинец и летучие металлы подлежат определению, то осадок растворяют в разбавленной царской водке. Если же металлы не подлежат определению, то следует прокалить промытые сульфиды на воздухе и растворить в царской водке прокаленный осадок. (Нерастворимый металл считают за „иридий“). С профильтрованным раствором поступают как описано выше (№ I—II), для чего производят осаждение хлористым аммонием, сероводородом и так далее. Железо, никкель, кобальт и так далее извлекают из хлористого раствора, который остался после осаждения платиновых металлов сероводородом.

Особенно внимательно нужно отнестись к определению иридия, так как эта главная примесь легко осаждается вместе с платиной.

Из употребляемых здесь аналитических реагентов *хлористый аммоний*, благодаря своим недостаткам, служащим источником ошибок, должен быть по возможности избегаем, однако, совсем без него обойтись невозможно.

Все осадки хлороплатинатов увлекают с собою немного иридия. Поэтому рекомендуется употреблять *гидразин*, который из соляно-кислого раствора осаждает только платину, в то время как иридий остается в кислом маточном растворе. Таким путем грубые примеси мы в состоянии определить. Но с увеличивающейся чистотой испытуемой платины уменьшается степень точности ее анализа. Указанным путем возможно доказать присутствие $\frac{1}{100}\%$ примесей (четвертая степень чистоты). Аналитическая характеристика платинового металла пятой степени чистоты (максимальное содержание примесей в платине 1:10⁵) едва удается.

Шарлотенбург, июль 1914 года.

252