

трубке, в струе водорода, остается металл в виде блестящих кусочков светло-серого цвета.

При работах с осмистым иридием надо остерегаться паров осмииевой кислоты. Это весьма летучее вещество принадлежит к самым вредным телам и действует преимущественно на легкие и глаза, производя сильные воспаления. Я много терпел от нее. Товарищ мой, г. профессор Брауэль, производит ряд опытов над действием осмииевой кислоты и осмистокислого кали на животных и в скором времени сообщит свои наблюдения ученыму свету.

Для предостережения от паров осмииевой кислоты, при работах в большом виде, необходимо производить расплавление осмистого иридия в особенно на то устроенной печи, в которой все пары уносятся в трубу. При выливании расплавленной, раскаленной массы надо привязывать ко рту мокрую губку. При растворении расплавленной массы в воде отделяется немного осмииевой кислоты, но при осаждении жидкости серною кислотою большое количество ее делается свободным; поэтому надо производить осаждение в больших склянках, которые закупориваются вскоре после прибавления кислоты.

---

## Получение платины и иридия в химически чистом состоянии.

Брох, Сен-Клер-Девилль и Стас<sup>1)</sup>.

Перевод Е. и О. Звягинцевых.

### I. О платине.

#### 1. О приготовлении химически-чистой платины.

Здесь не место излагать полностью металлурию платины и кроме того это было бы не деликатно по отношению к г. Маттей, который доверил нам свои заводские приемы. Мы здесь должны дать принципы получения платины в химически-чистом

---

1) Извлечено из статьи: „Des types en platine, en iridium et en platine iridie à différents titres“, par M. M. Broch, Sainte-Claire-Deville et Stas. „Procès-verbaux du Comité international des Poids et Mesures“, Séances de 1878 г. Paris, 1879.

состоянии и выработки ее в большом масштабе в возможно наивысшей степени чистоты.

Платина, попадающая в руки химика и фабриканта, обыкновенно содержит: иридий, родий, палладий, следы рутения, железо и золото. При отделении иридия и рутения от других металлов нельзя обойтись без сплавления со свинцом, как было указано нами ранее<sup>1)</sup>.

Сплав свинца с платиной, палладием, иридием, медью и золотом содержит иридий, рутений и большую часть железа также в сплаве, но отдельно от всего другого.

Горячая разбавленная азотная кислота растворяет из этого сплава  $\frac{8}{9}$  всего свинца, несколько сотых долей платины и родия, *весь палладий и всю медь*.

Разбавленная 9 частями воды царская водка при 70—80 градусах растворяет сплав платины, родия, золота и свинца и оставляет *нетронутым сплав иридия, рутения* и заключенное в них железо.

После выпаривания раствора, остается осадок, образованный хлоридами платины, палладия, родия, золота и свинца. Эти хлориды растворяются в воде и к раствору прибавляется серная кислота для осаждения свинца. Жидкость содержит теперь платину, родий и несколько тысячных долей свинца и следы золота и железа.

Отделение платины от родия есть наиболее деликатная операция как на заводе, так и в лаборатории.

Мы указывали в нашем докладе Французской Секции Международной Метрической Комиссии, что хлоро-платинат аммония, осажденный из раствора, содержащего родий, всегда заключает в себе некоторое количество хлоро-родита аммония.

Получение солей платины, не содержащих родия, производят с помощью перевода их в хлоро-платинат и хлоро-родит натрия насыщением их поваренной солью, не содержащей железа и кальция. Это делается так: выливают раствор хлористых платины и родия в двойной объем раствора поваренной соли, насыщенный чистым нашатырем и содержащий этот последний во взвешенном состоянии в избытке, так чтобы смесь оказалась насыщенной.

1) De l'analyse du platine iridé. (Procès-verbaux du Comité intern. des Poids et Mesures, Séances de 1877, p. 162).

Хлоро-платинат аммония, осевший в виде хлопьев, промывается насыщенным раствором напатыря до полного отсутствия родия в промывных водах. Теперь платина содержит наименьшее количество родия, от которого мы при современном состоянии техники избавиться не в состоянии.

Для дальнейшего отделения платины от родия, желтые аммонийные комплексы переводят в металлическое состояние. Восстановление должно вестись при возможно низкой температуре, чтобы освобождающиеся платина и родий не превратились в сплав. Это условие можно реализовать,ливая кипящий насыщенный раствор хлоро-платината в раствор уксусно-кислого и муравьино-кислого аммония при температуре 70—80°. Родий при этом дает лиловато-синее окрашивание жидкости. Платина образует чернь.

Эта смесь, промытая декантацией горячей водой, подкисленной соляной кислотой, высушивается. Она представляет собой порошок, который при сплавлении с бисульфатом калия отдает ему весь содержащийся в нем родий. Реакцию ведут при высокой температуре, повторяя сплавление по крайней мере 2 раза. В 1876 и 1877 гг. один из нас совместно с г. Роммелером разработали изложенный способ, приготовив 600 граммов чистой платины. После этой операции не было никакой возможности в ней открыть ни малейших следов посторонних примесей.

Есть еще один способ восстановления хлоро-платината и хлоро-родита аммония, более экономичный и не позволяющий металлам образовать сплав.

При температуре ниже распадения, бисульфат аммония в смеси с серной кислотой и бисульфатом калия восстанавливает соединения родия и платины: при прибавлении бисульфата аммония к расплавленному бисульфату калия, в котором содержится родий, этот, последний, выделяется в виде кристаллических серебристых чешуек. Когда в сплав прибавлено достаточное количество бисульфата аммония, весь родий выделяется и остается в осадке до тех пор, пока весь бисульфат аммония не разложится. Действительно бурый сульфат калия, содержащий родий, обесцвечивается сульфатом аммония и остается таковым, пока следы аммония не исчезнут из сплавленной массы. Как только весь сульфат аммония разложится, осевший родий снова энергично растворяется, вызывая выделение серной кислоты.

Хлоро-платинат восстанавливается также бисульфатом аммония, при чем получаются сперва хлоро-платиниты, а они в свою очередь восстанавливаются до металла в виде *черни*, *губки* или *серебристого порошка*, в зависимости от температуры процесса восстановления.

Если хлоро-платинат содержит родий, то этот последний восстанавливается в самом начале и остается в осадке до тех пор, пока вся платина не восстановится и пока не улетучится весь аммоний, после чего родий переходит в бисульфат калия. Железо, содержащееся в хлоро-платинате, восстанавливается бисульфатом аммония и остается в бисульфате калия. При промывании восстановленного металла холодной водой, а потом горячей, подкисленной соляной кислотой, удаляются последние следы железа и калия, которые обычно охотно фиксируются на платиновой черни или губке.

Восстановление хлоро-платината сульфатом аммония — операция очень деликатная. Производя ее в большом масштабе, из-за различных осложнений, нужно работать очень аккуратно. Мы по договору не имеем права разглашать, как это производится на заводе г. Маттей.

Применяя этот метод в 1876, 77 и 78 г. при обработке более одного килограмма хлоро-платината, мы убедились, что этот метод дает металл свободный от родия, палладия и железа, но только тогда, когда восстановление велось при достаточно *низкой* температуре. Если при восстановлении хлоро-платината, содержащего родий, температура была поднята слишком сильно, то получался металл, от которого родий не мог быть отделен 17-ю последовательными прокаливаниями с бисульфатом калия.

Применяемый в большом масштабе г. Маттей, этот метод дает платину, содержащую от 0,0004 до 0,0020 % родия, как мы покажем это ниже.

## 2. Проверка чистоты платины.

При этом мы прибегли к методу, который уже описан нами Французской Секции при работах над иридистой платиной. Тогда мы должны были исследовать платину не нашего приготовления. Мы действовали на металл чистым свинцом и затем растворяли его полностью в царской водке. Обычно мы брали 5 граммов, исключая одного раза, когда мы, желая получить платину совершенно свободную от железа и годную для

исследования магнитных свойств, взяли 70 грамм. Раствор платины в царской водке помещался в реторту с сильно оттянутым горлом, которое вкладывалось в горло колбы, и выпаривался досуха. К раствору прибавлялась соляная кислота, чтобы разрушить, насколько это возможно, образовавшиеся азотиды. Осадок после выпаривания растворялся в 10 весовых частях воды, профильтровывался через бумагу, предварительно промытую разбавленными соляной и плавиковой кислотами. Затем раствор при помощи тонкого сифона сливался в двойное количество нагретой до 100° смеси растворов муравьино-кислого и уксусно-кислого аммония.

После этого жидкость подвергалась тихому кипению до тех пор, пока проба раствора, предварительно профильтрованная, не давала осадка при кипячении в течение нескольких часов. По окончании осаждения черни и фильтрования, в фильтрате определяют железо, прибавлением хлорной воды и аммиака, кипячением в платиновой чашке, приготовленной из металла не содержащего железа и хорошо отполированной.

Платиновая чернь промывается сначала холодной, а потом кипящей, подкисленной соляной кислотой водой. Подкисление необходимо, чтобы избежать прохождения черни через фильтр. Очень важно отнести внимательно к подкислению воды соляной кислотой, так как слишком большое ее количество превращает чернь в шарики, одни маленькие, другие в несколько миллиметров в диаметре, которые не соединяются потом друг с другом. В этом случае хорошее промывание невозможно. Для того, чтобы вызвать распадение шариков, нужно кипятить их продолжительное время в чистой воде.

Если не применять такого тщательного промывания, то чернь будет нечиста и при просушивании в воздухе или в водороде при 100° будет терять в весе, выделяя пары кислот и аммонийных солей. Это же самое можно распространить и на чернь родия, которая еще в большей степени задерживает вещества, из которых она была получена или которыми была промыта. По исследованию г. Дебре, чернь родия, полученная осаждением муравьиной кислотой, содержит окись родия.

Чтобы обнаружить примесь родия и железа, высушеннная при 100° платиновая чернь подвергалась действию бисульфата калия. Для этого некоторое количество бисульфата помещалось в чистый платиновый тигель. Количество это должно быть до-

статочным, чтобы *втолне* покрыть исследуемую чернь. Затем понемногу прибавлялась чернь и медленно повышалась температура до тех пор, пока некоторое количество улетучившейся серной кислоты не вызывало загустение сульфата. Платина, которая при более низких температурах могла перейти в раствор, снова осаждалась при повышении температуры. При охлаждении бисульфата в нем находятся *родий* и *железо*, если чернь их содержала.

Теперь приступают к более тщательному выделению родия и железа из платиновой черни. Для этого ее тщательно перемешивают на холода с порошком сплавленного бисульфата калия и прокаливают, доводя температуру до красного каления, в продолжении часа, в фарфоровом или, лучше, в платиновом тигле. После этого сливают часть расплавленного бисульфата и заменяют ее таким же количеством нового расплавленного бисульфата. Снова прокаливают при красном калении в продолжении получаса и в конце поднимают температуру, чтобы испарить часть серной кислоты и вызвать затвердение плава.

Если в черни содержался только родий, то охлажденный бисульфат должен быть *желтым*, *розовым* или *красным* цвета, смотря по количеству родия. Если чернь содержала только железо, то охлажденный бисульфат *не окрасится*, но, если она содержит родий и железо, то охлажденный бисульфат будет оранжевый или бурый, соответственно количествам этих металлов.

Определение количеств родия и железа делается по методу, описанному нами в докладе об анализах иридистой платины<sup>1)</sup>.

Если операция сплавления с бисульфатом велась в фарфоровом тигле, то платиновая чернь после этого должна постоять с разбавленными горячими кислотами: соляной и плавиковой, а потом должна быть промыта водой, подкисленной соляной кислотой.

Мы обращаем внимание на то, что отмытая от бисульфата водой платина должна подвергнуться действию *кипящей разбавленной соляной кислоты*. Соляная кислота растворяет соединения родия, нерастворимые в чистой воде. При этом не следует пользоваться концентрированной соляной кислотой, так как под действием воздуха в раствор переходит и платина.

1) См. Известия Платин. И-та, в. 4, стр. 397—398. (1926).

Часть платины, которую мы употребляли для определения удельного веса чистой платины и для приготовления 10% сплава с иридием, была проконтролирована одним из нас вместе с г. Роммелером. При этом было доказано полное отсутствие родия и железа. Металл, над которым производилась проверка в количестве 70 г, был употреблен г. Мутон для определения магнитных свойств чистой платины.

Работа г. Мутон доказала, что платина, свободная от примеси железа, очень слабо положительно магнитна.

## II. Об иридии.

### 1. Приготовление химически-чистого иридия.

Очистка этого металла до степени чистоты, какая достигалась в лаборатории или на заводе, есть наиболее длительная и трудная операция. Мы спешим заявить, что метод отделения иридия от рутения; принципы которого были указаны Клаусом и хорошо изучены в 1872 г., могут дать технически чистый иридиев. Добавим также, что служивший в то время критерием чистоты металла цвет продуктов действия расплавленного поташа и селитры может привести к ошибочным выводам даже опытных химиков. Мы объясним это дальше соображениями, являющимися результатами наших работ при анализе иридистой платины.

Металлы платиновой руды, которые содержатся в приготовленном на заводе иридии суть: платина, железо, золото, родий, осмий и рутений. Излагаемое здесь относится исключительно к иридию, выделенному из осмистого иридия. Касаться же выделения иридия из этого последнего, представляющего отдельную операцию, мы воздержимся, чтобы не удлинять свою статью, и без того длинную.

Все металлы платиновой группы, сплавленные со значительным избытком иридия, хорошо противостоят всем химическим реактивам, которые хорошо действуют на каждый металл в отдельности. Особенно стойким при этих условиях является родий и рутений.

Для абсолютного отделения: А) платины, родия и золота нужно прибегнуть к сплавлению со свинцом при температуре близкой к точке плавления золота. Свинцовый сплав затем подвергают растворению в горячей разбавленной азотной кислоте и в цар-

ской водке, при чем растворяется свинец и часть платины и родия. Иридий получается после этого в состоянии способном растираться в фарфоровой ступке (что и принято делать на заводе). Этот иридий, тонко растертый в порошок, во второй раз сплавляется со свинцом и выделяется платина и родий. Это удается, если температура была достаточно высока и поддерживалась достаточно долго.

Мы должны прибавить, что отделение родия от иридия с помощью свинца будет тем более полным, чем больше платины содержится в смеси. В иридии, обработанном свинцом, невозможно открыть и следов родия, если отношение иридия и платины 1 к 6 или 7. Но если это отношение будет 10:1, то родий разделится между иридием и платиной. Поэтому мы думаем, что отделению иридия от родия должно предшествовать картирование иридия платиной. Таким образом очистка иридия и платины должна быть комбинированной.

Б) железа, осмия и рутения. Нужно во что бы то ни стало окислить эти металлы, нагревая иридий, очищенный от платины, родия и золота, с расплавленной смесью едкого кали и селитры, или перекисью бария, или лучше смесью окиси бария с нитратом бария. Каков бы ни был взят окислитель, для отделения окиси рутения от окиси иридия под действием воды, щелочи и хлора, необходимо, чтобы эти окислы перешли в растворимое в кислотах или в царской водке состояние. Если окись иридия после сплавления не растворяется то отделение содержащихся в ней окислов рутения невозможно, как это было указано нами в работе об анализах иридистой платины.

Два раза с промежутками более года мы принимались совместно с г. Клеманом за приготовление чистого иридия, который был нам необходим для приготовления платино-иридиевых 10:100; 15:100 и 5:100 сплавов. При этом мы оперировали с металлами, чистота которых была относительно совершенна.

Необходимость проверки чистоты иридия, полученного в Лондоне г. Маттей, побудила нас подвергнуть критике принципы способов приготовления этого металла.

Наконец имелась потребность в чистом иридии для определения его свойств и для того, чтобы убедиться в степени точности анализа иридия, содержащего рутений и железо. Мы изготовили с величайшей тщательностью некоторое количество этого металла, действуя при этом следующими методами.

*Первый метод.* Необработанный иридий, доставленный г. Маттей, измельченный в порошок, восстанавливался светильным газом и затем сплавлялся с 10 частями свинца. Сплав был обработан разбавленной горячей азотной кислотой и царской водкой. Полученный кристаллический порошок металла был измельчен и снова сплавлен со свинцом при возможно высокой температуре, чтобы увериться в полном отделении платины и родия, не отделившихся при первом сплавлении. Свинцовый сплав был тщательно обработан *кипящими* разбавленными азотной кислотой и царской водкой.

Извлеченный остаток был просушен и растерт с двумя частями окиси бария и двумя частями нитрата бария. Смесь помешалась в серебряный тигель и подвергалась нагреванию в течение 3 часов при наивысшей температуре, какую выдерживает серебряный тигель.

Сплавленная масса растиралась в тончайший порошок и промывалась водой до полного растворения гидрата бария. Черный, нерастворимый в воде остаток был перенесен в виде капицы в большую реторту с азотной кислотой, соединенную с приемником. Содержимое реторты подвергалось перегонке до тех пор, пока дестиллат не содержал более осмневой кислоты. Необработанный иридий почти всегда содержит осмий.

Теперь кислая жидкость оставлялась в покое до полного отстаивания и затем тщательно декантировалась. Остаток насыпался баритовой водой для того, чтобы выделить окись иридия. Эта, последняя, тщательно промывалась. Количество не растворившейся в азотной кислоте окиси иридия сравнительно мало по отношению к весу взятого необработанного иридия.

Этот нерастворившийся в азотной кислоте остаток помешали снова в перегонный аппарат с царской водкой и снова перегоняли до прекращения образования паров осмневой кислоты. По отстаивании декантировали жидкость, осадок разбалтывался с водой, фильтровался и фильтрат соединялся с декантированной жидкостью. Выделенная баритовой водой окись иридия, после промывания чистой водой, растворялась в этой сильно кислой жидкости.

Образовавшиеся в растворе хлористые соли иридия вливались в избыток концентрированного раствора едкого натра. Таким образом получался щелочной раствор гидрата иридия,

желтовато-зеленого цвета, в котором, в виде суспензии, находился гидрат железа. Раствор оставлялся в покое до осаждения гидрата железа, содержащего иридий, и декантировался.

Щелочную жидкость насыщали хлором *на холоду* и подвергали перегонке в токе хлора до тех пор, пока смесь воды, алкоголя и соляной кислоты в приемнике переставала окрашиваться в желтый цвет.

По получении этого результата жидкость охлаждалась и в нее прибавлялся концентрированный раствор гипохлорита натрия, после чего снова пропускали хлор сперва на *холоду*, а потом при нагревании до тех пор, пока жидкость в приемнике не переставала окрашиваться в желтый цвет. Прибавление гипохлорита натрия и перегонка с хлором повторялись до тех пор, пока не отгонялся весь рутений. Жидкость после отгонки из нее рутения окрашена хлором в темно-зеленый цвет, при кипячении, теряя хлор, она приобретала бурую окраску. Несмотря на достаточное насыщение щелочной иридистой жидкости хлором *на холоду* и другие предосторожности, все-таки после отгонки рутения и испарения хлора, раствор хлоро-иридата натрия не становился прозрачным. Этот раствор отфильтровывался и выделившаяся окись иридия сохранялась для новой операции.

Для выделения иридия из раствора к нему прибавляли небольшой избыток аммиака и кипятили. Через короткое время жидкость обесцвечивалась, при чем образовывался обильный осадок гидрата иридия лиловато-синего цвета. Его необходимо было промыть слабым раствором нашатыря и потом чистой водой, до тех пор, пока он не начинал окрашиваться в синий цвет промывных вод. После этого его сушили, прокаливали осторожно в закрытом тигле и восстанавливали в токе светильного газа.

Полученная иридиевая чернь подвергалась действию бисульфата калия до тех пор, пока эта соль не переставала отнимать железа, родия и серебра. Нам было необходимо троекратное действие для получения указанного результата.

Наблюдая это действие, было замечено, что окись иридия заметно улетучивается, что потеря может доходить до 10% взятой черни, если не производить сплавления в закрытом тигле.

Затем иридий тщательно промывался сперва холодной, потом кипящей водой, потом слабой соляной кислотой, аммиаком, хлорной водой и потом оставлялся на два часа в платиновой

чашке под слоем, разбавленной двойным количеством воды, плавиковой кислоты.

Промыв окись иридия в последний раз чистой водой, ее высушивали и восстанавливали в токе светильного газа. Иридевая губка прокаливалась до красна в фарфоровом тигле, вставленном в графитовый.

*Второй метод.* Сырой иридий, доставленный г. Маттей, был сплавлен дважды со свинцом для удаления платины, родия и золота, как это было указано при описании первого метода. Сплав иридия с рутением, осмием и оставшимся железом сплавлялся в серебряной чашке при возможно высокой температуре с 16 весовыми частями едкого кали и 6 частями селитры. Окисленная масса, по охлаждении, промывалась водой до тех пор, пока промывные воды, вначале коричневые, не становились зеленоватыми. В этом состоянии иридат, смешанный с рутенатом, с едким кали и окислами железа, переносился в большой стеклянный сосуд и там подвергался действию раствора гипохлорита натрия при стоянии. Когда выделение кислорода, получавшегося при соприкосновении гипохлорита с окисью иридия, прекращалось и жидкость прояснялась, прибавлялся разбавленный щелочной раствор гипохлорита натрия; им продолжали действовать, пока оставалось лишь лимонно-желтое окрашивание (от рутената натрия).

По получении этого результата, подкисленный иридат промывали чистой водой и, после высушивания, восстанавливали в струе светильного газа при невысокой температуре.

Иридий, содержащий еще рутений и окись железа, снова сплавлялся с едким кали и селитрой, и полученный щелочной иридат подвергался всем последующим операциям, как было указано. В нашей работе нужно было повторять 7 раз действие на металл едкого кали и селитры и настаивание с разбавленным раствором гипохлорита натрия для того, чтобы получить иридий с содержанием рутения не более  $\frac{1}{1000}$ . Производство этого способа очистки иридия настолько длительно, что потребовалось три месяца для переработки 250 грамм иридия.

Иридий, полученный таким образом, содержал хлористый калий, который можно было отмыть водой, окислы железа и следы платины и родия, если сплавление со свинцом не было очень тщательно и велось не при достаточно высокой температуре, и наконец серебро из чашки. Эти металлы, исключая платину,

отделялись повторным сплавлением с бисульфатом калия. Эта соль растворяет окислы железа, родия, серебра и немного иридия; но большая часть окиси иридия, которая растворяется в бисульфате в начале сплавления, снова осаждается, как только температура будет достаточна повышена. Как только окись иридия выделится из раствора, она начинает улетучиваться, в чем можно убедиться производя сплавление в закрытой чашке: крышка покрывается налетом бурого или фиолетового окисла иридия.

Окись иридия, хорошо промытая после сплавления, всегда содержит значительное количество кремния из чашки. Прежде чем восстановлять окись, ее кипятят в платиновой чашке с разбавленной плавиковой кислотой.

Такой иридий, восстановленный светильным газом, содержит только следы платины и рутения, которые и остаются в нем.

Иридий был употреблен на изготовление иридистой платины 5 и 15%.

Не надо скрывать, что выполнение этого метода, принципы которого основываются на данных Клауса, а употребление гипохлорита впервые указано г. Сен-Клер-Девиллем, очень длительно и трудно, если нужно гарантировать полное отсутствие рутения.

Ненадежность этого метода заключается в том, что никогда неизвестно, в каком состоянии находится хлороиридат калия и способен ли он выделить находящийся в нем рутений под действием гипохлорита или щелочи и хлора. Необходимо повторять обработку восстановленного металла расплавленным едким кали и селитрой до тех пор, пока сливаемая жидкость не перестанет обнаруживать рутениевую кислоту под действием хлора. Поступая так мы все-таки не были уверены в извлечении всего рутения. В виду этого мы прибегли к третьему методу, чтобы получить иридий абсолютно чистый.

*Третий метод.* Сырой иридий, доставленный г. Маттей, очищенный насколько возможно, сплавлялся дважды со свинцом, как это было сказано при описании первого метода. Кристаллический металл, который противостоял кипящей разбавленной царской водке, нагревался в течение двух часов в толстостенном железном тигле с едким кали и селитрой при температуре близкой к точке плавления золота. После охлаждения продукты реакции промывались водой, все переводилось в сосуд и оста-

влялось в покое. Просветленная жидкость декантировалась и заменялась разбавленным раствором гипохлорита натрия, который сменялся до тех пор, пока новые порции его не переставали окрашиваться в желтый цвет.

Иридат промывался холодной водой и, затем, подвергался при нагревании действию концентрированной царской водки. После растворения части иридата прибавлялась вода и смесь оставлялась стоять. Буровато-красный раствор, сделавшийся прозрачным, сливался, нерастворившаяся окись иридия декантировалась водой, сушилась и восстанавливается в светильном газе. Полученный иридий подвергался вновь сплавлению с едким кали и селитрой и смесь иридата и щелочи подвергалась снова ряду описанных выше операций. После этого более  $\frac{9}{10}$  иридия растворялась в царской водке, а оставшаяся 0,1 оставлялась для будущей очистки.

Полученный указанным способом раствор иридия выпаривался до густоты сиропа, остаток разбавлялся 10-кратным количеством воды и, затем, буро-красный раствор насыщался на холода хлором. В таком состоянии его сливали в избыток раствора едкого натра. Такой щелочной раствор окиси иридия, содержащий рутениевую кислоту, окрашен в ярко-зеленый цвет и содержит хлопья гидрата окиси железа. Жидкость оставляли в течение суток и, затем, фракциями вливали в большую тубулатную реторту с продетой сквозь пробку трубкой. Шейка реторты опускалась в горлышко приемника, содержащего раствор едкого натра. Через жидкость пропускался хлор, при чем тщательно избегали поднятия температуры. По мере образования в реторте гипохлорита натрия, жидкость сильно окрашивалась в темно-зеленый цвет, потом делалась совсем темной, из нее выделялись черные кристаллы и, наконец, начиналось выделение пузырьков кислорода. Когда, под влиянием хлора, образовалось достаточное количество гипохлорита натрия, все кристаллы растворялись и жидкость принимала темно-бурую окраску<sup>1)</sup>.

Когда жидкость насыщалась в достаточной мере хлором, температура повышалась до 80—100°, при чем приток хлора не

1) Если не озабочиться, чтобы воспрепятствовать поднятию температуры, темные кристаллы не растворятся. Нерастворимый остаток будет содержать окиси иридия, рутения и железа.

останавливался. По мере нагревания жидкости, а именно между 70—80°, показывались пары рутениевой кислоты, которые конденсировались в горлышке реторты в виде оранжевых капелек. Как только выделение жидкостью паров рутениевой кислоты прекратилось, около 80°, быстро поднимали температуру до кипения раствора и продолжали кипятить по крайней мере полтора часа. Затем выливали жидкость в чашку и оставляли стоять. По отстаиванию тщательно сливали желто-красный раствор в реторту, осадок промывали декантацией а к жидкости прибавляли концентрированного раствора гипохлорита натрия и пропускали хлор. Когда жидкость насыщалась хлором, реторта подогревалась до 80° и поддерживалась при такой температуре, пока хлор и увлекаемая им хлористая кислота, конденсирующаяся в восстановительной смеси воды, алкоголя и соляной кислоты, не содержала более хлорного рутения. Для удаления последних следов рутения необходимо было пропускать хлор в течение 6—8 час. После этого новая порция прилитого к охлажденной жидкости концентрированного раствора гипохлорита натрия и пропускание хлора на холода и при подогревании не вызывали более выделения рутения.

Ниже мы скажем, как мы убедились в полном отсутствии рутения.

При производстве отделения рутения от иридия в щелочном растворе, разбавленном 5 на 100, мы не могли поместить весь раствор сразу в реторту и производили всю серию операций несколькими порциями в отдельности.

Раствор хлоро-иридата после всех этих операций содержал железо и посторонние вещества, введенные со щелочью гипохлоритом и посудой. Эти вещества: кремнезем, известь и следы алюминия. Чтобы очистить иридий мы переводили часть этого металла в хлоро-иридат калия, а другую часть в хлоро-иридат аммония.

#### А. Выделение иридия в виде хлоро-иридата калия.

При получении хлоро-иридата калия нами установлено, что получаются различные продукты в зависимости от двух способов осаждения: либо насыщалась хлористым калием жидкость, содержащая гипохлорит натрия и хлорноватую кислоту, либо жидкость предварительно подкислялась соляной кислотой для разрушения хлорноватой кислоты и соли.

В первом случае хлористый кали не обесцвечивал совершенно жидкости, даже при избытке его и даже если пропускали хлор. После промывки хлоро-иридат промывался насыщенным раствором хлористого кали, но при последующем удалении последнего чистой водой или разбавленным алкоголем происходило разложение с образованием сложного соединения дающего с водой *коллоидальную массу*, которую невозможно промыть ни декантацией, ни фильтрованием.

Чтобы получить хлоро-иридат в обыкновенном виде, необходимо разрушить избытком чистой соляной кислоты хлорноватую кислоту и гипохлорит натрия, а затем прибавлять очищенного хлористого кали до тех пор, пока раствор более или менее обесцветится. Этот хлоро-иридат калия может быть промыт насыщенным раствором хлористого кали и, затем, этот последний отнят разбавленным алкоголем без существенной потери иридия.

Предварительно высушенный и измельченный в стеклянной ступке хлоро-иридат калия восстанавливался при возможно низкой температуре светильным газом. После восстановления кипятили иридиевую чернь с подкисленной соляной кислотой водой для растворения хлористого кали, следов хлористого кальция и большей части железа, находящихся там, несмотря на тщательную промывку хлоро-ирида калия раствором хлористого калия.

После высушивания иридиевой черни, она подвергалась сплавлению с бисульфатом калия в *закрытой* платиновой чашке. Сперва подогревали немного, а потом особенно сильно для разложения зеленого соединения иридия и калия, а также образовавшихся иридиевых квасцов и чтобы осадить, насколько возможно, окись иридия. Охлажденную массу выщелачивали горячей водой и раствор декантировали. Когда промывные воды становились нейтральными, они начинали окрашиваться в синий цвет. Полученная из иридиевых квасцов чернь может выказывать двоякое отношение к воде: либо она совершенно *нерасторима*, либо она увлекается водой с окрашиванием в интенсивно-синий цвет. Это последнее всегда происходит, если температура во время сплавления с бисульфатом не была достаточно поднята.

Слабо подкисленная соляной кислотой вода не дает окиси иридия проходить сквозь фильтр. Промывание водой, подки-

сленной соляной кислотой, оканчивалось, когда промывные воды не мутились более от прибавления хлористого бария. Какие бы условия для окисления иридия бисульфатом не были применены, окись, промытая соляной кислотой, всегда содержит следы железа, от которых нельзя избавиться иначе, как повторным сплавлением с бисульфатом. Для того, чтобы быть уверенным, что иридий весь перешел в окись, не увлекаемую водой при растворении, его нужно нагревать с бисульфатом до красна в течение 2—3 часов в *закрытой чашке*.

Мы говорим „в закрытой чашке“: без этой предосторожности улетучивается значительная часть окиси иридия. Промытая водой, подкисленной соляной кислотой, после действия бисульфата, окись содержала кремнезем из тиглей и калий и натрий из хлористого калия. Настаивали в течение  $1\frac{1}{2}$  часа окись иридия с разбавленной плавиковой кислотой в платиновой чашке, затем промывали подкисленной соляной кислотой водой, прокаливали и получали окись иридия в совершенно чистом виде. Эта окись может быть нагрета до красна без разложения, но при этом заметно улетучивается. Прокаленная в фарфоровом тигле при температуре между точками плавления золота и серебра она разлагается, оставляя иридий весьма красивого вида.

Водород и светильный газ восстанавливают окись иридия при обыкновенной температуре, образуя иридиевую чернь или губку чрезвычайно гигроскопичную.

#### Б. Выделение иридия в виде хлоро-иридата аммония.

Для того, чтобы выделить иридий, мы выливали, предварительно концентрированную и подкисленную соляной кислотой (для разрушения хлорноватой кислоты, кислоты и гипохлорита натрия), иридиевую жидкость в насыщенный раствор нашатыря. Хлоро-иридат аммония немедленно осаждался в виде хлопьев, оставляя жидкость, окрашенную в красно-желтый цвет. Осадок промывался декантацией насыщенным раствором нашатыря до тех пор, пока щелочные соли не удалялись достаточно полно.

Маточные растворы насыщались хлористым аммонием в виде порошка и, после 24—36 часового стояния, вполне обесцвечивались с образованием кристаллического хлоро-иридата аммония. Подождав достаточно долго, можно быть уверенным в пол-

ном осаждении иридия. Хлоро-иридат, который осадился из маточных растворов и промывных вод, содержал несравненно больше железа, чем тот, который осел вначале и имел хлопьевидное или слабо кристаллическое строение. В виду этого мы обрабатывали его отдельно.

С помощью разбавленного алкоголя отмывался приставший к хлоро-иридату избыток напатыря, соль высушивалась в сушилке и восстанавливалась в светильном газе при возможно низкой температуре.

Таким образом получалась чернь или губка, содержавшая металлическое железо, хлористые соли щелочных металлов, задержанные хлоро-иридатом несмотря на промывание, а также хлорное железо и кремнезем.

Чернь или губку кипятили с разбавленной соляной кислотой, промывали водой и высушивали. Оставшееся железо и кремнезем отнимались: первое — двукратным действием бисульфата калия в закрытом тигле, второй — разбавленной плавиковой кислотой, как было сказано выше при описании получения иридия из хлоро-иридата калия.

Окись иридия восстанавливали водородом при обычной температуре, при чем образовывалась чернь, губка или серебристый иридий, смотря по тому, насколько была поднята температура после восстановления.

Вместо того, чтобы переводить хлоро-иридаты калия и аммония в металлическое состояние, прокаливая их в струе светильного газа, можно их перевести в окись иридия, подействовав смесью бисульфатов калия и аммония при высокой температуре.

Этот способ, очень скорый, представляет большое преимущество при получении окиси иридия, лишенной железа и родия. Промытую водой окись иридия настаивали с разбавленной горячей соляной кислотой и получали ее в чистом виде. Перед тем как восстанавливать окись в светильном газе, ее нагревали до красна и вторично промывали подкисленной соляной кислотой и чистой водой.

## 2. Проверка чистоты иридия.

Если дело идет о нахождении в иридии рутения, то мы соплемся на предыдущую работу. Мы должны здесь только заметить, что не должно верить в отсутствие рутения до тех пор, пока продукты воздействия на иридий едким кали и селитрой,

подвергшиеся действию гипохлорита натрия и хлора, будут содержать рутений.

Оперируя над щелочным раствором иридия, полученным растворением продуктов действия едкого кали и селитры в царской водке и выливанием раствора в избыток едкого натра, необходимо выделяющийся зеленый осадок исследовать на растворимость под влиянием избытка хлора. Если получится отрицательный результат, нужно испытать на рутений осадок, оставшийся нерастворенным в царской водке. Иначе можно прийти к грубым ошибкам. Мы всегда находили следы рутения в иридии, приготовленном нами или г. Маттей без переведения *хлорида иридия в раствор* едкого натра. Мы, наоборот, терпели неудачу при всех попытках отыскать рутений в хлоро-иридате калия или аммония, полученных вышеописанным способом, или в иридии, восстановленном из этих хлоро-иридатов. Мы искали рутений в хлоро-иридате калия, растворив его в разбавленном растворе едкого натра и пропуская хлор сперва на холоду, а потом при нагревании. Пары конденсировались в смеси воды, алкоголя и соляной кислоты. Что касается хлоро-иридата аммония, то его смешивали с 10 весовыми частями воды и пропускали на холоду хлор до полного разрушения аммония. К хлоро-иридиевой кислоте, полученной таким образом, прибавляли избыток едкого натра и подвергали перегонке с хлором в аппарате для отгонки рутения, описанном в нашей работе: „Об анализах иридистой платины“. Сперва отгоняли на холоду, а потом при высокой температуре, при чем не обнаружили и следов рутения.

Эти исследования нам позволяют лишний раз констатировать, что операция отделения рутения может быть осуществлена без малейшей потери иридия, если к этому будут приложены старания.

Что касается определения родия, то мы прибегали к различным средствам в зависимости от состояния иридия. Если мы имели дело с чернью или губкой, мы действовали на них бисульфатом калия в закрытой чашке. Если же имелся серебристый иридий или иридий в виде плотной массы, мы сплавляли его двукратно со свинцом и нагревали сплав до наибольшей температуры, какую можно иметь в газовом муфеле. Поступая так, мы, однако, не могли, при полном отделении родия, избежать потери кристаллов иридия, в виде которых он всегда получается после сплавления со свинцом.