

Извлечения из протоколов заседаний Института по изучению платины и других благородных металлов 1925—26 г.

Составлено ученым секретарем Н. К. Пшеницыным.

Звягинцев, О. Е. Перспективы переработки и сбыта платины и ее спутников (протокол заседания Аффинажной Комиссии П. И. 12 октября 1925 г.).

Указав на ряд крупных изменений, происшедших за время войны в мировой платиновой промышленности и мировом рынке платины и остановившись на основных чертах экономики русского платинового дела в послереволюционное время, докладчик намечает ряд мероприятий, выполнение коих может способствовать улучшению положения дела аффинажа и реализации русской платины в СССР и на зарубежных рынках. В заключение доклада О. Е. Звягинцев говорит о необходимости усилить научно-исследовательскую работу по изучению платиновых металлов и их применению в технике.

Звягинцев, О. Е., Селяков, Н. Я. и Корсунский, М. И. Рентгенографическое исследование сырой платины и продуктов ее обработки на присутствие в них дивимарганца (протокол заседания Аналит. Комиссии П. И. 23 ноября 1925 года).

Тщательные исследования показали, что, при чувствительности метода до 0,1%, в означенных материалах не удастся обнаружить вновь открытого Ноддаком в Берлине элемента № 75 (см. статью в этом выпуске, стр. 193).

Гринберг, А. А. Об оптических и химических эффектах электронных деформаций (протокол заседания П. И. 30 ноября 1925 г.).

В связи с гипотезой Фаянса о деформации электронных орбит комплексно-связанных молекул, которая находит себе выражение в изменении оптических свойств (поглощение, ре-

фракция), рассмотрен и систематизирован ряд реакций комплексных соединений, характеризующихся тем, что при них имеет место изменение рефракционной способности молекулы в результате ее вступления во внутреннюю сферу комплексов.

Показано, что как в основе открытых Вернером и Прейффером превращений аква-соединений Co и Cr в соответствующие гидроксо-соединения, так и в основе амидо-реакции платинаков, а также ряда превращений диоксиминов лежит одно и то-же явление, расщепление комплексно-связанных молекул по типу: $\text{Me} \cdots \cdots \text{RN} \rightarrow \text{Me} \cdots \text{R} + \text{H}$, где роль металла могут играть Co , Cr , Pt , Pd , а роль RN — соответственно аммиак, вода, гидроксиламин и некоторые другие.

Рассмотренные реакции приведены в связь с комплексной теорией кислот и оснований, а также изучавшимися Лангмюром явлениями контактного катализа при адсорбции газов поверхностями металлов (внутрикомплексный катализ).

Жемчужный, С. Ф. О действии крепкой серной кислоты на металлический родий (протокол заседания Аналитической Комиссии П. И. 25 января 1926 г.).

Изучалось действие крепкой серной кислоты на родий в запаянных стеклянных трубках при нагревании. Удалось выяснить, что процесс растворения родия в этих условиях может быть доведен до конца при условии механического перемешивания и соответствующей температуры. Исследование продолжается.

Черняев, И. И. К теории комплексных соединений. Доложено в заседании П. И. 24 февраля 1926 г. (см. статью в этом выпуске, стр. 118).

Звягинцев, О. Е. Метод быстрого определения железа в губчатом иридии (протокол заседания Аналитической Комиссии П. И. 1 марта 1926 г.).

В целях быстрого определения примеси железа в губчатом иридии, последний подвергается продолжительному сплавлению с содой; сплав выщелачивается водой и оставшуюся смесь Ir_2O_3 и Fe_2O_3 обрабатывают соляной кислотой; последняя извлекает большую часть железа. Напр., из 0,39% Fe в иридии было извлечено таким образом 0,31% железа.

Гринберг, А. А. и Пшеницын, Н. К. О молекулярных перегруппировках гетерометаллических комплексных соединений. Доложено в заседании П. И. 22 марта 1926 г. (см. статью в этом выпуске, стр. 156).

Гринберг, А. А. Об особом виде реакций вытеснения, наблюдаемых на комплексных соединениях. Доложено в заседании П. И. 22 марта 1926 г. (см. статью в этом выпуске стр. 173).

Черняев, И. И. О нитритах платины. Доложено в заседании П. И. 22 марта 1926 г. (см. статью в этом выпуске, стр. 102).

Карпов, Б. Г. Висмутовый метод разделения родия и иридия. (Протокол заседания Аналитической Комиссии П. И. 5 апреля 1926 г.).

Курнаков, Н. С. К столетию русской платины (протокол соедин. заседания П. И. и Инст. Физ.-Хим. Анализа 19 апреля 1926 г.).

Открывая соединенное заседание Платинового Института и Института Физико-Хим. Анализа, посвященное столетнему юбилею русской платиновой промышленности, Н. С. Курнаков говорит, что еще задолго до начала промышленной добычи платины в России в 1825 г. русские химики обратили свое внимание на изучение свойств этого металла.

Среди работ, относящихся к самому раннему периоду, выделяются труды вице-президента Берг-Коллегии, графа А. Мусина-Пушкина (род. 1760 г., ум. 1805 г.), первого из русских химиков, изучавшего платину и открывшего некоторые ее соединения. Ко времени начала добычи платины в России относится значительное число исследований, сильно способствовавших укреплению и быстрому развитию молодой отрасли отечественной промышленности. Здесь следует отметить работы П. Соболевского (разработал самостоятельно способ получения чистой платины), В. Любарского, И. Варвинского, К. Клауса (открыл в 1844 г. рутений и произвел свои классические исследования над Уральским осмистым иридием), Раевского и др. Начиная с 1867 г., вместе с прекращением аффинажа платины в России, количество русских работ сильно сокращается. К концу прошлого столетия относятся первые попытки воз-

рождения платиновой промышленности. К этому времени Российским правительством создаются особые комиссии, стремившиеся воссоздать аффинаж платины. Эти попытки, как известно, закончились неудачей, комиссии были распущены. Лишь в 1916 г. начал работать аффинажный завод в Екатеринбурге. В 1918 г., по инициативе проф. Л. А. Чугаева, при Академии Наук учреждается Платиновый Институт и число исследований в области металлов платиновой группы вновь значительно повышается. Настоящий момент может быть отмечен, как момент подъема платинового дела в России и позволяет с уверенностью относиться к его дальнейшему успешному развитию.

Степанов, Н. И. Биографические сведения о некоторых деятелях в области платинового дела. Доложено в соединенном заседании П. И. и Инст. Физ.-Хим. Анализа 19 апреля 1926 г. (см. статью в этом выпуске, стр. 75).

Фришман, Э. Х. Первый период в истории русской платины. Доложено в соединенном заседании П. И. и Инст. Физ.-Хим. Анализа 19 апреля 1926 г. (см. статью в этом выпуске, стр. 23).

Зякинцев, О. Е. Обзор платиновой промышленности за 100 лет. Доложено в соединенном заседании П. И. и Инст. Физ.-Хим. Анализа 19 апреля 1926 г. (см. статью в этом выпуске, стр. 5).

Картов, Б. Г. Результаты последовательного травления самородной тагильской платины слабой царской водкой (1:5) (прогокол заседания Аналитич. Комиссии П. И. 26 апреля 1926 г.).

Зерна сырой платины очищались действием разведенной соляной кислоты и затем травились ц. в. разб. 1:5. При 1-м 5-часовом травлении перешло в раствор 70% от взятой навески

	из них	Платина	Железо	Медь
		73%	14.8%	8.4%
при II-м травлении.....		81.7%	13.1%	3.0%
„ III-м „		86.4%	11.2%	0.5%

Из приведенных анализов видно, что состав зерен в наружной их части значительно отличается от состава внутренней.

Медь и железо повидимому являются более поздними наслоениями на внутреннее ядро, состоящее из более чистой платины.

Жемчужный, С. Ф. Некоторые детали анализа платиновой руды при помощи сплавления со свинцом (протокол заседания Аналитической Комиссии П. И. 17 мая 1926 г.).

Если вести в графитовом тигле сплавление навески в 1 г с 25-кратным количеством свинца при $1250-1300^{\circ}$ в течение $2\frac{1}{2}$ часов, то однократного сплавления совершенно достаточно для практического отделения родия от иридия. Полученный сплав растворяется в азотной кислоте (Pb, Pd, часть Pt и Rh). Из раствора Pb осаждается избытком серной кислоты, избыток которой в свою очередь удаляется хлористым барием. Нерастворимый в HNO_3 остаток растворяется в царской водке, полученный раствор (Pt и Rh) соединяется с азотнокислым раствором и дальше анализ ведется обычным способом. В царской водке остается нерастворимым только иридий. Полный анализ платиновой руды может быть закончен по свинцовому методу в течение 4—5 дней.

Лебединский, В. В. Отделение родия от иридия с помощью иодистого кали (протокол заседания Аналитической Комиссии П. И. 17 мая 1926 г.).

Для отделения родия от иридия к кипящему совершенно нейтральному раствору хлоридов прибавляется кипящий-же раствор иодистого калия и смесь кипятится 3—4 минуты. Полученный иодистый родий довольно хорошо отфильтровывается и промывается слабым раствором КJ. Во избежание увлечения вместе с родием небольших количеств иридия, рекомендуется процесс отделения родия провести дважды; для этой цели полученный при первом осаждении иодистый родий растворяют в царской водке, раствор выпаривают досуха и родий осаждают вторично иодистым калием. Полученный после прокаливания в токе водорода металлический родий отмывается кипящей водой от калия. Иридий определяется из раствора путем восстановления цинком.

Жемчужный, С. Ф. Растворимость пентаминовой соли родия $[\text{Rh}5\text{SNH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в воде и соляной кислоте; растворимость хлоропалладата аммония в растворе NH_4Cl (протокол заседания Аналитической Комиссии П. И. 17 мая 1926 г.).

При 25° в 100 весовых частях водного раствора $[\text{Rh5NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$ содержится 0,828 г соли.

В 2,61%	HCl	растворимость $[\text{Rh5NH}_3\text{Cl}]\text{Cl}_2$	равна 0,086%
" 4,51%	"	"	" 0,021%
" 10,56%	"	"	" 0,007%

В насыщенном (28,22%-ном) растворе хлористого аммония растворяется 0,26% $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$; в 19,1% растворе NH_4Cl растворяется 0,37% $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$. После обработки этого раствора небольшим количеством $\text{NaClO}_3 + \text{HCl}$ в присутствии свободного хлора, в водном растворе содержится 0,0033% $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$.

Гринберг, А. А. К вопросу о природе *cis*-и *trans*-изомерии платосолей (протокол соединенного заседания П. И. и Инст. Физ.-Хим. Анализа 18 октября 1926 г.).

Предложенные до последнего времени объяснения давно известной изомерии солей типа Пейроне и 2-го основания Рейзе (как старая теория Бломстранда-Иергенсена, так и ныне общепринятая теория Вернера) основывались на молчаливо принимаемом допущении, что молекулярные веса обоих изомеров $[\text{Pt2NH}_3\text{Cl}_2]$ одинаковы и что, следовательно, самое наличие изомерии должно быть обусловлено структурными (Иергенсен) или стереохимическими (Вернер) причинами. Это фундаментальное допущение не подвергалось до самого последнего времени экспериментальной проверке, так как оба изомерных хлорида (в особенности хлорид 2-го основания Рейзе) не растворяются в обычно-употребляемых растворителях без химических изменений. Докладчику удалось выполнить этот существенный пробел путем исследования изомерных роданидов $[\text{Pt2NH}_3(\text{SCN})_2]$. С помощью предложенного Н. С. Курнаковым метода определения конфигурации молекулы (реакция с тиомочевинной) удалось доказать, что природа изомерии упомянутых роданидов вполне идентична с природой изомерии хлоридов и других солей типа Пейроне и 2-го основания Рейзе. Растворимость изомерных роданидов в ацетоне позволила произвести определение молекулярных весов по эбуллиоскопическому методу. При этом было найдено, что оба изомера показывают практически одинаковый близкий к нормальному молекулярный вес. Так для *cis*-соединения найдено $M = 322$, для *trans*-соеди-

нения — $M=314$, теория требует в случае мономолекулярности $M=345,43$. То обстоятельство, что найденные значения молекулярных весов лежат несколько ниже теоретической величины может быть объяснено очень слабо-выраженной ионизацией как это с очевидностью явствует из произведенных определений молекулярной электропроводности ацетоновых растворов обоих изомеров. Полученные результаты, подтверждая вышеупомянутое основное допущение, с несомненностью показывают, что разница свойств *cis* и *trans* изомеров никоим образом не может быть сведена к явлениям полимерии, как это полагают Reihlen и Nestle на основании недавно произведенных ими определений молекулярных весов хлоридов Пейроне и 2-го основания Рейзе в жидком аммиаке.

Дроздов, Б. В. Некоторые изменения свойств термопар с температурой (протокол соединенного заседания П. И. и Института Физ.-Хим. Анализа 18 октября 1926 г.).

Фрицман, Э. Х. О водородистом палладии и его каталитическом действии, в связи с работой Панета (протокол соединенного заседания П. И. и Инст. Физ.-Хим. Анализа 1 ноября 1926 г.).

Сделав обзор главнейших работ по изучению природы водородистого палладия за последние пятьдесят лет, докладчик подвергает критическому рассмотрению применявшиеся для решения данного вопроса физико-химические методы. В результате сделанного обзора и в особенности принимая во внимание данные Тамманна и Оксли по изучению магнитной проницаемости водородистого палладия, докладчик приходит к выводу, что водородистый палладий представляет собой очень легко диссоциирующее химическое соединение. Далее, разбирая энергетические соотношения, существующие в системе палладий-кислород, докладчик считает, что при наличии каталитических свойств в таковой системе превращение водорода в гелий вполне возможно и легко осуществимо, так как в ней имеется не только атомарный, но и ионизированный водород, т. е. свободные протоны и электроны, которые при существующих в катализаторе громадных давлениях (до 10.000 атм.) легко могут сгруппироваться в атомы гелия.