

количество иона $(\text{IrCl}_6)^-$ и не слишком много посторонних окрашенных примесей, сразу видно появление сине-зеленого окрашивания, свойственного малахитовой зелени. Во всяком случае рекомендуется прибавить 1—2 куб. см хлороформа, в который, после встряхивания, краска переходит практически целиком. Чувствительность этой реакции весьма велика. Она позволяет еще открыть 1 ч. Ir в 6.000.000 ч. воды. Реакция маскируется присутствием свободного хлора, галондных соединений 3-валентного Au, а также хлоропалладатов $\text{M}_2(\text{PdCl}_6)$; но от всех этих примесей, как известно, легко избавиться.

Реакции не мешает присутствие хлороплатинатов $\text{M}_2(\text{PtCl}_6)$, хлорородиатов $\text{M}_3(\text{RhCl}_6)$ (а также и других растворимых солей Rh), соединений 2-валентного Pd, а также хлороосмиатов $\text{M}_2(\text{OsCl}_6)$ и других соединений 4-валентного осмия.

1 часть Ir может быть легко открыта этим путем в присутствии 3000 ч. Pt, если содержание последней в растворе (в виде хлороплатинатов) составляет около 0,05%.

Сравнивая интенсивность окраски хлороформовых вытяжек из испытуемых растворов с интенсивностью окраски соответствующих растворов—эталонов, можно пользоваться описанной реакцией для колориметрического определения Ir. Подробности, сюда относящиеся, будут опубликованы в отдельной статье.

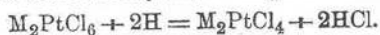
Новый способ получения хлороплатинитов¹.

Л. А. Чугаев.

Хлороплатиниты, т. е. соли комплексной кислоты H_2PtCl_4 , отвечающие 2-валентной Pt, представляют едва ли наиболее употребительные соединения этого металла при работах с комплексными соединениями этого последнего. Хлороплатинит калия K_2PtCl_4 сверх того нашел себе практическое применение в фотографии для приготовления виражных ванн.

В виду этого, выработка возможно простого и удобного метода для получения хлороплатинитов, как представляющих известный практический интерес, была включена в цикл работ, намеченных к осуществлению в Платиновом отделе Российского инст. прикладной химии.

До сих пор хлороплатиниты почти исключительно получались посредством восстановления соответствующих хлороплатинатов по общей схеме:



В качестве восстановителей были предложены различные вещества, как-то: сероводород², полухлористая медь³—одна или в присутствии Zn пыли⁴,—

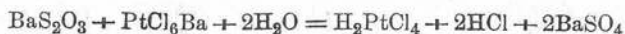
¹ Изв. Инст. прикладной химии, вып. 1, 94, 1922.

² Böttger. J. pr. Ch. (1) 91, 251, 1864,

³ I. Thomsen. J. pr. Ch., 15, 295, 1877.

⁴ Gröger. Z. angew. Ch., 1897.

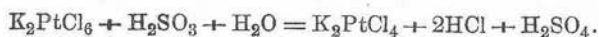
сернистый газ, гипофосфиты¹, соли щавелевой кислоты² и пр. Пижон³ предложил восстанавливать хлороплатинат бария дитионово-бариевой солью:



и насыщать образовавшуюся кислоту H_2PtCl_4 соответствующими основаниями.

Ни один из этих методов не свободен от ряда существенных недостатков, каковыми являются сложность и продолжительность операций, нечистота продукта реакции, а в иных случаях (с H_2S и Cu_2Cl_2) неудовлетворительные выходы. Чаще других, ради простоты, употребляют в качестве восстановителя сернистый газ и соли щавелевой кислоты.

Сернистый газ пропускают в жидкость, в которой взвешен труднорастворимый хлороплатинат (калия, аммония), до тех пор пока все не перейдет в раствор⁴, после чего жидкость упаривается. Реакция происходит, согласно уравнению:



По сообщению П. Класона⁵, на заводе Гереус в Ганау хлороплатинит калия готовят, пропуская сернистый газ в горячий раствор свободной кислоты H_2PtCl_6 (в двойном объеме воды), до тех пор пока проба жидкости не перестанет образовывать с KCl характерного осадка хлороплатината калия, после этого прибавляют горячий раствор KCl (почти вдвое больше против теории) в двойном по весу количестве воды. При охлаждении выкристаллизовывается K_2PtCl_4 в количестве до 93% теоретического.

При употреблении труднорастворимых хлороплатинатов приходится после окончания реакции выпаривать слишком большое количество воды, отчего хлороплатиниты отчасти разлагаются.

Кроме того, реакция протекает слишком медленно. Обе модификации метода страдают тем существенным недостатком, что трудно бывает определить точно конец реакции, и потому продукт легко получается с содержанием комплексных платосульфитов в качестве примеси (хлор отчасти замещается остатками сернистой кислоты).

От этого недостатка свободен метод, предложенный французским химиком Везе⁶ и основанный на употреблении оксалатов.

Преимущество способа заключается в возможности точно дозировать количество восстановителя, избегая его избытка, так как реакция совершается в точности по уравнению:



¹ Carey Lea. Am. J. Sc. (3) 48, 597, 1894.

² Vézès. Bull. Soc. Chim. (3) 19, 879, 1898.

³ L. Pigeon. C. r., 120, 681, 1895.

⁴ Н. С. Курнаков. Ж., 25, 1893.

⁵ Ber., 37, 1360, 1904.

⁶ Vézès. l. c.

Однако для окончания ее требуется продолжительное нагревание ингредиентов. Некоторое улучшение в этот способ внесено П. Класоном¹, предложившим прибавлять немного соединения Ir (хлороиридата), ускоряющего процесс. Несомненно, что в этом случае иридий ускоряет процесс восстановления, но последний все-таки продолжается в течение нескольких часов; кроме того, продукт загрязняется небольшим количеством соединений Ir (хлороиридитов), от которых не всегда легко избавиться.

В настоящей заметке я имею в виду предложить новый способ превращения хлороплатинатов в хлороплатиниты, свободный от вышеуказанных недостатков. Предлагаемый способ представляет некоторое изменение и усовершенствование метода Везе. Подобно Класону, я пользуюсь для ускорения реакции катализатором, который однако: 1) действует значительно сильнее, нежели соли Ir, и 2) не загрязняет продукта. Таким катализатором может служить платиновая чернь.

Для осуществления реакции, тот или иной хлороплатинат обливают в колбе или чашке 3—4-кратным количеством воды, прибавляют катализатор (1—3% от веса взятого в реакцию хлороплатината) и нагревают при постоянном помешивании на водяной бане или же (тогда восстановление идет еще энергичнее) до кипения на голом огне. Реакция заканчивается в течение $\frac{1}{2}$ —1 часа. Выход совершенно чистого продукта близок к теоретическому. Возможность нацело получить его в кристаллическом состоянии ограничивается только соотношением растворимости данного хлороплатинита и соответствующего хлорида, образующегося при реакции в качестве побочного продукта (напр., KCl и пр.).

Что касается до платиновой черни, то она обычно получается по способу, указанному О. Левом². Для полноты приведем здесь еще другой рецепт, с более точными указаниями, который заимствуем из последней работы Вильштеттера³: 80 куб. см раствора H_2PtCl_6 , содержащего 20 г металлической Pt и небольшие количества свободной HCl, смешивают с 150 куб. см 33% формалина и при охлаждении до 10° прибавляют, все время сильно помешивая, 420 г 50% раствора КОН таким образом, чтобы температура не поднималась выше + 4—6°. Затем нагревают в течение получаса до 50—60° хорошо осевший осадок; промывают декантацией до удаления из сливаемой жидкости Cl и свободной щелочи, слегка отсасывают и отпрессовывают на фильтровальной бумаге. В заключение сушат в эксиккаторе, наполненном CO_2 . Таким образом всегда получается препарат с весьма высокой каталитической активностью.

¹ Ber., 37, 1360, 1904.

² Ber., 23, 289, 1890.

³ Ber., 54, 122, 1921.