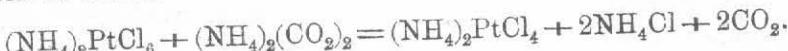


И. И. ЧЕРНЯЕВ

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕБОЛЬШИХ КОЛИЧЕСТВ ИРИДИЯ
В ХЛОРОПЛАТИНАТАХ

Навеска (40 г хлороплатината) нагревается в закрытой колбе почти до кипения с 500 куб. см воды и затем понемногу прибавляется $\frac{1}{3}$ по весу хлороплатината щавелевой кислоты, предварительно нейтрализованной аммиаком до некоторого избытка последнего. Можно вместо щавелевой кислоты пользоваться щавелевокислым аммонием, но тогда к раствору последнего следует прибавить несколько капель 18% аммиака, так как иначе восстановление хлороплатината в хлороплатинит идет через час медленно. Кроме того, нужно взять щавелевокислого аммония не точно одну молекулу, а процентов на пять больше против теории, чтобы избежать в последующем выпадения хлороплатината аммония, который может увлечь с собой часть иридия.

Нейтрализацию аммиаком щавелевой кислоты производить при нагревании. Объем раствора после нейтрализации — около 200 куб. см. Этот раствор приливается к нагретой до кипения смеси хлороплатината с водой в течение часа, сначала небольшими порциями, а потом остаток раствора можно прилити почти сразу. При этом следует избегать через час сильного выделения газа, не страшного для успеха дела, но могущего, если испытуемый хлороплатинат содержал примесь коллоидов, выбросить жидкость из колбы. Реакция идет по следующему уравнению:



После прилития последней порции щавелевокислого аммония, примерно через полчаса, а иногда и ранее, если раствор был нагрет несколько сильнее, весь хлороплатинат переходит в раствор. Цвет жидкости, если только иридия и родия в хлороплатинате немного, красноватожелтый. Такой цвет характерен для смеси оксалатов платины, хлороплатината и хлороплатинита. Поэтому для полноты восстановления следует нагревать жидкость еще 3—4 часа, пока не прекратится выделение пузырьков углекислоты. Перегрева дна колбы лучше избегать, так как тогда

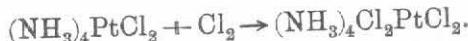
выделяется металлическая платина в совершенно заметных количествах. Цвет раствора к концу нагревания делается темнокрасным, по краям розовыем без всякого желтого оттенка. Такой раствор лучше упарить до половины объема (если вести реакцию в колбе при кипении и при этом произойдет упаривание раствора, то можно просто оставить стоять такой раствор) и оставить до другого дня. Иногда выпадает смесь соли Пейроне с небольшим количеством хлороплатината. Если эта смесь светло-желтого цвета, то она отфильтровывается, промывается холодной водой и анализ продолжается дальше, так как тем количеством иридия, которое может увлечься этим осадком, можно пренебречь, если такой смеси окажется 1—3% от веса хлороплатината. Если эта смесь имеет иную окраску или ее много, то ее следует восстановить и присоединить к главной массе. Должен оговориться, что обычно осадка после восстановления бывает очень мало или вовсе не бывает. Отфильтрованный от следов платины и прочих осадков раствор упаривается на водяной бане до появления кристаллов. На плитках, лампах и прочих аппаратах для выпаривания работать нельзя: они дают местный перегрев на дне, ведущий к выделению металлической платины. Жидкость с кристаллами переносится в стакан, чашка смывается небольшим объемом горячей воды, промывные воды тоже выливаются в стакан и жидкость быстро охлаждается, чтобы выпадающий хлороплатинит аммония $(\text{NH}_4)_3\text{PtCl}_4$ выпал в более мелких кристаллах, так как крупные кристаллы впоследствии довольно медленно растворяются при приливании аммиака. Когда раствор охладится и выпадут кристаллы хлороплатинита аммония, приливается $2\frac{1}{4}$ молекулы крепкого аммиака (18%), по объему это составит около 20—21 куб. см.

Приливание лучше производить постепенно при хорошем размешивании, пока не растворится весь хлороплатинит аммония, а затем прилитить весь остальной аммиак и оставить стоять на час — полтора, пока апельсинно-желтая соль Пейроне не начнет слегка зеленеть.

Осадок соли Пейроне $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$ появляется почти сразу по прилитии аммиака, а к концу осаждения все содержимое стакана обычно загустевает до такой степени, что стакан можно перевернуть вверх дном, не пролив раствора. Кроме соли Пейроне, осадок содержит соль Клеве $[(\text{NH}_3)_3\text{Cl}\text{Pt}]_2\text{PtCl}_4$ и соль Магнуса $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{PtCl}_4$; количество последней соли — около 0.2—0.3%, считая на соль Пейроне. Первая соль тоже образуется в небольших количествах. Соль Магнуса зеленого цвета, соль Клеве — светло-розового, а в крупном виде — светлокрасные квадратные таблички. Соль Пейроне желтого цвета. Во всех этих солях платины содержится 65.02%.

Благодаря своему координационному строению (неэлектролит) соль Пейроне не может присоединить никаких других благородных металлов полярным образом (образуя соли), а также не склонна к адсорбции,

так как химически эту вполне насыщенную соль можно уподобить благородному газу. Она не имеет изоморфов. Для своих определений я пренебрегал тем количеством иридия, которое оставалось в соли Пейроне, оно никак не выше 5% определяемой величины, а при правильной работе еще того меньше. Для очистки соль Пейроне перекристаллизовывается из горячей воды, к которой прибавлено 0.25% соляной кислоты; воды следует взять в десять раз больше веса соли Пейроне и кристаллизовать, используя маточный раствор после выпадения первой порции соли Пейроне для растворения следующей. Кристаллизовать следует, охлаждая горячие растворы только до 40—50°, так как при дальнейшем охлаждении соли Пейроне выпадает уже мало. Упарив маточные растворы раз в 5—6 и отфильтровав выпавшую соль Пейроне, их обрабатывают на иридий путем переведения платиновых соединений в соли первого основания Рейзе, а потом в Гро (см. далее). Выход соли Пейроне (неперекристаллизованной) — не менее 95% теории. Соль Пейроне отжимается от маточного раствора на воронке Бюхнера и промывается холодной водой, до тех пор пока промывные воды начнут лишь слабо окрашиваться в желтый цвет. При стоянии этих маточных растворов выпадает еще некоторое количество соли Пейроне, содержащей соль Магнуса, а при больших содержаниях иридия садится фисташковозеленый, плохо образованный резит какой-то комплексной иридиевой кислоты. Проще всего эти маточные растворы нагреть, прибавив предварительно 1 куб. см 18% аммиака для того, чтобы все платиновые комплексы перешли в хлорид первого основания Рейзе $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$. Если в платине примесей мало, то при нагревании выпадают прекрасно образованные зеленые кристаллы соли Магнуса, а раствор делается светло-желтым. Если примесей много, то раствор остается темнорозовым, даже черным, осадок Магнуса не кристаллическим, а полуаморфным. При дальнейшем нагревании соль Магнуса переходит в раствор, образуя $(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$. Раствор упаривается до 100—125 куб. см и к нему подливается азотная кислота для окисления платины в хлорид Гро по уравнению:



Реакцию нужно вести в поместительном стакане, так как под конец наблюдается сильное вскипание раствора от выделения окислов азота и углекислоты. Азотную кислоту нужно прибавлять порциями до тех пор, пока в растворе не покажется окраска иридия и раствор не перестанет вскипать от дальнейшего прибавления кислоты. Горячий раствор сразу же отфильтровывается от осадка хлорида Гро на воронке Бюхнера под давлением и осадок Гро промывается теплой соляной кислотой (5%) от иридия до тех пор, пока промывные воды не сделаются бесцветными. Соль Гро окрашена обычно в светлый синевато-зеленый цвет, но иногда она

бывает слабожелтой, а при больших количествах родия сначала может выпасть какая-то яркорозовая соль. Фильтрат от соли Гро вместе с промывными водами кипятится в стакане до тех пор, пока на стенках не начнут появляться кристаллы хлористого аммония. Для уверенности в полноте окисления следует прибавить еще азотнокислого аммония. Иг выпадает в виде черного осадка хлороиридата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$; для полноты осаждения растворы следует оставить до другого дня. Кристаллы хлористого аммония растворяются, прибавляя при размешивании 15% раствор хлористого аммония. Хлороиридат отфильтровывается на воронку с пористым стеклянным фильтром, промывается хлористым аммонием, затем спиртом, и сушится. Этот неперекристаллизованный хлороиридат содержит около 0.02—0.03% хлороплатината и хлороиридата. Для перечистки хлороиридат растворяется в горячей двухпроцентной соляной кислоте и восстанавливается в хлороиридит, плата высаживается хлористым аммонием, иридиев снова высаживается в виде хлороиридата и определяется либо в виде металла, либо в виде хлороиридата.

Проба на содержание иридия в соли Пейроне. Соль Пейроне обливается приблизительно равным по весу объемом азотной кислоты уд. в. 1.42. Всего удобней вести это испытание в пробирке. Через некоторое время (1—2 минуты) соль Пейроне начинает чернеть, а затем переходит в белый осадок соединения $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{NO}_2\text{ClPt}$. После этого раствор нагревается до кипения, разбавляется насыщенным раствором хлористого аммония. Если соль Пейроне была чиста, то не должно быть никакой окраски хлороиридата ни в осадке, ни в растворе. Раствор, если смотреть вдоль пробирки, должен быть светловеленовато желтым. В случае иной окраски раствора, соль Пейроне необходимо кристаллизовать из подкисленной воды.

Быстрая проба на чистоту хлороплатината аммония. Около 1 г $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ нагревается в пробирке с небольшим количеством воды и к горячему раствору по каплям, при постоянном помешивании, раствор едкого натра (5—10%). Когда все перейдет в раствор, прибавляется несколько капель амиака и жидкость кипятится около 5 минут. Затем по охлаждении подкисляется несколькими каплями соляной кислоты. Никакого осадка в первый момент появиться не должно, так как в растворе при правильно проведенной операции нет хлороплатината аммония, а присутствуют только $[\text{NH}_3\text{Cl}_5\text{Pt}]\text{Cl}$; $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Cl}_2\text{Pt}$; NH_3ClPtCl и, в небольшом количестве, высшие амиачные производные (тетрамин, пентамин). Затем раствор насыщается твердым хлористым аммонием; если сразу не выпадает осадок хлороплатината аммония, то жидкость лучше слить с осадка в другую пробирку. Затем прибавляется несколько капель азотной кислоты и жидкость кипятится до изменения окраски. По охлажд-

ждении пробирки выпадает черный осадок, если иридия в хлороплатинате было более 0.5%, и более или менее иридиевые хлороплатинаты при меньших содержаниях иридия. Если иридия менее 0.1%, то раствор делается розовобуроватым. При меньших содержаниях иридия получающиеся на другой день осадки бывают окрашены в иридиевые цвета и цвет иридия заметен только вдоль пробирки.

(Поступила в Редакцию 1 декабря 1929 г.).
