

досуха с муравьинокислым аммонием и содой, профильтровывают через маленький фильтр и взвешивают платину III.

16) Остаток родия и иридия восстанавливают, взвешивают и сплавляют с висмутом<sup>1</sup> или свинцом, во втором случае сплавление повторяют несколько раз. Королек разваривают в азотной кислоте (1:3), при сплавлении со свинцом кроме азотной кислоты сплав обрабатывают еще слабой царской водкой, после чего нерастворившийся остаток (иридий) промывают в платиновой чашечке смесью соляной и плавиковой кислот, после чего его восстанавливают и взвешивают иридий IV. Родий определяют или по разности, или удалив висмут в виде хлорокиси или фосфорной соли, свинец в виде сернокислой соли, выделяют родий кипчением с окисью ртути (гидролиз).

V. МЕТОД АНАЛИЗА „ПЕРВОГО НЕРАСТВОРИМОГО ОСТАТКА“, ПОЛУЧАЮЩЕГОСЯ ПОСЛЕ РАСТВОРЕНИЯ ШЛИХОВОЙ ПЛАТИНЫ В ЦАРСКОЙ ВОДКЕ

(Вновь пересмотренный и дополненный)

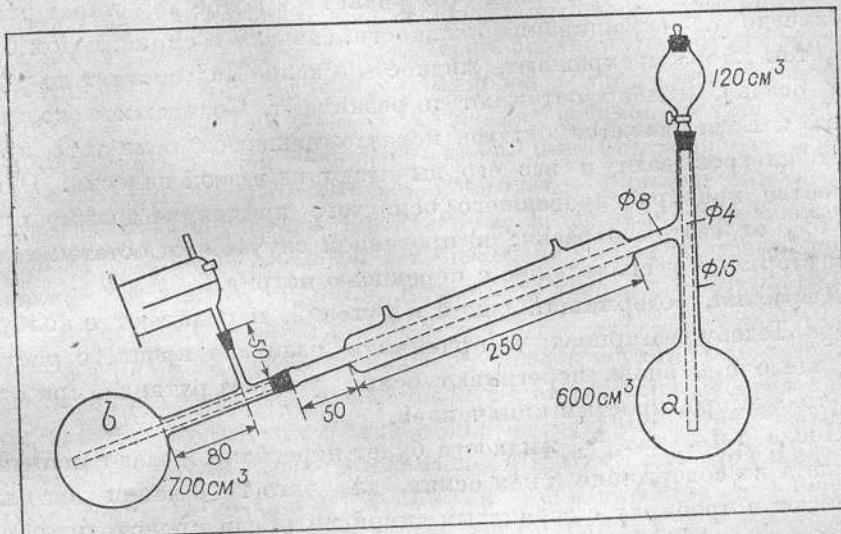
Взятую навеску в 2—3 г прежде всего обрабатывают несколько раз кипящим раствором уксуснокислого аммония с целью извлечения сернокислого свинца и большей части хлористого серебра, которые в нем могут находиться. Остаток отфильтровывается, промывается горячим аммиаком для удаления оставшегося хлористого серебра, затем промывается водой, подкисленной азотной кислотой и высушивается; осадок снимается с фильтра, фильтр сжигается отдельно; все соединяется вместе, прокаливается при возможно более низкой температуре, взвешивается. Потеря в весе дает содержание сернокислого свинца и хлористого серебра, которые в фильтрате могут, если нужно, быть разделены и определены каждый отдельно.

Обработанный уксуснокислым аммонием и аммиаком остаток смешивается с 5—6 г порошковатого серебра (осажденного из раствора медью) и 2—3 г прокаленной буры. Смесь помещается в маленький гессенский шамотовый или графитовый тигель, засыпается сверху еще некоторым количеством буры и плавится на паяльной горелке. Если при плавлении образуется слишком густой шлак, то прибавляют небольшое количество соды, вследствие чего шлак становится более жидким. По окончании плавления тигель разбивается и полученный королек куется на наковальне для очищения от шлака, очищается щеточкой и моется слабой серной кислотой. Прибыль в весе королька приблизительно указывает содержание осмистого иридия в испытуемом нерастворимом остатке.

Серебряный королек, после взвешивания, растворяется в крепкой серной кислоте при нагревании, прибавляют необходимое для растворе-

<sup>1</sup> См стр. 103 этого выпуска.

ния образовавшегося сернокислого серебра количество воды, отфильтровывают осадок осмистого иридия и промывают его водой, подкисленной серной кислотой (до исчезновения реакции на серебро). Если осмистый иридий — крупно-зернистый, то его снимают с высущенного фильтра, фильтр сжигают отдельно и, присоединив к нему главную массу осадка, сплавляют с 20—30-кратным количеством чистого цинка. Сплавление производится в струе водорода или без него — под слоем безводного хлористого кальция (70%) и хлористого натрия (30%)<sup>1</sup> в течение 2 часов при темнокрасном калении. Королек растворяется в разбавленной соляной кислоте; остаток отфильтровывается и промывается



Фиг. 1.

подкисленной соляной кислотой водою. Фильтр высушивается на воронке, осадок снимается с фильтра, фильтр сжигается отдельно и присоединяется к осадку. Дезагрегированный таким образом<sup>2</sup> осмистый иридий далее сплавляется с едким натром и перекисью натрия по Лейдье и Кен-нессену,<sup>3</sup> для чего в маленьком никелевом тигле сперва расплавляется 4—5 г едкого натра и туда всыпают тщательно перемешанную смесь осмистого иридия с 10—15 г перекиси натрия. Смесь, часто перемешивая никелевым шпателем, нагревают, поддерживая массу в полужидком состоянии в течение около получаса. (В том случае, если осадок крупно-зернистый, сплавление производят более продолжительное время, до 3 часов). Сплав осторожно растворяют в небольшом количестве воды и вместе с осадком переносят в сосуд „а“ прибора Ледебура-Карпова для

<sup>1</sup> Или смеси KCl (1 часть) + LiCl (1 часть).

<sup>2</sup> Мелкий осмистый иридий с цинком можно не сплавлять.

<sup>3</sup> Bull. Soc. Chim. de Paris, 29, 802.

перегонки (фиг. 1). В приемники наливают соляную кислоту на  $\frac{2}{3}$  разбавленную водой. В колбу „а“ прибавляют избыток концентрированного раствора едкого натра и насыщают содержимое ее хлором на холода. Затем нагревают колбу до  $70-80^{\circ}$ , продолжая пропускать струю хлора, когда перегоняется, главным образом, рутений. Когда рутений не будет давать заметного увеличения густоты окраски в приемнике, нагревают колбу „а“ до кипения, при чем большая часть осмия перегоняется в виде паров  $\text{OsO}_4$ . Приливают маленьими порциями соляной кислоты, продолжая после каждого приливания пропускать хлор. Температура колбы поддерживается при этом около  $80^{\circ}$  и под конец кипятится. Когда кислоты будет прилито столько, что реакция в колбе „а“ станет кислой, что заметно по окрашиванию жидкости сначала в синий, потом бурый цвета, ток хлора прекращают, жидкость в колбе „а“ кипятят до растворения осадка, прибор остужают и разнимают. Содержимое колбы „а“ выливают. Если окажется остаток неразложившегося осмистого иридия его отфильтровывают и вес его вычитают из взятой навески. Однако, количество непрореагировавшего осмистого иридия не должно превышать  $5\%$  от взятой навески; в противном случае этот остаток подвергается вторичному сплавлению с перекисью натрия.

Дестиллат, содержащий осмий и рутений, переливают в колбу „а“ прибора Ледебура-Карпова; в приемники наливают крепкого раствора едкой щелочи и вновь перегоняют осмий, уже без рутения, при отсутствии тока хлора, простым кипячением.

После того, как  $\frac{2}{3}$  жидкости будет перегнано, делают испытание дестиллата на содержание в нем осмия, для чего 2—3 капли дестиллата принимают в пробирку с сернистым аммонием. Если происходит образование бурого окрашивания от выделения сернистого осмия, то, продолжают перегонку далее, до полного удаления осмия. Щелочной дестиллат содержащий осмий обрабатывают избытком сернистого аммония и слабо нагревают до полного осветления жидкости и осаждения осадка на дно, слабо подкисляют соляной кислотой и полученный сернистый осмий фильтруют через тигель Гуча (заряженный тигель с asbestos должен быть промыт  $20\%$  серной кислотой, высушен, прокален при яркокрасном калении и взвешен). Тигель с осадком высушивают при температуре не выше  $80^{\circ}$  и прокаливают в струе водорода при красном калении; охлаждают также в струе водорода и взвешивают осмий. ✓

Жидкость в колбе „а“, содержащую рутений, переливают в фарфоровую чашечку и выпаривают до малого объема, затем переводят во взвешенный фарфоровый тигель, выпаривают досуха и прокаливают сухой хлористый рутений в струе водорода до разложения, охлаждают в струе углекислоты и взвешивают рутений.

Из раствора, из которого отогнан осмий и рутений осаждают хлористым амmonием смесь платины и иридия. Осадок отфильтровывают, промывают насыщенным раствором хлористого аммония и осторожно

прокаливают. Полученную губчатую платину с иридием сплавляют с 8—10-кратным количеством серебра и сплав растворяют в азотной кислоте, раствор отфильтровывают от осадка, осаждают серебро соляной кислотой, удаляют выпариванием азотную кислоту, растворяют в воде и осаждают платину хлористым аммонием. Нерастворившийся в азотной кислоте остаток вторично подвергают той же обработке и, затем прокаливают в струе водорода, охлаждают в углекислоте и взвешивают. Осторожно прокаливая хлороплатинат, получают чистую платину, которую и взвешивают.

Фильтрат, полученный после первого осаждения платины с иридием смешивают с фильтратом, полученным после повторных осаждений чистой платины, и полученный раствор, подкислив соляной кислотой восстанавливают цинком до обесцвечивания, прибавляя после обесцвечивания к раствору еще немного цинка и, в случае необходимости, снова подкисляя соляной кислотой для того, чтобы весь цинк растворился. Восстановленные металлы отфильтровывают, промывают, сушат и сильно прокаливают на паяльной горелке. Прокаленные металлы обрабатывают разбавленной (1:1) азотной кислотой для извлечения меди, до прекращения окрашивания отдельных порций кислоты. Раствор испытывают на палладий диметилглиоксимом.

Нерастворившийся в азотной кислоте осадок соединяется с отфильтрованными и прокаленными осажденными металлами, сплавляется в фарфоровом тигле с 10-кратным количеством висмута в течение 2—3 часов, после чего сплав обрабатывают разбавленной азотной кислотой и остаток царской водкой. Нерастворимый остаток прокаливается в водороде, охлаждается в углекислом газе и взвешивается иридием.

Растворы выпариваются с соляной кислотой для удаления азотной. Первый раствор сильно разбавляют водой, висмут удаляют фильтрованием в виде хлорокиси. Оба раствора, содержащие родий соединяют, если нужно еще раз отфильтровывают от хлорокиси висмута и восстанавливают цинком до полного обесцвечивания, промывают осадок горячей водой сперва декантацией, а затем на фильтре до исчезновения в промывных водах реакции на хлор. Нечистый родий сплавляется с 8-кратным количеством серебра и, после растворения серебра в разбавленной азотной кислоте и нагревания в разбавленной (1:4) царской водке, прокаливается в водороде, охлаждается в углекислом газе и взвешивается родий.

В азотнокислом растворе, после удаления из него серебра в виде хлористого и выпаривания с соляной кислотой, осаждают золото и проверяют на присутствие платины.