

III. МЕТОД АНАЛИЗА ШЛИХОВОЙ ПЛАТИНЫ С ОПРЕДЕЛЕНИЕМ МЕДИ И ЖЕЛЕЗА¹

(Вновь пересмотренный и дополненный)

1) Навеска 5—10 г обрабатывается царской водкой в закрытой колбе Эрленмейера в продолжении 12 часов при нагревании на песчаной бане до 80°. Раствор вместе с остатком переносится в фарфоровую чашку и выпаривается до густоты сиропа, затем прибавляется 25 куб. см соляной кислоты и снова выпаривается почти досуха или, по крайней мере, до состояния полувязкой массы. Остаток обрабатывается 50 куб. см разбавленной соляной кислоты при слабом нагревании до полного растворения хлоридов. Жидкость фильтруется и фильтр промывается подкисленной соляной кислотой водою до прекращения реакции на железо с роданистым калием в промывных водах.

2) Фильтр с его содержимым (осмистый иридий, песок, восстановившееся золото) помещают в фарфоровый тигель и сжигают, при чем по возможности избегают высокой температуры и продолжительности прокаливания, так как многие виды осмистого иридия при этом легко окисляются с выделением паров OsO₄. После взвешивания остаток снова обрабатывается царской водкой для отделения золота; раствор, отфильтрованный от остатка после кипячения с соляной кислотой, обрабатывается железным купоросом, осаждающим золото I, которое прокаливается и взвешивается.

3) Остаток, состоящий из осмистого иридия и песка, помещают в маленький тигель из огнеупорной глины, предварительно глазурованный расплавленной бурой и смешивают его с 5—6 г мелкого серебра; затем тигель наполняют до трех четвертей обезвоженной бурой и нагревают до сплавления серебра. Через $\frac{1}{2}$ часа прекращают плавление, охлаждают тигель, разбивают его, отделяют серебряный королек от шлака и очищают его. Затем королек растворяют в азотной кислоте; нерасторвившийся осмистый иридий отфильтровывают, осторожно прокаливают и взвешивают. Разница между этими двумя взвешиваниями дает количество песка, которое было примешано к осмистому иридию.

4) Фильтрат от осмистого иридия, соединенный с промывными водами, выпаривается до вязкой массы в высоком стаканчике, затем повторно выпаривается с крепкой соляной кислотой до полного удаления азотной кислоты и полученный остаток растворяется в горячей воде. Раствор доводится водою до объема в 30 куб. см и в теплую (40°) жидкость на воздушной бане пропускается струя хлора в продолжении $\frac{1}{2}$ часа. На воздушной же бане раствор снова выпаривается до густоты сиропа при температуре 38—42°, переходить которую ни в коем случае не допу-

¹ В основу этого метода положен метод Тюрингера.

стимо.¹ Остаток растворяется в воде, и к раствору, нагретому до 30°, прибавляется небольшими порциями 28—30 г хлористого аммония. Через 2 дня жидкость с осадка сливается через фильтр и осадок промывается декантацией крепким раствором хлористого аммония, после чего переносится на фильтр, где уже окончательно промывается тем же раствором хлористого аммония до исчезновения реакции на железо. Затем осадок промывается небольшим количеством крепкого алкоголя, алкогольный фильтрат выпаривается досуха, сухой остаток растворяется в воде и раствор присоединяется к первому фильтрату. Фильтр с осадком весьма осторожно прокаливается в фарфоровом тигле. Полученная губка подвергается обработке слабой соляной кислотой при нагревании на водяной бане для извлечения из нее следов железа; затем снова отфильтровывается, промывается и в том же тигеле прокаливается в токе водорода, охлаждается в токе углекислоты и взвешивается.

5) Взвешенная губка далее обрабатывается слабой царской водкой (1:5) в фарфоровой чашке при температуре не выше 50°, при чем чашка должна быть закрыта стеклом во избежание сгущения кислоты. Окрашенная жидкость сливается, приливаются свежая порция царской водки и снова нагревается не выше 50°. Такое извлечение повторяют до тех пор, пока последняя порция царской водки после 12 часов действия не останется совершенно бесцветной. Остающийся нерастворимый остаток отфильтровывается, промывается 1% раствором соляной кислоты, прокаливается в струе водорода и по охлаждении в атмосфере углекислоты, взвешивается иридием I.²

6) Из полученного раствора в слабой царской водке платина осаждается хлористым аммонием, как указано в п. 4, осторожно прокаливается и взвешивается платина I.³

7) Фильтрат после осаждения окисленных хлором платины и иридия, содержащий все элементы, кроме ничтожных количеств иридия и платины, нагревают на водяной бане и приливают к нему 0.4—1 г диметилглиоксимида, растворенного в кипящей воде. Нагревание продолжают до образования осадка желтого, буро-желтого или даже зеленого цвета. Стакан после нагревания оставляют стоять на несколько часов (лучше на ночь), после чего отфильтровывают осадок вместе с выделившимся избытком глиоксимида. Высущенный осадок глиоксимиев и золота помещают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно сжигают

¹ Такой способ обработки имеет целью, с одной стороны, получить весь иридий в виде IrCl_4 и избежать восстановления золота, а с другой стороны, воспрепятствовать образованию некоторых основных солей.

² Отделение платины от иридия можно также производить по методу Б. Г. Карпова посредством каломеля (см. стр. 110 этого выпуска) до прокаливания нечистого хлороплатината.

³ Лучше сплавить ее с 10 частями чистого свинца в угольном тигле, растворить свинец в азотной кислоте, а платину в слабой царской водке для проверки полноты отделения иридия.

фильтр, поджигая его с края горелкой. Когда вся масса истлеет (как трут) в открытом тигле нагревание усиливают и под конец прокаливают на полном пламени горелки после чего восстанавливают в струе водорода, охлаждают в струе углекислоты и взвешивают металлы. Если осадок глиоксиминов не имел зеленого оттенка, можно считать, что в нем не было примешано глиоксимина платины.

8) Взвешенную смесь золота и палладия (платины) растворяют в нескольких каплях царской водки, выпаривают с соляной кислотой для удаления следов азотной кислоты, растворяют в воде и нагревают до 60° с 1—2 г щавелевой кислоты. Через 4—6 часов выделившееся золото II фильтруют, промывают сначала водой подкисленной серной кислотой, затем соляной, высушивают и взвешивают. Палладий определяется по разности. Если же глиоксимины были окрашены в зеленый цвет (присутствие платины), то необходимо, после выделения золота вторично осадить палладий глиоксимом или цианистой ртутью.

9) Фильтрат от осадка палладия и золота смешивается с фильтратами от осаждения платины I и золота II; к соединенным фильтратам прибавляется около 50 куб. см крепкой соляной кислоты и 50 г чистого цинка и стакан закрывается стеклом. По окончании восстановления (не менее как через 5—6 часов) полученный осадок быстро фильтруется от бесцветного раствора и промывают до исчезновения реакции на хлор в промывных водах. После высушивания осадок прокаливается в фарфоровом тигле в продолжении 3 часов. Прокаленный черный порошок растирается в стеклянной ступке и нагревается в фарфоровой чашке с 50% азотной кислотой и после 2-часовой обработки остаток отфильтровывается и промывается. Азотнокислый раствор содержащий медь (и иногда следы родия) выпаривается досуха и сухой остаток выпаривается с крепкой соляной кислотой. Сухой остаток растворяется в воде и по прибавлении избытка раствора серной кислоты, медь осаждается $\text{Cu}(\text{CNS})_2$, которая фильтруется через тигель Гуча и, после высушивания прокаливается в виде окиси.

10) Фильтрат от роданистой меди выпаривается досуха и остаток осторожно обрабатывают сначала азотной кислотой, а затем соляной кислотой, чтобы разрушить роданистую соль; затем остаток растворяется в воде и восстанавливается цинком в солянокислом растворе. Если при этом выделяется осадок, то его стфильтровывают, прокаливают и присоединяют к остатку нерастворимому в азотной кислоте.

11) Остаток нерастворимый в азотной кислоте осторожно нагревают ($50-60^{\circ}$) с слабой царской водкой (1:5), чтобы извлечь из смеси платину, не растворив родия и иридия, после чего раствор платины иногда содержащий еще немного меди не вполне извлеченной азотной кислотой, выпаривают, повторно выпаривают с соляной кислотой, после чего медь осаждают в виде роданистой меди, как описано выше, платину же выделяют сероводородом, прокаливают и взвешивают.

12) Нерастворенные в слабой царской водке иридий и родий восстанавливают и взвешивают, после чего их смешивают с порошком висмута и пересыпают в маленький угольный тигелек, который вставляют в глиняный большего размера; промежуток между стенками тиглей засыпают углем; закрывают крышками оба тигля и накаливают в горне при температуре 800—900° в продолжении 2 часов. Королек висмута тщательно очищают, разваривают в азотной кислоте (1:3), растворяющей родий и висмут; кристаллический порошок иридия, если он не осел вполне при первом осаждении, пробуют на чистоту нагреванием с слабой (1:3) царской водкой, затем промывают в платиновой чашечке смесью кислот соляной и плавиковой, после чего фильтруют, прокаливают в струе водорода и взвешивают по охлаждении в атмосфере угольной кислоты. Родий может быть определен из разности, если же хотят выполнить его прямое определение, то удаляют висмут повторным гидролизом и родий или осаждают сероводородом или выделяют в виде гидрата окиси нагреванием с окисью ртути.

13) Определение железа производится в фильтрате, полученном после восстановления цинком родия, меди и иридия, для чего этот фильтрат доводят до известного определенного объема, берут от него известную часть, окисляют ее кипячением с азотной кислотой, усредняют избыток кислоты содой и дважды осаждают железо уксусно-кислым аммонием. Осадок основной уксусной соли промывают, снова растворяют в соляной кислоте и вновь осаждают железо аммиаком. Взвешивание железа производится в виде окиси.

IV. МЕТОД ПОЛНОГО АНАЛИЗА ШЛИХОВОЙ ПЛАТИНЫ¹ (Вновь пересмотренный и дополненный)

1) Навеска в 5—10 г обрабатывается царской водкой в закрытой колбе Эрленмейера в продолжение 12 часов при нагревании на песчаной бане до 80°. Раствор вместе с осадком переносится в фарфоровую чашку и выпаривается до густоты сиропа, затем прибавляется 25 куб. см соляной кислоты и снова выпаривается почти досуха или, по крайней мере, до состояния полувязкой массы. Остаток обрабатывается 50 куб. см разбавленной соляной кислоты при слабом нагревании до полного растворения хлоридов. Однако, если золото не было тщательно отобрано от зерен платиновой руды, то вместе с нерастворимым остатком осмистого иридия и других минералов, не разлагаемых царской водкой, после выпаривания с соляной кислотой может выделиться хлористое серебро, бывшее в сплаве с золотом, примешанным к шлиховой платине. Чтобы его обнаружить надо промыть нерастворимый остаток теплым аммиаком до его прокали-

¹ Настоящий метод является комбинацией первой половины метода Лейдье-Кеннесена с методом, принятым Аналитической комиссией Платинового института.