

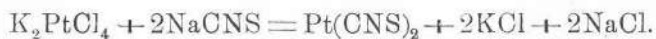
Новые соединения и новый способ определения платины, палладия и родия.

В. П. Иванова.

Одною из отличительнейших особенностей металлов платиновой группы является, как известно, легкость образования комплексных соединений. Так, при действии роданистого калия на хлорную платину получается не родановая платина, а комплексная соль $\text{Pt}(\text{CNS})_2 \cdot 2\text{KCNS}$ и ряд других еще более сложных солей. Эти соединения не выделяются в виде осадков, а получаются в кристаллическом виде при выпаривании ярко окрашенных растворов. Подобно платине относятся к родановым соединениям и другие металлы платиновой группы. Однако при изменении условий, в которых ведется реакция, а именно при действии роданистых солей в очень разбавленных растворах с содержанием солей от 1% и ниже (лучше всего $\frac{1}{4}\%$) палладий проявляет некоторую особенность, выделяясь в виде объемистого аморфного красно-бурого осадка роданистого палладия, чрезвычайно напоминающего по виду гидрат окиси железа. Платина и другие металлы платиновой группы при таких же условиях не выделяли осадков; однако с некоторой долей уверенности можно было предположить, что и они образуют идентичные с роданистым палладием соединения, находящиеся в растворе в виде коллоидов. За это говорило и то обстоятельство, что вскоре после смешивания растворов платины и роданистого натрия жидкость становилась светлее, но вместе с тем приобретала особый, хотя и едва заметный опализирующий оттенок.

Действительно, диализ с двухпроцентным раствором агара вполне подтвердил предположение: оказалось, что уже через час после смешивания растворов большая часть роданистой платины находится в коллоидальном состоянии и, как всякий коллоид, может быть легко выделена прибавлением различных солей и кипячением.

В дальнейшем было выяснено, что образование роданистой платины лучше всего происходит в том случае, если смешать $\frac{1}{4}\%$ раствор хлороплатинита калия, как более растворимой закисной формы и $\frac{1}{4}\%$ раствор роданистого натрия (а не калия), дабы избежать образования двойных соединений калия и платины. При чем количественные отношения рассчитывают из уравнения



После стояния жидкости при обыкновенной температуре в течение не менее пяти—шести часов, всыпают на каждый литр раствора не менее 50 гр. азотнокислого аммония или какой-либо другой азотнокислой или сернокислой соли и сильно перемешивают, при этом тотчас выделяется светлобурый осадок, очень похожий на гидрат окиси железа.

Осадок быстро промывают декантацией холодной водой, отжимают и сушат в эксикаторе над фосфорным ангидридом. Высушивание при высокой температуре и продолжительное промывание, особенно теплой водой, влечет за собою разложение путем гидролиза, при чем цвет осадка темнеет.

Высушенная масса имеет блестящий темнобурый излом; будучи истертой, представляет светлоричневый порошок. Анализ его дал следующие цифры:

	Вычислено.	Найдено.
Pt	62,690%	63,160%
C	7,72	7,73
N	8,99	8,41
S	20,60	19,93
Pt(CNS) ₂	100,000%	99,930%

Полученная роданистая платина растворяется в царской водке и цианистом калие; в воде, кислотах и щелочах нерастворима; при прокаливании разлагается, оставляя металлическую платину.

Таким образом оказался найденным метод и получена при его помощи роданистая платина, которую так долго не удавалось получить и о которой в литературе имеется лишь единственное указание Буктона ¹⁾ о возможности ее образования путем обработки родановых солей платины азотной кислотой. Как уже было упомянуто выше, при действии воды на выделившийся осадок роданистой платины, последняя меняет свою окраску, приобретая все более и более темный тон, который при кипячении раствора становится совершенно черным.

Исследуя ближе это явление, было найдено, что вода действует гидролитически и при этом образуется не платиновая чернь, как естественно было предположить, а новое определенное соединение, которое осаждается в условиях, указанных при получении роданистой платины, значительно лучше и нацело и может служить для количественного определения последней.

Получается это соединение следующим образом: готовят $\frac{1}{4}\%$ раствор K_2PtCl_4 или берут 1—2 гр. хлорной платины, выпаривают два раза с азотной кислотой и остаток растворяют с таким расчетом чтобы получился раствор приблизительно такой же концентрации. Растворение ведут в большом стакане Филлипса, емкостью около одного литра. Жидкость затем нагревают до кипения и медленно приливают по одному куб. сант. $\frac{1}{4}\%$ раствора роданистого натрия, давая вскипеть после каждого приливания. На 1 гр. платины идет в среднем около 250 к. с. раствора роданистого натрия.

По окончании приливания оставляют горелку и всыпают в жидкость около 20 гр. азотнокислого или сернокислого аммония, перемешивают и вновь нагревают и кипятят в продолжении нескольких минут. Затем объемистому черному осадку дают отстояться, фильтруют и высушивают при 100° .

Полученное соединение платины представляет плотные тяжелые кусочки черного цвета с металлическим изломом. Она растворяется в царской водке и цианистом калие. В последнем случае черный цвет исчезает, появляется сильный запах синильной кислоты и после стояния образуются крупные кристаллы двойной соли цианистых платины и калия.

¹⁾ Gmelin — Kraut, B. V, стр. 345.

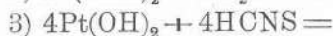
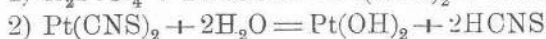
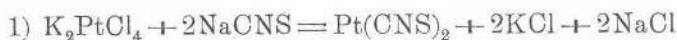
Вещество при прокаливании сгорает, оставляя чистую металлическую платину, и таким образом может быть применено для определения последней:

Анализ полученного соединения дал:

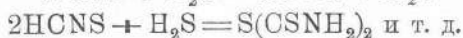
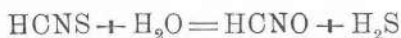
	Найдено.	Вычислено для формулы. $Pt_4(OH)_4S(CSNH_2)_2$
Pt	76,88%	77,96
S	9,97	9,62
C	2,07	2,40
N	2,65	2,80
H	0,82	0,81
O	7,61 разн.	6,40

что соответствует формуле: $Pt_4(OH)_4S(CSNH_2)_2$ и представляет собою дитиокарбамидтетрагидросульфидплатину.

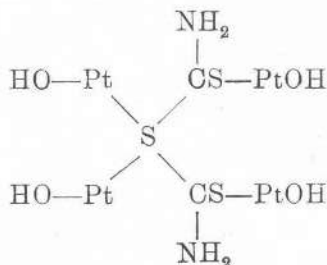
Реакции, происходящие при этом, могут быть выражены следующими уравнениями:



Здесь, разумеется, может иметь место еще целый ряд побочных реакций, как например



Вероятное строение



Легкость выделения платины этим способом заставляет рекомендовать его для быстрого определения последней, так как, в то время как по хлороплатинатному способу необходимо два—три дня, в первом случае требуется два—три часа.

Для сравнения был сделан целый ряд анализов хлорной платины по тому и другому способам с нижеследующими результатами.

Навеска PtCl_4 выпарена два раза с HNO_3 , разбавлена водою и осаждена, как указано выше.			Навеска PtCl_4 осаждена в обычных условиях NH_4Cl .		
гр. PtCl_4	гр. Pt	%	гр. PtCl_4	гр. Pt	%
3,4508	0,9166	26,57	3,4352	0,9134	26,62
3,6072	0,9584	26,57	3,4516	0,9190	26,59
3,4596	0,9500	27,46	3,4812	0,9588	27,40
3,4716	0,9540	27,48	3,4866	0,9554	27,40
3,4852	0,9222	26,46	3,5324	0,9332	26,42
3,5284	0,9322	26,42	3,5330	0,9334	26,42
3,1662	0,7504	23,70	3,1840	0,7546	23,70
3,2076	0,7602	23,70	3,1986	0,7584	23,71

Из приведенных чисел следует, что по точности новый способ не уступает старому. Необходимо только отметить, что большие количества меди и железа вредят точности определения, так как захватываются осадком и цифры получаются несколько повышенными.

В виду большого сходства во многих отношениях металлов платиновой группы, указанный способ был применен и к остальным элементам последней, из которых положительный результат получен с палладием и родием; иридий, хотя и давал грязно-желтое соединение неопределенного состава, но выделить его на цело этим способом не удалось. Осмий и рутений совершенно не давали подобных платине соединений. Особенно хорошо осаждается палладий, который частью выделяется уже при одном кипячении без прибавления солей. Условия осаждения его совершенно тождественны с условиями, описанными выше для платины, при чем надо сказать, что этот метод для палладия очень точен и более прост и легок, чем осаждение цианистой ртутью. Для осаждения употреблялся раствор хлористого палладия.

Новое соединение палладия представляет собою черную с матовым изломом массу, растворимую в цианистом калие и царской водке.

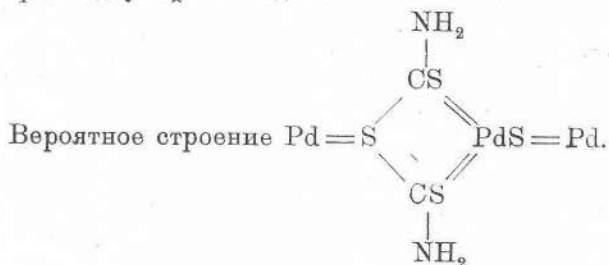
При нагревании распадается, при чем в конечном итоге получается металлический палладий.

Прокаливание необходимо производить в фарфоровом тигле, а не платиновом, по причинам, которые изложены ниже.

Анализ соединений дал:

	Найдено.	Вычислено для формулы. $\text{Pd}_3\text{S}_2(\text{CSNH}_2)_2$
Pd	63,57%	63,46%
S	25,06	25,42
C	5,00	4,76
N	5,51	5,55
H	0,57	0,80

Что соответствует формуле $\text{Pd}_3\text{S}_2(\text{CSNH}_2)_2$ и представляет собою дитиокарбамидсульфо-палладий.



Реакции, происходящие при образовании этого соединения, могут быть выражены следующими уравнениями:

- 1) $\text{PdCl}_2 + 2\text{NaCNS} = \text{Pd}(\text{CNS})_2 + 2\text{NaCl}$
- 2) $\text{Pd}(\text{CNS})_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Pd}(\text{OH})_2 + 2\text{HCNS}$
- 3) $3\text{Pd}(\text{OH})_2 + 4\text{HCNS} =$
 $= \text{Pd}_3\text{S}_2(\text{CSNH}_2)_2 + \text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HCN}.$

При прокаливании полученного соединения под конец получается чрезвычайно легкоплавкий палладий, который растекается по всей поверхности платинового тигля и образует с ним повидимому сплав, так как удалить палладий после этого нельзя никакими средствами. Если же прокаливание вести в фарфоровом тигле, то получаются очень красивые на подобие серебра корольки, подвижные как ртуть, хрупкие по остывании, которые при дальнейшем прокаливании окончательно застыли в твердый металл.

Эта способность палладия, между прочим, была применена мною для починки треснувших платиновых тиглей: для этой цели несколько корольков расплавлялись в треснувшем тигле и затем последний сильно прокаливался, при этом трещина плотно запаивалась палладием.

Анализ корольков, как только они получались, показал, что мы имеем здесь интересное новое соединение палладия с серой состава Pd_2S , по своей электропроводности напоминающие металлические сплавы

	Найдено.	Вычислено.
Pd	91,40%	90,91%
S	8,60	9,09

Повышенное против формулы содержание палладия и пониженное серы объясняется тем, что очень трудно прекратить сгорание серы в момент образования королька и поэтому некоторая часть всегда успевала выгореть, при чем содержание палладия доходило в некоторых случаях до 92, 10% и серы соответственно 7,90%.

Кроме платины и палладия, как уже сказано было выше, в тех же условиях при кипячении раствора со слабым раствором роданистого натрия может быть осажден и родий.

Осадок, образованный родием, выделяется почти так же легко как и палладиевый, и во всех отношениях напоминает последний, за исключением способности при прокаливании давать корольки. Он черного цвета, матового в изломе, растворяется лишь в царской водке и цианистом калие. При прокаливании дает металлический родий. Избыток прибавляемого роданистого натрия вредит полноте осаждения и поэтому его следует избегать. Способ может быть применяем для количественного определения родия.

К сожалению количества всех платиновых металлов вообще и родия в особенности, были в моем распоряжении в столь незначительных размерах (около 0,15 гр.), что состав соединения родия не достаточно еще выяснен, пока лишь найдено, что оно содержит:

Rh	55,55%
S	21,83 „
C	3,01 „
H	0,97 „

На основании этих данных трудно сделать определенный вывод. Вероятно оно относится к типу платины. Тоже самое надо сказать и об иридие. Работа в этом направлении продолжается, хотя надо заметить, что ненормальные условия нашей научной жизни не позволяют вести ее с достаточной степенью интенсивности. Тем не менее дальнейшее исследование затронутых здесь вопросов автор настоящей статьи оставляет за собой.
