

красном калении. Сплав обрабатывается подкисленной HCl водою и осадку окиси иридия дают отстояться в темноте. Осадок отфильтровывается, промывается слабо подкисленной HCl водою, сушится, прокаливается в струе водорода, охлаждается в струе углекислоты и взвешивается *иридий*. Оранжевый раствор, содержащий рутений, восстанавливается цинком до полного обесцвечивания и полученный осадок отфильтровывается, промывается подкисленной HCl водою, прокаливается в струе водорода, охлаждается в струе углекислоты и взвешивается *рутений*. Для большей уверенности в чистоте рутения рекомендуется промыть его в платиновой чашке плавиковой кислотой, снова прокалить в струе водорода, охладить в струе углекислого газа и снова взвесить *чистый рутений*.

Фильтрат от иридия III восстанавливают цинком до полного обесцвечивания, промывают осадок горячей водою сперва декантацией, а затем на фильтре до исчезновения в промывных водах реакции на хлор, прокалывают осадок в токе водорода, охлаждают в токе CO₂ и взвешивают *родий*.

VI. Метод анализа «первого нерастворимого остатка», получающегося после растворения штиховой платины в царской водке,

выработанный Аналитической Комиссией при Институте для изучения Платины и др. благородных металлов, в составе С. Ф. Жемчужного, О. Е. Звягинцева, Б. Г. Карпова, В. В. Лебединского и Н. И. Поднопаева.

Взятую навеску в 2 — 3 грамма прежде всего обрабатывают несколько раз кипящим раствором уксуснокислого аммония с целью извлечения сернокислого свинца, который в нем может находиться. Остаток отфильтровывается, промывается водою, подкисленной азотной кислотой и высушивается; осадок снимается с фильтра, фильтр сжигается отдельно; все соединяется вместе, прокаливается при возможно более низкой температуре и взвешивается. Потеря в весе дает содержание *сернокислого свинца*.

После обработки уксуснокислым аммонием и взвешивания, остаток обрабатывается несколько раз горячим аммиаком с целью извлечения хлористого серебра, который может в нем заключаться.

Высушенный и прокаленный остаток вторично взвешивается. Разница в весе указывает содержание *хлористого серебра*.

Обработанный уксуснокислым аммонием и аммиаком остаток смешивается с 5—6 гр. порошкового серебра (осажденного из раствора медью) и 2—3 гр. 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 указывает содержание *осмистого иридия* в испытуемом нерастворимом остатке.

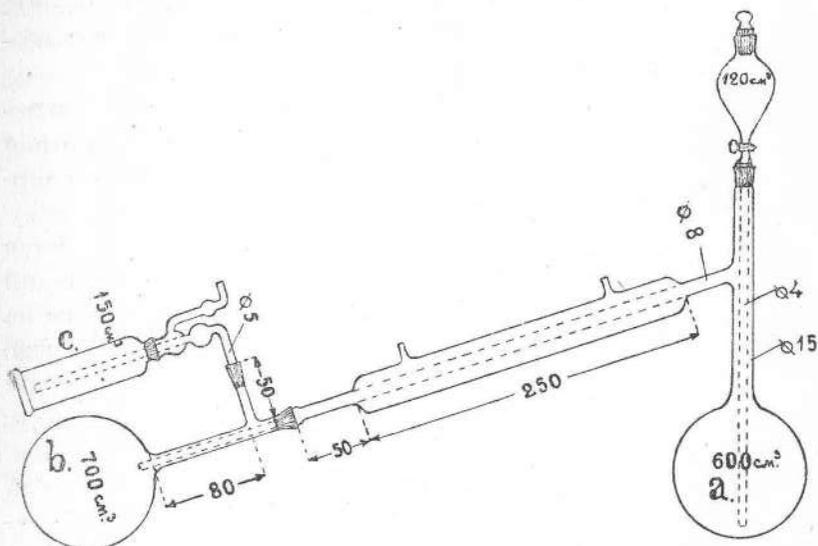
Серебряный королек, после взвешивания, растворяют в крепкой серной кислоте при нагревании, прибавляют необходимое для растворения образовавшегося сернокислого серебра количество воды, отфильтровывают осадок осмистого иридия и промывают его водою, подкисленной серной кислотой (до исчезновения реакции на серебро). Если осмистый иридий — крупнозернистый, то его снимают с высушенного 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%)¹⁾ в течение 2 часов при темно-красном калении. Королек растворяется в разбавленной соляной кислоте; остаток отфильтровывается и промывается подкисленной соляной кислотой водою. Фильтр высушивается на воронке, осадок снимается с фильтра, фильтр сжигается отдельно и присоединяется к осадку. Дезагрегированный таким образом²⁾ осмистый иридий, далее сплавляется с едким натром и перекисью натрия по Лейдье и Кеннессену³⁾, для чего в маленьком никкелевом тигле сперва расплавляют 4—5 гр. едкого натра и туда всыпают тщательно перемешанную смесь осмистого иридия с 10—15 гр. перекиси натрия. Смесь, часто перемешивая никкелевым шпательом, нагревают, поддерживая массу в полужидком состоянии в течение около получаса. (В том случае, если осадок крупно-

1) Или смесь KCl (1 часть) + LiCl (1 часть).

2) Мелкий осмистый иридий с Zn можно не сплавлять.

3) Bull. Soc. Chim. de Paris. 29, 802.

зернистый, сплавление производят более продолжительное время, до 3 часов). Сплав осторожно растворяют в небольшом количестве воды и вместе с осадком переносят в сосуд *a* прибора Ледбура-Карпова для перегонки (см. чертеж). Прибавляют крайне осторожно, по каплям, при помощи капельной воронки, избыток смеси кислот — 1 ч. HNO_3 + 5 ч. HCl . Содержимое колбы доводят до кипения, отгоняя таким образом осмий. Приемник *b* охлаждается. Добавочная поглотительная промывалка Дрекслея *c* наполняется водным аммиаком или 10% раствором едкой щелочи. После того, как $\frac{2}{3}$ жидкости будет перегнано,



Прибор для определения осмия. М 1:6. Размеры в м/м. Указан внутренний диаметр трубок. При употреблении стеклянку Дрекслея нужно поставить вертикально повернув на шлифах.

делают испытание дистиллата на содержание в нем осмия, для чего 2—3 капли дистиллата принимают в пробирку с сернистым аммонием. Если происходит образование бурого окрашивания от выделения сернистого осмия, то, прибавив новую порцию кислотной смеси, продолжают перегонку далее, до полного удаления осмия. Общее количество дистиллата достигает до 500 куб. Содержимое сосудов *b* и *c* соединяют и нейтрализуют кислоту содой или едкой щелочью. Щелочной дистиллат обрабатывают избытком сернистого аммония и слабо нагревают до полного осветления жидкости и осаждения осадка на дно,

слабо подкисляют соляной кислотой и полученный сернистый осмий фильтрует через тигель Гуча (заряженный тигель с асбестом должен быть промыт 20% серной кислотой, высушен, прокален при ярко-красном калении и взвешен). Тигель с осадком высушивают при температуре не выше 80° и прокаливают в струе водорода при красном калении; охлаждают также в струе водорода и взвешивают *осмий*.

После отгонки осмия, содержимое перегонной колбы *a* нейтрализуют содой и прибавляют избыток едкого натра, насыщают хлором при охлаждении и, прибавив новое количество NaOH, пропускают струю хлора уже при нагревании до 70—80°. Полезно время от времени струю хлора заменять струей воздуха. Приемники наполняются на $\frac{2}{3}$ разбавленной двумя объемами воды соляной кислотой. Отгонка рутения считается законченной, когда капли дистиллата не чернеют от сероводородной воды. Для полноты отгонки рутения отгонку приходится повторять 3—4 раза, прибавляя новые порции NaOH.

Содержимое приемников соединяется и обрабатывается магнием до полного обесцвечивания. Восстановленный рутений декантируют и промывают 5% серной кислотой. Переносят на фильтр, промывают водой, сушат, сжигают фильтр при возможно более низкой температуре, прокаливают в струе водорода при ярко-красном калении и дают охладиться в струе углекислоты; затем взвешивают полученный *рутений I*.

Подкисляют соляной кислотой содержимое колбы, из которой отогнаны осмий и рутений, и растворяют оставшиеся там металлы. 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.

Фильтрат насыщают хлором при нагревании до 70° и осаждают хлористым аммонием смесь платины и иридия. Осадок отфильтровывают, промывают насыщенным раствором хлористого аммония и осторожно прокаливают. Полученную губчатую платину с иридием растворяют в разбавленной (1:5) царской водке при температуре 50°. Нерастворившийся осадок отфильтровывают, прокаливают в токе водорода, охлаждают в токе CO₂ и взвешивают *иридий I*.

Раствор, содержащий платину, выпаривается до суха остаток пропаривается несколько раз с соляной кислотой до суха, растворяется в воде и из полученного раствора осаждается платина хлористым аммонием. Если $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ будет окрашен в оранжевый или красный цвет, то операцию отделения Pt от Ir повторяют. 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 прокалывают 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.

Отфильтрованные и прокаленные осажденные металлы сплавляются в фарфоровом тигле с 10-кратным количеством цинка в течение 1 часа. После чего сплав обрабатывают подкисленной соляной кислотой водой для растворения цинка, и остаток растворяют в царской водке. Если не все растворится в царской водке, то остаток иридий II, взвешивается после промывания и прокалывания в струе водорода и охлаждения в струе CO_2 .

Раствор обрабатывают избытком NH_4Cl и полученный осадок отфильтровывают, прокалывают в токе водорода, охлаждают в струе CO_2 и взвешивают иридий III¹⁾.

Фильтрат восстанавливают цинком до полного обесцвечивания, промывают осадок горячей водой сперва декантацией, а затем на фильтре до исчезновения в промывных водах реакции на хлор, прокалывают в токе водорода, охлаждают в токе CO_2 и взвешивают родий.

1) Полезно сплавлением с содою проверить иридий II и III на содержание в них рутения (II).