

Новый метод разделения платины и иридия.

Б. Г. Карпов.

Сравнительно мало доступные для химиков металлы платиновой группы изучены еще далеко не с такой полнотой, как большинство общедоступных металлов, вроде Fe и др.; естественно, что и в методах разделения их до сих пор много дефектов, весьма существенных, побуждающих искать новые методы и совершенствовать уже имеющиеся. Так обстоит дело, между прочим, и с разделением иридия и платины. По общим отзывам химиков, работавших в этой области, ни один из общеупотребительных методов разделения этих двух металлов не дает вполне удовлетворительных результатов, по крайней мере, в один прием; в лучшем случае приходится повторять манипуляцию 2—3 раза. Наиболее, повидимому, точный метод отгонки Pt в виде карбонильного соединения—довольно сложен, и в обычной практике пока не нашел применения. Существуют методы препаративного получения весьма чистой Pt, как напр., недавно усовершенствованный проф. Чугаевым метод Клауса, но они не применимы в ходе полного анализа, так как не дают достаточно полного осаждения.

Одним из наиболее простых и употребительных методов, вместе с тем и наиболее старым, является применение слабой царской водки (1:5) при слабом нагревании (около 50°). В самом деле, известно, что прокаленный иридий не поддается действию даже крепкой царской водки, так что при действии слабой можно было бы ожидать легкого и совершенного его отделения. Но дело в том, что губка, получаемая прокаливанием изоморфной смеси напатырных солей Pt и Ir, заключает последний в молекулярно раздробленном виде, распыленном по всей сравнительно огромной массе платины, и после прокаливания такая смешанная губка проявляет уже некоторые свойства сплава, так что, несмотря на очень сильное разбавление царской водки (я разбавлял до 1:10) и слабое нагревание, все же

значительное количество иридия переходит в раствор. Для устранения этого дефекта предположено было переплавлять губку с серебром, после чего иридий приобретает свойства свободного металла и перестает переходить в раствор; но такой метод, конечно, очень осложняет дело, ибо тут вводится третий металл, не дающий летучих соединений и также требующий последующего отделения.

Методы разделения, основанные на реакциях восстановления хлороиридата аммония, также не дают удовлетворительных результатов, так как невозможно регулировать действие восстановителя так, чтобы, восстановив всю соль иридия, не восстановить вместе с тем и часть платины, а в таком случае, конечно, осаждение платины не полно. Из таких методов восстановления, по моему, наилучший метод Шнейдера, о котором я уже говорил в своей заметке о методах анализа платиновой шпиховой платины¹⁾.

Но есть еще мало использованные в аналитической практике слабые восстановители, которые могут быть с надеждой на успех применены для интересующего нас разделения, так как между Pt и Ir в их способности восстанавливаться до металла существует очень значительная разница.

Как известно, металлическая ртуть является очень хорошим реагентом для восстановления платины. В своем последнем издании аналитической химии Тредвелл рекомендует ее применение для разложения K_2PtCl_6 при количественном определении K, вместо взвешивания хлороплатината. Реакция идет согласно уравнениям: $K_2PtCl_6 + 2Hg = 2HgCl_2 + 2KCl + Pt$, или $K_2PtCl_6 + 4Hg = 4HgCl + 2KCl + Pt$ в зависимости от количества ртути, взятой в реакцию. Преимущество применения Hg для разложения хлороплатината перед другими восстановителями заключается в том, что реакция идет весьма гладко до конца, скорее и проще, чем с органическими восстановителями, осадок получается весьма удобный по физическим свойствам для промывания и собирания, не дает зеркал на стенках сосудов. Преимущество перед Mg заключается в том, что Hg всегда легко приготовить в весьма чистом виде, чего нельзя сказать о Mg, с которым всегда рискуешь ввести в анализ загрязнение.

¹⁾ В. Карпов. О методах анализа самородной платины. Изв. Геол. Комит., 1911 г., т. XXX, стр. 715-723. Спб. 1911 г.

Года четыре тому назад К. А. Ненадкевич обратил внимание мое на то обстоятельство, что Pt, осажденная Hg, чище, чем можно было бы ожидать в виду примесей Rh и Ir и др. элементов платиновой группы, присутствовавших в растворе. Это побудило меня ближе рассмотреть действие Hg на растворы солей этих металлов, в надежде основать метод разделения их на различии в отношении к Hg. При действии ее на растворы простых хлористых солей Pt и Ir, наблюдаются те же отношения какие наблюдал Бунзен по отношению к водороду под давлением. Всего легче выделяется платина, за ней следует Rh и Ir в порядке усиливающегося сопротивления восстановительному действию Hg. Переходя от простых солей к комплексным солям калия и аммония, наблюдаем ту же последовательность, с тою лишь разницей, что комплекс иридия не разлагается до металла, а лишь до трехвалентного производного, тогда как комплексные соли остальных трех элементов разлагаются несколько труднее, чем их простые соли, при чем комплекс платины, как уже выше было указано, разлагается при продолжительном нагревании вполне количественно.

Основываясь на этих качественных опытах, я перешел к применению Hg для количественного разделения Ir и Pt. С этой целью были приготовлены синтетические смеси аммонийных солей этих двух элементов и подвергнуты действию чистой металлической ртути, под слоем воды в 70—80 к. см. при нагревании на водяной бане и частом перемешивании. Ртуть очищалась промыванием слабой H_2SO_4 и последующей перегонкой из реторты тугоплавкого стекла, доверху плотно набитой асбестовой шерстью, устраняющей возможность перебрызгивания ртути при кипении в шейку реторты. После такой очистки ртуть не давала никакого остатка при отгонке в тигле.

При действии Hg на смесь комплексных солей Pt и Ir наблюдается следующая картина. Красный осадок понемногу обесцвечивается, платина выделяется, частью амальгамируясь, иридий же переходит в раствор в виде производного трехвалентного иридия; красновато-желтый раствор над осадком принимает зеленый цвет, весьма слабый при малых количествах иридия. Исчезновение желтой и красной окраски раствора может служить признаком окончания реакции. Время разложения зависит от количества воды, взятой для реакции, а также от t бани и частоты перемешивания; обычно полное разложение достигается

часов через 12—14. Осадок платины, смешанный с избытком ртути и каломелем, я промывал горячей водой декантацией и на фильтре; фильтр после высушивания осторожно обзоливался в фарфоровом тигле, ртуть удалялась осторожным прокаливанием, после чего тигель сильно накаливался на паяльной горелке. Фильтрат выпаривался в фарфоровой чашке с HNO_3 при прибавлении которой раствор принимает характерную буро-красную окраску IrCl_4 и начинают выделяться черные кристаллы нашатырного комплекса иридия. После разрушения NH_4Cl раствор выпаривался до суха, прибавлялась виннокалиевая соль и смесь переводилась в платиновую чашку, в которой выпаривалась, высушивалась и прокаливалась. Выщелоченный горячей водой поташ отмывался от окиси иридия и последняя восстанавливалась в струе светильного газа. Взвешивался металлический Ir.

О П Ы Т I.

| Взято в смесь: | Получено после разделения: |
|----------------|----------------------------|
| 1,7531 гр. | 1,7536 гр. |
| 0,0246 " | 0,0228 " |

О П Ы Т II.

| | |
|------------|------------|
| 1,3990 гр. | 1,3960 гр. |
| 0,0968 " | 0,0956 " |

Убедившись на этих примерах в применимости метода для количественного разделения Ir и Pt, я ввел его в общий ход анализа шпиховой платины. Получив сумму хлороплатината и хлороиридата аммония общеизвестным путем, я смывал их горячей водой с фильтра в фарфоровую чашку и, накрыв ее часовым стеклом, обрабатывал, как указано было выше, избытком ртути при нагревании на водяной бане. Как осадок платины, так и иридий, выделенный из раствора, подвергались поверочным опытам на чистоту. В иридии я находил лишь незначительную подмесь Pt и следы Rh, неизбежно увлекаемые осадком хлороплатината; примесь же иридия в платине, составляла в одном случае — 0,0011 гр., при навеске в 1,3156 гр. (около 0,09%), в другом — 0,0015 гр., при навеске в 1,3536 гр. (около 0,11%), в третьем, когда взято было большое количество воды (около 250 к. см.), выделенная платина в количестве 1,0643 гр. адсорбировала лишь 0,0004 гр. (около 0,04%) иридия.