

Действие перекиси натрия на металлы платиновой группы. Лейдье и Кеннесе¹⁾.

Перевел с французского В. Лебединский.

Для того, чтобы отличить друг от друга и характеризовать шесть металлов платиновой группы, необходимо каждый из них подвергнуть ряду испытаний независимо друг от друга; эти испытания состоят в действии азотной кислоты, царской водки, бисульфата калия, хлора и хлористого натрия, в действии смеси едкого калия и селитры, смеси перекиси бария с азотнокислым барием и т. д.; все эти операции чрезвычайно длительны и delicate; кроме того, для каждой отдельной операции приходится брать отдельные пробы. Для большего удобства при анализе мы пытались найти метод, который был бы более быстрым и который мог бы позволить произвести все испытания с одной и той же пробой.

В результате многочисленных испытаний, мы остановились на действии перекиси натрия при температуре начала красного каления.

Ход испытания. Металл употребляют в виде чрезвычайно мелкого порошка (опилка) или в виде губки, т. е. в таком виде, в каком он получается в результате прокаливания в водороде какой-либо его соли.

Металл смешивается с 5—6 кратным по весу количеством перекиси натрия и смесь слабо нагревается в никкелевом

1) Bulletin de la Société Chimique de Paris (3), 27, (1902), 179.

тигле¹⁾ на небольшом пламени газовой горелки. Масса чернеет, затем становится вязкой; ее растирают никкелевым шпателем для перемешивания, затем продолжают легко нагревать до тех пор, пока она не станет полу-жидкой, дают ей стечь на дно тигля и снимают последний с огня. Тигель затем помещают в чашку и накрывают воронкой; приливают воды в количестве, в 10—12 раз превышающем количество взятой перекиси натрия; воду приливают осторожно, так как температура повышается и выделяется большое количество кислорода вследствие разложения избытка перекиси. Смесь выливают в узкую пробирку и дают отстояться, сперва отделяют декантацией прозрачную жидкость, затем, так как смесь еще очень щелочная, прибавляют к осадку немного воды и выливают на фильтр.

При этой операции окисляются не только металл, с которым оперируют, но еще и часть никкеля из тигля, который употребляется для сплавления.

Однако, окись никкеля всегда может быть легко удалена. В самом деле, могут представиться два случая: окись или щелочная соль платинового металла будет растворима в воде или она будет нерастворима в ней. В первом случае платиновый металл перейдет в раствор, и окись никкеля, будучи совершенно нерастворимой, может быть легко отделена от него фильтрованием. Во втором случае металл останется на фильтре с окисью никкеля; тогда этот последний может быть легко отделен при помощи азотистого метода, ранее описанного одним из нас²⁾, осаждавая никкель в виде карбоната и получая платиновый металл в виде двойного щелочного нитрита, остающегося в растворе.

Вот результаты опытов, произведенных с каждым из металлов, взятых в отдельности.

1) Мы напрасно искали среди различных металлов, из которых делаются химические тигли, такой металл, на который не действовала бы перекись натрия при температуре реакции. Золото, платина, палладий, серебро, медь, железо, никкель (в виде металла в поделках) реагируют с перекисью натрия в количестве от 3 до 50% своего веса. Мы остановились на никкеле потому, что это — один из металлов, который менее всего подвергается действию (приблизительно 30%), а также потому, что его окись может быть легко удалена вследствие своей нерастворимости в воде, и что его карбонат точно также может быть удален при помощи азотистого метода.

2) Leidié. Bull. Soc. Chim. (3) 25, 9.

Осмий. Осмий нацело превращается в осмиат натрия $\text{OsO}_2(\text{NaO})_2$, который растворяется в воде с желтой окраской. Через этот раствор пропускают ток хлора при слабом нагревании и отгоняющуюся четырехокись осмия OsO_4 собирают в ледяную воду, помещенную в особого рода приемник (вроде того, который служит для приготовления четырехокси рутения).

Присутствие осмиевой кислоты доказывают образованием осмиата калия (действуя азотисто-кислым калием при нагревании или спиртом в присутствии едкого калия на холоду).

Рутений. Рутений нацело превращается перекисью натрия в рутенат натрия $\text{RuO}_3(\text{NaO})$, который в присутствии воды образует рутенат $\text{RuO}_2(\text{NaO})_2$.

Последний растворяется в воде с оранжевой окраской; раствор обрабатывается хлором как и в случае осмиата. Таким образом в приемнике собирают темную жидкость, в которой доказывают присутствие четырехокси рутения RuO_4 либо восстановлением рутения при помощи едкого калия и спирта на холоду, либо образованием коричневого треххлористого рутения Ru_2Cl_6 при действии соляной кислоты при нагревании.

Палладий. Палладий превращается в щелочный палладат, растворимый в воде, которую он окрашивает в желтый цвет. Щелочный раствор нейтрализуется соляной кислотой, затем осторожно выпаривается в присутствии хлористого калия и небольшого количества азотной кислоты. Образуется хлоропалладат калия, который можно узнать по его рубиново-красным кристаллам, нерастворимым в насыщенном растворе хлористого калия.

Иридий. Иридий превращается в соединение, которое принято называть основным иридатом $\text{IrO}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{O}$ и который растворяется в воде, окрашивая ее в синий цвет. К щелочному раствору прибавляют небольшой избыток соляной кислоты и затем выпаривают в присутствии хлористого калия с небольшим количеством азотной кислоты. Иридий узнают по черным кристаллам хлороиридата калия, нерастворимым в насыщенном растворе хлористого калия.

Платина. Платина превращается в платинат натрия, нерастворимый в воде, который остается на фильтре вместе с окисью никкеля. Осадок обрабатывается горячей концентрированной соляной кислотой: все растворяется. Фильтруют и выпарива-

нием удаляют большую часть кислоты; затем последовательно прибавляют сперва азотистокислый натрий до нейтральной реакции, затем соду; доводят до кипения и фильтруют. Углекислый никкель остается на фильтре; раствор содержит двойной нитрит платины и натрия; его выпаривают до суха после предварительной обработки избытком соляной кислоты. Сухой остаток, после растворения в воде, образует с хлористым аммонием характерный желтый осадок хлороплатината аммония.

Родий. Родий превращается отчасти в двуокись RhO_2 , растворимую в горячей конц. соляной кислоте, отчасти—в окись, которая не поддается действию соляной кислоты, точно также, как и та, которая получается при прокаливании. Осадок обрабатывают горячей конц. соляной кислотой; окись никкеля и двуокись родия при этом растворяются. Фильтруют и выпаривают для удаления большей части кислоты. К раствору прибавляют, так же как и в случае платины, азотистонатровую соль и, затем, соду; снова фильтруют и фильтрат нагревают с избытком соляной кислоты; раствор становится розовым вследствие образования двойного хлорида $Rh_2Cl_6 \cdot 6NaCl$, который не осаждается хлористым аммонием.

Мы попытались резюмировать эту работу в виде схемы, которая могла бы служить систематическим ходом качественного анализа, так как необходимость определить природу одного из этих шести металлов может представиться гораздо чаще, чем это обычно думают. В самом деле, аналитические реакции, при помощи которых обычно различают и характеризуют платиновые металлы неприменимы к аммиачным производным этих металлов. Эти аммиачные производные обладают свойствами настолько различными от свойств соединений, носящих характер настоящих солей, что является необходимым для того, чтобы установить природу металла, входящего в их состав, разрушить соединение и характеризовать металл уже после того, как он выделен. При этом придется подвергнуть его обработке только одного рода, и, таким образом, тот же самый образец может послужить для всех последующих испытаний.

Мы предполагаем применить принципы этого совершенно нового метода к обработке платиновой руды, а также и осмистого иридия. Результаты наших исследований будут в ближайшем будущем опубликованы.

<p>А. раствор окрашен.</p>	<p><i>В желтый цвет, более или менее темный.</i> Раствор перегоняют в токе хлора при нагревании.</p>	<p>Отгоняется вещество, которое дает черный осадок с $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.</p>	<p>Отгонянный раствор дает с KOH и спиртом или KNO_2 при нагревании фиолетовый осадок осмиата. Не дает коричневой окраски при нагревании с HCl.</p>	<p>Осмий.</p>
<p>Продукт, который получается после обработки перекисью натрия, обрабатывается водородом; получают раствор и осадок.</p>	<p>Ничего не отгоняется. Нейтрализуют соляной кислотой; выпаривают в присутствии HNO_3 и KCl. Нерастворимые в KCl красные кристаллы.</p>	<p>Отгонянный раствор дает черный осадок с KOH и спиртом. Коричневое окрашивание с горячей HCl.</p>	<p>Отгонянный раствор дает с KOH и спиртом. Коричневое окрашивание с горячей HCl.</p>	<p>Рутений.</p>
	<p><i>В голубой цвет.</i> Нейтрализуют соляной кислотой, выпаривают в присутствии HNO_3 и KCl. Черные кристаллы, нерастворимые в KCl.</p>			<p>Палладий.</p>
<p>В. Раствор бесцветный; его фильтруют и осадок обрабатывают соляной кислотой. Раствор фильтруют и обрабатывают NaNO_2 и Na_2CO_3. Фильтруют.</p>	<p>Фильтрат обрабатывают избытком HCl и выпаривают досуха. Остаток растворяют в воде.</p>	<p>Раствор слабо окрашен в желтый цвет. Хлористым аммонием осаждается желтый, нерастворимый в избытке NH_4Cl осадок.</p>	<p>Раствор слабо окрашен в желтый цвет. Хлористым аммонием осаждается желтый, нерастворимый в избытке NH_4Cl осадок.</p>	<p>Иридий.</p>
	<p>Раствор окрашен в красный цвет; не осаждается хлористым аммонием.</p>			<p>Родий.</p>