

Новый способ открытия иридия в присутствии других металлов платиновой группы¹.

Л. Чугаев.

Быстрое и верное открытие малых количеств Ir, особенно в присутствии больших количеств других металлов Pt группы, является задачей, для выполнения которой до последнего времени был предложен только один удовлетворительный метод. Я имею в виду реакцию Лекок де Буабодрана², основанную на обработке испытуемого материала крепкой H_2SO_4 с прибавлением небольшого количества азотно-аммонийной соли. Хотя эта реакция при точном соблюдении определенных условий весьма чувствительна и характерное синее окрашивание наблюдается еще при наличии всего 0,001 мг Ir, однако уклонение от этих условий значительно понижает ее чувствительность, не говоря уже о том, что в присутствии более значительных количеств других металлов Pt группы окрашивание более или менее маскируется.

В виду сказанного, поиски за другими чувствительными реакциями на Ir следует признать имеющими практический интерес для всех работающих по определению и анализу Pt и ее спутников.

В 1913 г. итальянские химики Малатеста и Ди-Нола³ предложили для открытия Pt реактив, представляющий раствор бензидина (1 г) в разбавленной уксусной кислоте (10 куб. см уксусной кислоты и 50 куб. см воды). По словам этих авторов, прибавление указанного реагента к раствору, содержащему соль Pt, дает осадок синего цвета, при чем реакция наблюдается еще при содержании 0,0000125 г Pt в 1 куб. см.

Эти указания по проверке в нашей лаборатории моим сотрудником В. Г. Хлопиным оказались однако неточными. Образование синего осадка на холоду не наблюдается ни для хлороплатинатов, ни для хлороплатинитов. Зато соединения 4-валентного Ir, хлороиридаты $M_2(IrCl_6)$, дают эту реакцию чрезвычайно резко. Если поэтому она дала положительные результаты в руках Малатеста и Ди-Нола с Pt, то это можно объяснить только нечистотой взятого для работы материала и содержанием Ir. Таким образом, реакция на Pt превратилась в довольно чувствительную реакцию на Ir.

Легко понять, что основная причина, обуславливающая появление этой реакции, кроется в значительной разнице между окислительными потенциалами анионов $(PtCl_6)^-$ и $(IrCl_6)^-$. Между тем как первый ион довольно упорно противостоит действию восстановителей, напр., в присутствии солей щавелевой кислоты лишь медленно и с трудом переходит в ион $(PtCl_4)^-$, отвечающий двухвалентной платине, — ион хлороиридатов несравненно легче редуцируется. На этом принципе основано, как известно, большинство способов, предложенных для отделения Pt от Ir.

¹ Известия Инст. прикладн. химии, вып. I, 69, 1922.

² С. г., 96, 1836, 1883.

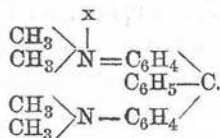
³ Chem. Soc., 104, Abst. II, 883, 1913.

В рассматриваемой реакции восстановление иона $(\text{IrCl}_6)^-$ в ион $(\text{IrCl}_6)^{2-}$, очевидно, происходит за счет органического основания бензидина $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, которое при этом окисляется с образованием сильно окрашенных соединений, вероятно относящихся к группе хинонимидных красок. Возможно, что эти соединения в свою очередь образуют комплексы с хлороиридатами.

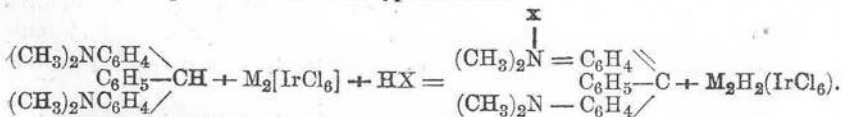
Употребление бензидина имеет тот недостаток, что образующиеся здесь краски, повидимому, представляют смеси, не имеющие определенного состава, и кроме того не извлекаются из водной жидкости органическими растворителями. Это делает невозможным использовать рассматриваемую реакцию для количественного определения Ir колориметрическим путем в присутствии других платиновых металлов. Исходя из этих соображений, я решил испробовать, нельзя ли применить для аналитической цели лейкобазы некоторых красок, окисление которых представляет реакцию вполне определенного характера и ведет к образованию продуктов, которые нередко удается извлечь из водного раствора подходящими растворителями. Разумеется, для этой цели совершенно непригодны такие лейкооснования, которые подвергаются окислению в краску уже при действии O_2 воздуха (напр., метиленовой синьки). Приходится обратиться к более устойчивым и более трудно окисляемым соединениям. Таковых особенно много среди производных трифенилметана.

Я остановился на лейкоосновании малахитовой зелени:

$(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 \setminus$
 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}$, при окислении которого в кислой среде, как известно,
 $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4 /$
 образуются краски состава:



Реакция протекает согласно уравнению:



Мои предположения вполне оправдались на опыте, так как оказалось, что в лейкобазе малахитовой зелени мы имеем превосходный и необыкновенно чувствительный реагент на 4-валентный Ir, взятый в форме иона $(\text{IrCl}_6)^-$, при чем этой реакции не препятствуют другие металлы платиновой группы (особенно Pt, Rh, Os), и кроме того вполне возможно применить ее для количественного определения.

Практически оказалось наиболее целесообразным поступать следующим образом.

К испытуемому раствору (8—10 куб. см) прибавляют несколько капель слабого (напр. 1%) раствора лейкосоединения в концентрированной уксусной кислоте. При этом, если раствор содержит не слишком малое

количество иона $(\text{IrCl}_6)^-$ и не слишком много посторонних окрашенных примесей, сразу видно появление сине-зеленого окрашивания, свойственного малахитовой зелени. Во всяком случае рекомендуется прибавить 1—2 куб. см хлороформа, в который, после встряхивания, краска переходит практически целиком. Чувствительность этой реакции весьма велика. Она позволяет еще открыть 1 ч. Ir в 6.000.000 ч. воды. Реакция маскируется присутствием свободного хлора, галондных соединений 3-валентного Au, а также хлоропалладатов $\text{M}_2(\text{PdCl}_6)$; но от всех этих примесей, как известно, легко избавиться.

Реакции не мешает присутствие хлороплатинатов $\text{M}_2(\text{PtCl}_6)$, хлорородиатов $\text{M}_3(\text{RhCl}_6)$ (а также и других растворимых солей Rh), соединений 2-валентного Pd, а также хлороосмиатов $\text{M}_2(\text{OsCl}_6)$ и других соединений 4-валентного осмия.

1 часть Ir может быть легко открыта этим путем в присутствии 3000 ч. Pt, если содержание последней в растворе (в виде хлороплатинатов) составляет около 0,05%.

Сравнивая интенсивность окраски хлороформовых вытяжек из испытуемых растворов с интенсивностью окраски соответствующих растворов—эталонов, можно пользоваться описанной реакцией для колориметрического определения Ir. Подробности, сюда относящиеся, будут опубликованы в отдельной статье.

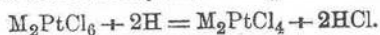
Новый способ получения хлороплатинитов¹.

Л. А. Чугаев.

Хлороплатиниты, т. е. соли комплексной кислоты H_2PtCl_4 , отвечающие 2-валентной Pt, представляют едва ли наиболее употребительные соединения этого металла при работах с комплексными соединениями этого последнего. Хлороплатинит калия K_2PtCl_4 сверх того нашел себе практическое применение в фотографии для приготовления виражных ванн.

В виду этого, выработка возможно простого и удобного метода для получения хлороплатинитов, как представляющих известный практический интерес, была включена в цикл работ, намеченных к осуществлению в Платиновом отделе Российского инст. прикладной химии.

До сих пор хлороплатиниты почти исключительно получались посредством восстановления соответствующих хлороплатинатов по общей схеме:



В качестве восстановителей были предложены различные вещества, как-то: сероводород², полухлористая медь³—одна или в присутствии Zn пыли⁴,—

¹ Изв. Инст. прикладной химии, вып. 1, 94, 1922.

² Böttger. J. pr. Ch. (1) 91, 251, 1864,

³ I. Thomsen. J. pr. Ch., 15, 295, 1877.

⁴ Gröger. Z. angew. Ch., 1897.