

## VI. НОВЫЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ И ПЛАТИНЫ

Б. Г. КАРПОВ И А. Н. ФЕДОРОВА

За последнее время как со стороны химиков, занимающихся изготовлением платины и ее сплавов, так и со стороны минералогов, заинтересованных в возможно полном и точном анализе минералов, заключающих элементы платиновой группы, назрели требования возможно точного отделения иридия и родия от платины, особенно в тех случаях, когда подмеси первых двух элементов по сравнению с платиной составляют очень малые величины, выражающиеся в сотых и десятых долях процента.

Опыт показал, что одним из „нежных восстановителей“, выделяющих платину в виде металла из ее хлористой соли и хлороплатинатов, является каломель, быстро реагирующий с солями платины при нагревании около 90—95°. Соль иридия в этих условиях восстанавливается только до трехвалентного состояния. Суспензия каломели, взбалтываемая в нагретом растворе смеси солей платины и иридия, благодаря огромной поверхности реагирования, чрезвычайно быстро реагирует с раствором платины. Обычно выделение 10 г платины заканчивается в продолжение часа. Сколько нам известно это наиболее быстрый метод выделения для платины. Практическое выполнение метода выработано нами в следующем виде. Раствор смеси хлоридов помещается в объемистый (около литра) штоттовский стакан, так, что содержание платины в растворе 1—2%. Чем равновесие значительнее, тем меньше адсорбция иридия выделяющейся платиной и тем точнее отделение малых количеств иридия. Так при разделении, указанном выше, адсорбция иридия настолько незначительна, что ею можно пренебречь даже при весьма точных разделениях. Для получения физически чистой платины, осаждение должно быть повторено.

В стакан, установленный на сетке треножника, вводится каломель в количестве несколько превышающем теоретически необходимое количество его для отнятия всего хлора от платины, затем в стакан вводится стеклянная мешалка и термометр, жидкость нагревается до 90—95° и мешалка пускается в ход. Обычно нагревание продолжалось часа два, хотя уже через полчаса окраска раствора становится едва заметной.

Фильтрат от металлической платины после тщательного промывания, сгущается в значительной мере, после чего в стакан вводится хлористый аммоний и небольшое количество крепкой азотной кислоты. Стакан, покрытый стеклом, ставится на сетку и жидкость подвергается очень продолжительному кипячению, при чем жидкость сгущается до объема в 50—100 куб. см, точнее до выделения кристаллов хлористого аммония.

При этом жидкость сначала окрашивается в буроватокрасный цвет, а по мере сгущения начинают выделяться черные кристаллики хлоридата аммония, жидкость же по мере выделения иридия постепенно

обесцвечивается. По мере образования осадка хлороиридата аммония приходится добавлять маленькими порциями то азотную кислоту, то хлористый аммоний до тех пор, пока жидкость над кристаллами станет бесцветной. Осадочек хлороиридата аммония по большей части содержит еще минимальное количество платины. Отфильтровав и промыв хлороиридат раствором хлористого аммония, следует с фильтратом проделать еще поверочный опыт на полноту осаждения иридия, для чего его снова прокипятить с азотной кислотой, добавив, если нужно, хлористого аммония. Если уже больше не образуется при этом кристалликов хлороиридата, то отмытый хлороиридат, растворенный в минимальном количестве горячей воды, подвергается вторичной обработке кипячением с каломелем. При этом иридий, обычно, вполне счищается от маленьких количеств платины недоосевшей при первом осаждении. Осадок платины с избытком каломеля отфильтровывается от раствора хлороиридата аммония и сулемы, выпаривается, прокаливается в струе водорода и взвешивается. Для поверочного опыта на полноту отделения платины, осадок иридия нагревается с разбавленной (1:3) царской водкой. Отсутствие окрашивания царской водки служит признаком чистоты отделения. Если появляется окрашивание, то обработку слабой царской водкой надо повторить до полного удаления следов платины. Обычно же этот иридий уже вполне свободен от платины. Так как не всегда у нас под руками был безукоризненно чистый каломель, то в остатке иридия мы находили следы железа, которое удалялось нагреванием с соляной кислотой (1:1).

Выделение платины каломелем тем полнее при прочих равных условиях, чем лучше удалены следы азотной и азотистой кислоты при первоначальной обработке платины для ее перевода в раствор. Здесь особенно важно повторное выпаривание раствора хлорной платины, поочередно с соляной кислотой и водой, до возможно полного разрушения азотистых солей.

В з я т о		Н а й д е н о
Платина в г	Иридий в г	Иридий в г
4.9321	0.0044	0.0043
4.3638	0.0044	0.0047
4.0387	0.0005	0.0006
4.1428	0.0011	0.0011
4.1492	0.0017	0.0016
9.9796	0.0026	0.0025
9.9329	0.0009	0.0008
8.9984	0.0026	0.0025
9.2949	0.0043	0.0045
8.8789	0.0069	0.0072
9.9789	0.0034	0.0033
10.0417	0.0069	0.0069
0.1000	0.0376	найдено платины — 0.0996

В серии опытов, приведенных выше, мы задавались целью точно определить малые количества примеси иридия к платине, а потому не взвешивали самую платину после ее отделения или взвешивали ее лишь приблизительно, чтобы убедиться в том, что не произошло во время операций значительных потерь ее.

(Поступило в Редакцию 9 апреля 1931)

## VII. АНАЛИЗ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РОДИЯ

В. Г. КАРПОВ

Этот отдел анализа представляет наибольшие затруднения, вследствие свойств родия, так сказать промежуточных между свойствами иридия и платины. Так прокаленный металл после сплавления с серебром, хотя трудно, но все же отчасти растворим в кислотах, тогда как иридий в этих условиях можно считать вполне кислотоупорным. Но растворимость родия после хлорирования его в смеси с поваренной солью весьма не полная. Для перевода его в раствор требуется многократное повторение операции хлорирования с последующим выщелачиванием слабой соляной кислотой. Переведение в раствор родия при помощи окисления его перекисями (натрия или бария) и последующей обработкой крепкой соляной кислотой или царской водкой, также дает результаты лишь частичные.

Наиболее удобной комбинацией для опробования родия на примеси, является в настоящее время следующая. Металл плавят при высокой температуре (1000—1200°) с 10-кратным количеством чистого серебра в продолжение 2 часов. Сплав растворяют сначала азотной кислотой (1:3), а остаток нерастворяющийся в азотной кислоте, обрабатывают слабой царской водкой при подогревании на водяной бане. Фильтраты смешивают и выпаривают в объемистой фарфоровой чашке почти досуха. Осадок хлористого серебра отфильтровывается и фильтрат выпаривается еще раз для окончательного удаления серебра. В фильтрате от хлористого серебра, вместе с некоторым количеством перешедшего в раствор родия, находится примесь платины и палладия. Для уверенности в полноте извлечения палладия и платины сплавление с серебром и прочее следует повторить. Из раствора, содержащего родий, платину и палладий, последний может быть выделен или в виде цианистого, или в виде глиоксимиана, а платина в виде хлороплатината.

Остаток родия плавят с висмутом или свинцом, как описано в анализе иридия. Нерастворимый в азотной кислоте иридий промывают смесью плавиковой и соляной кислот, восстанавливают и взвешивают.

(Поступило в Редакцию 9 апреля 1931 г.)