

Ф. Бимиш

*Аналитическая
химия
благородных
металлов*

часть 1





ИЗДАТЕЛЬСТВО
«МИР»

THE
ANALYTICAL CHEMISTRY
OF
THE NOBLE METALS

by
F. E. BEAMISH

PERGAMON PRESS
Oxford. London. Edinburgh. New York
Toronto. Paris. Frankfurt
1966

Ф. Бимми

Аналитическая
химия
благородных
металлов

Часть 1

Перевод с английского

канд. хим. наук

Н. А. ЕЗЕРСКОЙ,

канд. хим. наук

Н. В. ПРОКОФЬЕВОЙ

канд. хим. наук

Н. В. ФЕДОРЕНКО

Под редакцией

канд. хим. наук

С. И. ГИНЗБУРГ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1969

350388

5619

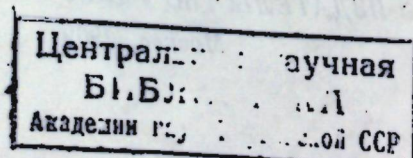
Монография, полно обобщающая опыт по анализу платиновых металлов и золота. В связи с открытием новых месторождений и расширением областей применения благородных металлов значительно возросла необходимость в более глубоком и детальном изучении этих элементов. Данная монография особенно ценна тем, что в ней представлены все химические и почти все главнейшие современные физикохимические методы анализа. Книга снабжена рисунками и схемами установок и приборов, применяемых в технике анализа благородных металлов.

Книга представляет собой классическое пособие для химиков-аналитиков — работников научно-исследовательских институтов и заводских лабораторий, в том числе металлургической промышленности и геологической службы.

В русском издании книга выходит в двух частях.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-5
96-69



350388

ПРЕДИСЛОВИЕ

Известный канадский химик-аналитик Ф. Бимиш написал весьма ценную и исчерпывающую монографию по аналитической химии благородных металлов, перевод которой и рекомендуется вниманию советских специалистов. До последних лет в мировой литературе по аналитической химии не было специальных руководств, посвященных анализу платиновых металлов и золота. Только в 1965 г. в Советском Союзе вышла первая книга по этому вопросу* и вслед за ней монография Бимиша, в которой автор дает полный обзор литературы, опубликованной в основном до 1963 г., и обобщает многолетний опыт работы своей лаборатории, позволивший ему дать сравнительную оценку многочисленным апробированным аналитическим методам.

Книга охватывает почти все области анализа платиновых металлов. Наряду с современными физическими и физикохимическими методами (спектральными, спектрофотометрическими, гетерометрическими, ионообменными, экстракционными и др.) в ней нашли отражение и такие давно известные методы, как пробирный анализ, широко используемый, однако, и в настоящее время. Терминология, укоренившаяся в пробирном анализе, сохранена при переводе. Особенно следует отметить значение глав, посвященных методам анализа природных материалов.

Анализ платиновых металлов относится к сложнейшим разделам аналитической химии, и до последнего времени он оставался обособленной областью, в которой определяющую роль играли эмпирические приемы и ювелирная работа химиков, овладевших искусством определения этих элементов в сложных объектах. Данное обстоятельство нашло отражение и в этой книге, содержащей громадный материал, насыщенный тонкими экспериментальными наблюдениями автора, значение которых для аналитической практики трудно переоценить.

* Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А., Ивоинна О. М., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Федорова А. Н., Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, изд-во «Наука», М., 1965.

В книге не представлены полярографические и амперометрические методы, развивающиеся и используемые в последние годы, особенно в Советском Союзе, а также радиоактивные методы, применение которых для анализа реальных объектов пока еще очень ограничено.

Автор возлагает большие надежды на современные методы анализа, такие, как ионообменные и хроматографические, считая, что в сочетании с классическими методами они позволят решить сложнейшие задачи по определению платиновых металлов в природных материалах. Однако нужно отметить, что развитие анализа благородных металлов определяется не столько внедрением в него современных методов из других областей аналитической химии, сколько более глубоким изучением той части координационной химии платиновых металлов, которая связана с термодинамикой и кинетикой комплексобразования в растворах. Изучение ионных форм в растворах, равновесий гидролиза, комплексобразования с различными лигандами, равновесий окислительно-восстановительных реакций играет основную роль при разработке новых методов анализа. Эти области координационной химии благородных металлов недостаточно изучены и развиваются медленно, однако уже сейчас некоторые особенности аналитических реакций, не ускользнувшие от наблюдательного взгляда автора книги, находят свое теоретическое объяснение, что позволяет осмыслить многие процессы и сознательно подойти к управлению ими. К сожалению, Бимиш главное внимание уделяет чисто аналитическим процедурным вопросам и мало затрагивает теоретические основы рассматриваемых реакций. Иногда в книге некритически приводятся ошибочные объяснения химизма реакций, предложенные авторами цитируемых работ, и в некоторых случаях наблюдается субъективный подход автора к оценке того или иного аналитического метода. В таких случаях мы сочли необходимым дать соответствующие примечания.

Несмотря на отмеченные недостатки, капитальный труд Бимиша чрезвычайно полезен научным работникам научно-исследовательских институтов и химикам-аналитикам заводских лабораторий, работающим в области анализа благородных металлов.

Для облегчения пользования приведенными в книге методиками в приложении даны таблицы свойств некоторых промышленных ионитов и бумаги для хроматографии.

С. Гинзбург

ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРА

Сравнительно недавно, 20—30 лет назад, было известно мало точных количественных методов определения семи благородных металлов. Хотя методы разделения этих металлов часто и были достаточно остроумны, лишь немногие из них позволяли достичь полного аналитического разделения. Исключение составляло отделение осмия при окислении его азотной кислотой до летучей четырехокиси, известное еще со времени открытия элемента. Два десятилетия позднее, сразу же после открытия рутения, была обнаружена летучесть четырехокиси этого металла. Благодаря летучести осмия и рутения легко отделялись от остальных благородных и сопутствующих неблагородных металлов. Хороших аналитических методов разделения остальных четырех платиновых металлов нет, но, очевидно, некоторые из наиболее широко применяемых методов основаны на результатах исследований прошлого столетия. Конечно, полностью проверить такие давние публикации невозможно, однако нужно признать, что мы многим обязаны химикам того времени. Например, наиболее употребительный метод выделения платины — гидролитическое отделение ее от родия, палладия и иридия — был предложен очень давно, и Национальным бюро стандартов в Вашингтоне на его основе был разработан современный метод, позволяющий легко отделить четырехвалентную платину. Точно также превосходный метод отделения неблагородных металлов от платиновых при помощи нитрита натрия, предложенный Бюро стандартов, основан на ранее установленной устойчивости к гидролизу комплексных нитритов платиновых металлов.

История развития аналитической химии платиновых металлов несколько необычна. Как правило, возрастание экономической ценности металла служит стимулом для развития методов его отделения и определения. Характерный пример этого — уран. Однако несмотря на возрастающую ценность платиновых металлов, существенных успехов в развитии аналитической химии этих металлов не наблюдается. Такое положение иногда объясняют сложной химией платиновых металлов. Но это лишь одна из причин, и ее, как нам кажется, можно преодолеть.

Даже поверхностное знакомство с развитием платиновой промышленности показывает, что она, несомненно, быстро концентрируется в немногих конкурирующих между собой центрах. В начале своей деятельности мы столкнулись с этим неприятным фактом. Наблюдающееся за последнее время быстрое накопление аналитических методов показывает, что время, когда результаты исследований тщательно засекречивались, было периодом застоя в развитии методов разделения и определения платиновых металлов. Теперь можно сказать, что такое положение не способствовало прогрессу в аналитической химии. Вероятно, признанием этого факта объясняется сравнительно свободный и обильный поток аналитической информации по крайней мере из нескольких промышленных центров. Во всяком случае за последние 20 лет быстро развились некоторые эффективные аналитические методы разделения и определения платиновых металлов.

Что касается методов выделения платиновых металлов, то классический пробирный анализ со свинцом в качестве коллектора остается наилучшим. Накоплено много данных, объясняющих границы его применения и свойственные ему недостатки. По нашему мнению, несмотря на эти недостатки, классический пробирный анализ в его металлургическом аспекте обеспечивает с достаточной надежностью извлечение и определение содержания важнейших платиновых металлов в промышленных материалах. Постепенно развиваются новые приемы в пробирном анализе и новые «мокрые» методы отделения платиновых металлов. В настоящее время их можно рассматривать лишь как вспомогательные методы, подтверждающие результаты, полученные при классическом коллектировании свинцом. Однако развивающийся в последнее время метод ионообменного отделения приобретает все большее научное и практическое значение. Вполне вероятно, что этот метод сможет в какой-то мере заменить пробирный анализ и другие известные методы отделения благородных металлов от неблагородных.

Замысел книги был очень смелым, но ограниченные возможности не позволили охватить то количество информации по аналитической химии платиновых металлов в обширной химической литературе, которое накопилось за полтора столетия.

Аналитические методы, включенные в эту книгу, выбраны в некоторой степени на основании собственного опыта автора. И если, по нашему мнению, какой-либо метод вызывает возражения, то дополнительная проверка может способствовать его реабилитации; мы надеемся, что большая часть приведенных методик будет применима в соответствующих условиях.

Иногда затруднительно выбрать плодотворную и актуальную область исследований. В то же время можно без преувеличения утверждать, что ни один из разделов аналитической химии так не перспективен для исследований, как теоретических, так и практических, как химия и анализ платиновых металлов. Как ни странно, химики-аналитики пренебрегают знакомством с процессами металлургического извлечения платиновых металлов. Между тем их аналитические методы, безусловно, могли бы улучшить применяемые в технологии методы извлечения и очистки металлов. То же самое можно сказать и об улучшении технологических операций, основанных на экстракции.

При изложении материала мы стремились избежать многократных повторений. Так, глава, посвященная разделению, содержит минимальное число методов определения, и после описания методики выделения металла читатель отсылается к соответствующему разделу. Методы определения — гравиметрические, титриметрические, спектрофотометрические и спектральные — рассматриваются в отдельных главах. Тем не менее некоторая повторяемость материала была неизбежна, в частности, когда методики выделения и определения тесно связаны между собой.

Автор достаточно хорошо отдает себе отчет в возможности ошибок при рекомендации тех или иных методов, а также ошибок, связанных с неверной интерпретацией данных. Если читатель заметит их, то автор надеется, что он сделает свои замечания и они помогут устранить ошибки в последующих изданиях.

Самым трудным при написании этой книги оказался раздел, посвященный выражению признательности лицам, помогавшим при подготовке книги. Мне стало ясно, что желание указать всех, в лучшем случае, может быть выполнено лишь частично. Естественно, что изложение некоторых широко применяемых аналитических методов оказалось возможным лишь благодаря труду многочисленных исследователей из многих лабораторий. В связи с этим мне приятно поблагодарить за предоставление публикуемых материалов не только соответствующие журналы, но и любезно согласившихся на это авторов. Вклад, внесенный нашей собственной лабораторией — результаты более тридцатилетних исследований. Моя роль во все это время ограничивалась главным образом в создании благоприятной рабочей атмосферы и личной помощи в периоды неизбежных неудач. Сотрудники платили мне за это максимальным старанием, постоянной верностью и дружбой. Продуктивность работы исследователей была различной, но каждый трудился в меру своих возможностей. Эта книга — результат их труда.

За время написания книги я почувствовал себя должником перед многими коллегами, сотрудниками и учреждениями. Очень часто мои коллеги, работающие в той же области или в других областях науки, любезно отвечали на мои вопросы и дискутировали со мной. К сожалению, источники этой бесценной помощи в большинстве случаев утеряны.

Что касается учреждений, то их помощь была необходима для обеспечения выполнения программы исследований.

Автор получил от никелевой компании Фальконбриджа в Торихилле, Онтарио, не только необходимое оборудование и деньги, но и активную помощь в обсуждении многих сторон исследования. В частности гл. 6 подготовил Клайд Льюис, руководитель лаборатории Фальконбриджа. В финансирование исследований по платиновым металлам внес значительный вклад Национальный исследовательский совет в Оттаве.

Ф. Билиш

ГЛАВА I

ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ, КИСЛОРОДА И ХЛОРА НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

ДЕЙСТВИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Несмотря на то что платиновые металлы и золото относятся к «благородным металлам», некоторые из них, подобно неблагородным металлам, легко растворяются. Способность металла к растворению зависит от таких факторов, как тонкость измельчения, компактность, присутствие примесей, способ получения металла, а иногда и от методики его растворения.

Платиновый металл в обычных условиях устойчив к действию минеральной кислоты, однако в присутствии некоторых примесей он может растворяться в ней. Это следует учитывать при обработке кислотами осажденных металлов. Например, при обработке платины азотной кислотой для отделения ее от меди некоторое количество платины вместе с медью может перейти в кислотную вытяжку. Было установлено, что смесь платины со ртутью легко растворяется в азотной кислоте [1], причем степень растворения платины зависит от относительных количеств ртути. Автор нашел, что каждый из шести платиновых металлов, сплавленный при 1427° с относительно большими количествами меди и никеля, количественно растворяется в соляной кислоте, к которой добавлено немного азотной кислоты. Следует указать, что поведение платиновых металлов, сколлектированных в свиновый королек, в минеральных кислотах не всегда соответствует поведению в этих кислотах чистых металлов. Например, платина и родий в корольках заметно растворяются в азотной кислоте, что можно отчасти объяснить присутствием примесей неблагородных металлов, следы которых неизбежно попадают в королек.

Растворимость в кислотах сплавов платиновых металлов с неблагородными металлами можно объяснить высокой степенью дисперсности платинового металла после растворения неблагородного; кроме того, высокотемпературная обработка может привести к образованию менее устойчивых интерметаллических соединений. О природе таких интерметаллических соединений известно очень мало, поэтому нельзя исключить возможности электролитического действия кислот только исходя из известных значений потенциалов, определяющих инертность металлов по отношению к кислотам.

Хотя действие минеральных кислот на платиновые металлы малопонятно, к нему можно применять общие принципы с достаточной уверенностью в практическом успехе. Вполне возможно, что каждый из платиновых металлов в тонко измельченном состоянии частично растворяется (особенно в присутствии воздуха) даже в одной минеральной кислоте и в большей степени — в смеси кислот, например в царской водке.

Хорошо известно, что большинство платиновых металлов поддаются действию кислот, насыщенных кислородом [2]. Действительно, небольшие количества платины можно полностью растворить при нагревании в запаянной трубке, содержащей кислород. Сообщалось, что такое растворение происходит на свету, а в отсутствие света значительно замедляется [3]. Высказано предположение, что платиновый металл или свет определенной длины волны способны катализировать окисление соляной кислоты, приводящее к образованию активных соединений хлора, растворяющих металл. Один из наиболее эффективных способов растворения платиновых металлов или их соединений состоит в нагревании их со смесью соляной кислоты и хлората в запаянной трубке. Концентрированная соляная кислота в присутствии перекиси водорода растворяет золото и платину [4].

Причины растворения платиновых металлов в серной кислоте объяснены еще более неудовлетворительно, хотя при получении серной кислоты некоторыми из старых методов наблюдались значительные потери платины [5]. По мнению многих исследователей, «чистая серная кислота» даже при высокой температуре не оказывает заметного действия на платиновые покрытия [6], а загрязненная кислота их немного растворяет вследствие присутствия в ней активных примесей. Иногда ее растворяющее действие приписывалось окислам азота [6, 7]. Напротив, другие авторы [8] полагали, что окислы азота предохраняют металлы от действия серной кислоты. Были приведены доказательства, подтверждающие, что растворяющее действие кислоты зависит от содержания в ней кислорода [9] или избытка двуокиси серы. Участие кислорода в растворении металлов обсуждал Делепин [10—12]. В последней работе он предположил, что при действии на платину горячей концентрированной серной кислоты образуются $Pt(OH)(HSO_4)_2$, двуокись серы и вода. Следовательно, в реакции участвует кислород (в процессе образования двуокиси серы).

Как и в случае других металлов и соединений, способ получения платиновых металлов оказывает влияние на их устойчивость к различным растворителям. Например, высокотемпературная обработка может способствовать увеличению устойчи-

вости к действию кислот. Известно, что некоторые соли палладия, выделенные из растворов выпариванием и затем подвергнутые прокаливанию, не растворяются даже в царской водке. Продажная платиновая проволока может не растворяться в царской водке. Напротив, платина, нагретая до очень высокой температуры в присутствии воздуха или кислорода, становится более реакционноспособной (см. стр. 15 и 41).

Рутений и осмий

Рутений выпускают как в форме сплава, так и в виде порошка. Чистый рутениевый порошок или губка лишь незначительно подвержены действию горячих минеральных кислот или их смесей. Однако при нагревании со смесью соляной кислоты с хлоратом натрия или с азотной кислотой в запаянном сосуде рутений количественно растворяется. Соляная кислота, содержащая кислород, при определенных условиях растворяет тонко измельченный металл, однако растворение протекает не количественно.

Существует мнение, что тонко измельченный осмий может растворяться в концентрированной серной кислоте, царской водке и особенно в дымящей азотной кислоте [13]. Однако эти утверждения, а также указания в более старых работах на реакцию осмия с соляной кислотой, содержащей кислород, горячей серной кислотой, царской водкой и концентрированной азотной кислотой следует принимать не как доказательства количественного растворения металла, а скорее как предостережение против обработки тонко измельченного осмия этими окислителями при его количественном определении. При работе с любым платиновым металлом не следует пренебрегать влиянием неизвестных примесей; иногда растворимость металла объясняется как раз наличием таких примесей.

Родий и иридий

Металлический родий в компактном состоянии и в виде порошка в обычных условиях анализа не растворяется в царской водке и в отдельных минеральных кислотах, за исключением концентрированной серной кислоты. Серная кислота, особенно горячая, легко растворяет порошкообразный родий, образуя желтый раствор, из которого нельзя полностью осадить родий в виде сульфида. Однако родий не всегда можно растворить таким способом. Металлический родий, выделенный при пробирной плавке, не реагирует с кислотами, и для перевода его в раствор необходимо сплавление с соответствующими смесями.

Считают, что чистый компактный родий обычно не растворяется ни в одной из кислот. Однако известно, что родиевая чернь растворима в царской водке и соляной кислоте, насыщенной воздухом. Тем не менее для количественного растворения металлического родия в любой форме эти реагенты рекомендовать нельзя. В литературе приведено мало данных о влиянии примесей на растворимость родия, но имеются указания, что утверждение об инертности родия по отношению к той или иной кислоте нужно принимать с осторожностью.

Губчатый иридий очень устойчив к действию минеральных кислот и их смесей как на холоду, так и при нагревании. Как и другие платиновые металлы, при повышенном давлении иридий реагирует с соляной кислотой, содержащей воздух; однако для аналитических целей такой метод растворения иридия непригоден.

Качественные данные о растворимости металла нельзя использовать для его количественного растворения. Так, например, иридий в малых количествах при очень тонком измельчении реагирует с царской водкой, но количественно в ней не растворяется. Царскую водку поэтому применяют при обработке пробирных королек для количественного отделения иридия от других платиновых металлов [14]. Действительно, в этих условиях иридий не реагирует в заметной степени с царской водкой любой концентрации.

Палладий и платина

Металлический палладий легко растворяется в азотной и серной кислотах и особенно в царской водке. В форме компактного металла палладий даже в жестких условиях не реагирует с соляной кислотой, не содержащей окислителей; однако свежесозаженный палладий можно количественно растворить в соляной кислоте. При выпаривании растворов солей палладия и прокаливании остатка могут получиться такие соединения, которые с трудом растворяются даже в царской водке. Селеновая кислота растворяет тонко измельченный палладий, особенно при повышенных температурах [15].

Платина в виде губки легко растворяется в царской водке, оптимальное соотношение кислот в которой проверялось несколькими авторами [16]. Существуют различные мнения относительно действия на платиновые изделия горячей азотной кислоты, однако большинство исследователей считает, что на чистую платину азотная кислота почти не влияет [17]. Компактная платина в виде проволоки и т. п. иногда с трудом растворяется в царской водке; поэтому для количественного растворения боль-

ших количеств такой платины простой обработки кислотами недостаточно. Порошкообразная платина реагирует с соляной кислотой, содержащей кислород, но для количественного растворения платины соляная кислота неприменима. Для растворения всех видов платины эффективно нагревание ее в запаянной трубке со смесью хлората и соляной кислоты. Отношение платины к серной кислоте обсуждалось различными авторами [5—12, 18]. Можно сказать, что тонко измельченная платина с точки зрения аналитика заметно растворяется в горячей концентрированной серной кислоте, однако предсказать размер потерь платины при этом нельзя.

Таким образом, для растворения осажденных платиновых металлов пригодны: царская водка для платины и золота; царская водка или горячие минеральные кислоты для палладия; горячая концентрированная серная кислота для родия; иридий, рутений и осмий не растворяются ни в одной из кислот.

Обычно химик-аналитик должен избегать применения серной кислоты для растворения платиновых металлов, так как при этом образуются устойчивые комплексные сульфаты, затрудняющие последующие аналитические операции; поэтому перед определением часто необходим перевод в хлориды. Например, осаждение родия сероводородом и гидролитическое отделение солей платины(IV) затруднены в растворах, полученных путем обработки металлов серной кислотой при нагревании.

ДЕЙСТВИЕ ЩЕЛОЧЕЙ

Рутений

Металлический рутений, его окислы и нерастворимые соли легко сплавляются с окислительными смесями, состоящими из нитрата калия и таких соединений щелочных металлов, как, например, перекиси и щелочи. Ранее полагали [19], что при сплавлении с перекисью натрия при слабо красном калении образуется перрутенат, однако недавно было установлено, что при щелочном сплавлении образуются рутенаты [20]. Полученный сплав легко растворяется в водных растворах минеральных кислот. Из щелочных растворов сплавов рутений можно количественно осадить. Однако, поскольку в растворе всегда имеются примеси, рутений желательно отогнать или экстрагировать в виде четырехоксида. Сплавление с гипохлоритом натрия приводит к растворению металла и образованию летучего оксида. Это свойство используют для количественного отделения рутения [21] (методика 3). Метод основан на образовании гипохлорита

in situ при хлорировании смеси металла с раствором едкого натра. Описанным способом можно растворить и отогнать около 500 мг рутения; максимальные количества рутения, которые можно растворить этим способом, не указаны. Рутений, входящий в состав природных и синтетических сплавов, таких, как нерастворимый остаток после кислотной обработки серебряного королька, при помощи гипохлорита растворить не удается.

Осмий

В щелочных растворах, в которых в присутствии хлора образуется гипохлорит, осмий превращается в четырехокись. При сплавлении осмия со щелочами и окислителями получают осматы. Недавно Ватанабэ [20] установил, что при сплавлении со щелочью осмий превращается в окись осмия(VIII), которая, растворяясь в сплаве, дает $[\text{OsO}_4(\text{OH}_2)]^{2-}$.

Родий

Недавно Люкс, Ренауэр и Бетц [22] нашли, что сплавление металлического родия с едким натром приводит к образованию коричневой окисной пленки и незначительному растворению металла в щелочном расплаве. Оказалось, что металлический родий легче сплавляется с едким кали, чем с едким натром. Сплавы, содержащие 70% платины и 30% родия, труднее сплавляются с едким кали, чем чистая платина. Металлический родий можно сплавить со смесью щелочи и нитрата калия или перекиси натрия, однако состав образующихся при этом продуктов мало изучен. Обычно полагают, что сплав состоит из нерастворимых в воде окислов; сплав легко растворим в кислотах. Металлический родий можно, кроме того, сплавить с гидросульфатами щелочных металлов. Это свойство часто используют для отделения родия от иридия, однако для количественного разделения металлов этот метод неприемлем. Следует указать, что для растворения родия, входящего в состав «нерастворимого остатка» после кислотной обработки серебряного королька, такое сплавление не эффективно.

Иридий

Губчатый иридий легко переходит в раствор при щелочно-окислительной плавке с такими реагентами, как перекись натрия или смесь щелочи с нитратом калия. Образующееся при этом соединение, по-видимому, иридат. Водные или кислые растворы сплавов обладают важной при анализе особенностью: при фильтровании соли иридия адсорбируются бумажным филь-

тром, с которого их трудно удалить. Металлический иридий гораздо легче, чем родий, сплавляется с едким натром при 410°. С едким кали сплавление происходит сравнительно быстро. Образующиеся при сплавлении с обеими щелочами окислы легко растворимы в царской водке [22].

Палладий

Губчатый палладий при сплавлении с перекисью натрия образует растворимую соль, которую считают палладитом или палладатом натрия. Палладий переводится в раствор сплавлением со смесью едкого кали и нитрата калия с большим трудом, чем иридий, родий, осмий и рутений.

Металлический палладий легко сплавляется с едким натром или кали, причем с последним сплавление происходит довольно быстро; в обоих случаях образуются черные пористые осадки [22]. Подобно родию, палладий немного растворяется при сплавлении с гидросульфатом калия.

Золото

Растворение золота путем сплавления со щелочами изучали Люкс и др. [22]. При сплавлении золота с безводным едким натром образуется трудно растворимый продукт окисления, а при сплавлении с едким кали образуется растворимый аурат. Количество золота, прореагировавшего со щелочью, зависит от температуры, давления кислорода и упругости паров воды.

Платина

Исследование реакций платины со щелочами и окислительными смесями имеет особое значение вследствие широкого применения лабораторной посуды из платины. Как аналитический метод растворения платины щелочное сплавление неприменимо; однако важно знать образующиеся при этом продукты, поскольку таким способом растворяют сплавы платины с менее растворимыми платиновыми металлами. Вероятно, в сплаве содержатся нерастворимые в воде окислы и кислородсодержащие соли платины.

Люкс и др. [22] установили, что сплавление с едким кали в платиновом тигле приводит к коррозии тигля, хотя металл остается блестящим, а сплав прозрачным. При взвешивании тигля были обнаружены заметные потери платины.

Сообщалось [23], что при сплавлении платины, палладия, родия или иридия с карбонатами щелочных металлов при

600—1000° в токе кислорода образуются комплексы металлов, отвечающие формулам (щелочной металл)⁺ — MO_2 и $-\text{MO}_3$. Позднее было установлено [24], что при нагревании на воздухе смесей карбонатов щелочноземельных металлов с платиной, рутением, родием или иридием образуются кислородсодержащие соли, например, Sr_4PtO_6 и $\text{Sr}_3\text{Pt}_2\text{O}_7$. Сплавление производят при доступе воздуха при 1000—1500°. Предварительно смесь порошкообразной платины с карбонатами растирают в агатовой ступке (200 меш).

Низкотемпературное спекание с карбонатом натрия успешно применяли для растворения концентратов платиновых металлов, полученных при электролизе. В работе [25] концентрат после восстановления водородом для удаления серы тщательно смешивали с карбонатом натрия и нагревали до 700°. Полученный плотный спек не рассыпался при извлечении из тигля. Спекание больших навесок концентратов можно проводить в фарфоровых тиглях; при этом вносится очень немного загрязнений. Спек легко растворяется в разбавленных кислотах, после чего остается лишь 2—3% нерастворимого остатка, содержащего кремнекислоту, немного загрязненную платиновыми металлами. Этот остаток можно легко растворить сплавлением с едким натром. Едкий натр также можно применять для низкотемпературного спекания, причем в некоторых случаях этот способ даст лучшие результаты, чем спекание с карбонатами. Как ни странно, спеканием нельзя перевести в раствор большинство отдельно взятых платиновых металлов.

При сплавлении платины с перекисью натрия была получена гидроокись платины (III) [26]. Поскольку сплавление с перекисью натрия применяется очень широко, было проведено много исследований, направленных на выяснение степени разрушения платиновой посуды при такой плавке. По общему мнению, при низких температурах (400—600°) в отсутствие легко окисляющихся веществ, таких, как сульфиды и т. п., заметного растворения платиновой посуды не происходит [27, 28].

Общепризнанно, что платиновая посуда сильно разрушается при сплавлении со следующими реагентами: окислами щелочных металлов, перекисями, гидроокисями, нитратами, пиросульфатами, смесями таких легко восстанавливающихся окислов, как окись свинца, и особенно при сплавлении с арсенидами, фосфидами, сульфидами и смесями, в которых образуется хлор. Платиновая посуда особенно легко разрушается при сплавлении со смесями, содержащими окись, перекись, карбонат и даже силикаты лития [29]. В пособии по анализу руд [30] рекомендуют сплавлять мышьяковистые руды со смесью карбоната натрия и нитрата калия в платиновых тиглях, однако при таком

сплавлении платиновый тигель может разрушиться после однократного употребления. Рекомендуются в некоторых аналитических методиках сжигание в платиновых тиглях таких осадков, как фосфат алюминия, также может привести к порче тиглей [31].

Обычно сплавление со щелочами и последующее растворение сплава в кислотах считается удобным способом перевода в раствор таких труднорастворимых металлов, как рутений, осмий, иридий и родий. К недостаткам способа щелочного сплавления относится наличие загрязнений, вносимых из тиглей, и большого количества солей в сплаве, что делает этот метод неприемлемым для растворения больших количеств металла. При низкотемпературном спекании количество вносимых загрязнений меньше, однако количество вводимых солей также велико. Кроме того, спекание применимо лишь к некоторым физическим состояниям металла. Все эти недостатки могут быть устранены при растворении металлов хлорированием.

ДЕЙСТВИЕ ХЛОРА

Применение хлора для растворения платиновых металлов известно со времени открытия каждого из металлов и использовалось в той или иной форме для получения хлоридов платиновых металлов. Обычно хлорирование осуществляют при повышенной температуре одним из трех способов. Два наиболее часто используемых для аналитических целей способа — это прямое хлорирование в присутствии хлоридов щелочных или щелочноземельных металлов или реже солей мышьяка или селена и хлорирование в запаянной трубке, содержащей соляную кислоту и соответствующий окислитель. Третий способ, применяемый реже, но удобный для растворения больших количеств металла, так называемое сухое хлорирование, заключается в пропускании хлора над металлом или смесью металлов в отсутствие солей. Этот метод неocenim для отделения платины от иридия [32]. В отдельных случаях хлорирование производят нагреванием металла со смесью нитрата натрия и хлорида магния или железа (III) при 300—350°; при этом образуется агрессивная смесь газов, состоящая из окиси азота и хлора, а также соляная кислота. Такой способ хлорирования применяли [33] для растворения руд, однако опубликованные данные недостаточны для оценки эффективности этого метода.

Хилл и Биниш [34] исследовали поведение платиновых металлов при нагревании их в атмосфере хлора в смеси с хлоридом натрия или в чистом виде. Применявшийся метод описан ниже (методика 8). Результаты двух серий опытов приведены

в табл. 1. В первой серии опытов хлорировали чистый металл, а во второй металл перед хлорированием покрывали сухим хлоридом натрия. Продукты, оставшиеся в лодочке, подвергали качественному анализу. Часть продуктов сублимировалась на холодном конце трубки и задерживалась в приемниках. Налет на трубке легко удалялся разбавленной азотной кислотой. Металлы определяли качественными реакциями. *Использовались следующие качественные реакции:*

(а) *Иридий.* Раствор выпаривают на паровой бане до объема 1 мл и затем применяют реакцию Полларда [35], т. е. обрабатывают хлорной кислотой и гидросульфатом лития (методика 120). Чувствительность этой реакции 5 мкг иридия; реакция с дихлорбензидином, которую применяют для подтверждения первой, открывает 2 мкг, но она менее избирательна.

Данные автора не совпадают с утверждением Полларда, что чувствительность этой реакции превосходит чувствительность более старой реакции со смесью азотной и серной кислот. Очевидно, розово-фиолетовая окраска, появляющаяся при действии хлорной кислоты, и синяя окраска, возникающая при действии азотной кислоты, указывают на высокую степень окисления иридия. Автор нашел, что чувствительность обеих этих реакций равноценна. Кроме того, выпаривание растворов хлоридов иридия с серной кислотой до ее паров в отсутствие окислителя вызывает появление ярко-фиолетовой окраски.

(б) *Осмий.* Полученные в двух приемниках растворы отдельно концентрируют на паровой бане до 1 мл, добавляют 1 мл раствора тиомочевины и нагревают в течение нескольких минут; в присутствии осмия возникает розовая окраска. Раствор тиомочевины готовят растворением 25 г реагента в 250 мл соляной кислоты и затем разбавляют этот раствор водой до 1 л.

(в) *Рутений.* К пробе, выпаренной на паровой бане до 0,5 мл, приливают 1 мл солянокислого раствора тиомочевины, приготовленного как описано выше, и нагревают. В основу метода положена работа Вельблинга [36]. Появление синей окраски указывает на присутствие рутения. Если результат отрицателен, повторяют реакцию в присутствии хлорида олова(II).

(г) *Платина.* Найдено, что наиболее чувствительна, особенно в присутствии других платиновых металлов, реакция с хлоридом олова(II), описанная Тананаевым и Михалышиным [37].

(д) *Золото.* Определяют по методике Файгля [38] с 5-л-диметиламинобензилденпроксином.

(е) *Палладий.* В отсутствие других платиновых металлов палладий обнаруживают по темному осадку, образующемуся при добавлении к пробе (предварительно сконцентрированной на паровой бане до 0,5 мл) 1 мл насыщенного раствора хлорида олова(II) в 6 М соляной кислоте.

(с) Обнаружено спектральным методом.

(к) Если цвет остатка и характер налета на трубке достаточно определенно указывают на присутствие металла, качественных цветных реакций не производят.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ ОБ АНАЛИТИЧЕСКОМ ПРИМЕНЕНИИ ХЛОРИРОВАНИЯ

Из описанных выше и других опытов следует, что ни один из платиновых металлов, кроме осмия и рутения, не улетает из трубки, в которой производят хлорирование. Это обстоятельство

Таблица 1
ПРОДУКТЫ ХЛОРИРОВАНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ [34]

Элемент	Вес, мг	Анализируемый материал	Прибавлен NaCl	Время, час	Температура, °С	Остаток в лодочке	Налет на трубке	Растворы в приемниках № 1 и 2
Ir	1,585	Осадок, полученный восстановлением	Нет	24	660—720	Ir++(к) (нераств.)	Ir+(с)	1 Ir-(с) 2 Ir-(с)
	3,810	Губка	Да	8	680—720	Ir+(с) Ir++++(к) Her	Ir+(с)	1 Ir-(а) (с) ^а 2 Ir-(а) (с) 1 Os++(с) 2 Os++(с)
Os	0,526 2,125	Губка Губка	Нет Да	67 5	650—710 640—670	Os++++(с) Her	Os-(б) (к) следы (с) Os++(с)	1 Os++(с) 2 Os++(с) 2 Os-(с) 1 Ru++(в) 2 Ru++(в)
	14,403 1,969	Губка Губка	Нет Да	14 8	680—710 670—710	Rh++++(к) Ru++(в)	Ru++++(к) Ru++++(в)	1 Ru-(в) (с) 2 Ru-(в) (с) 1 Rh-(с)
Rh	1,241 1,918	Губка Губка	Нет Да	18 5,5	600—710 620—710	Rh++++(а) (нераств.) Rh++++(в)	Rh-(с) Rh-(с)	2 Rh-(с) 1 Rh-(с) 2 Rh-(с) 1 Pt-(г) 2 Pt-(г)
	1,317	Губка	Да	8	680—710	Pt++++(г)	Pt+(г)	1 Au следы (д) 2 Au следы (д)
Pt	3,049	Пластина	Да	8	680—710	Au-(л)	Au++++(д)	1 Pd-(е) 2 Pd-(е)
Au	1,499	Губка	Да	8	690—710	Pd++++(е)	Pd-(е)	

Примечание. Буква в скобках обозначает качественную реакцию, указанную в тексте; количество плюсов дано для грубой оценки количества металла; знак минус указывает на отсутствие металла. После хлорирования 2 г иридия в обоих приемниках также не обнаружено иридия (а).

облегчает последующую обработку смешанных продуктов хлорирования. Правда, в приемниках находят немного золота. В отсутствие хлорида натрия, вероятно, можно подобрать условия, при которых весь осмий из трубки и лодочки можно перегнать в приемники. Поведение рутения в этих условиях отличается от поведения осмия.

Сублиматы рутения и золота имеют большой удельный вес, однако они легче сублиматов осмия, иридия и платины. Палладий и родий не осаждаются на трубке; осмий иногда осаждается в виде тонкого черного налета на стеклянных поверхностях аппаратуры, особенно в присутствии органических веществ. Поэтому при хлорировании осмия не следует смазывать воском поверхности шлифов, как это иногда делают для улучшения герметичности.

Свойства остатков, полученных при хлорировании в присутствии хлорида натрия и без него, немного различаются. Хлорид натрия сублимируется очень незначительно; большая его часть остается в лодочке в нерасплавленном состоянии и лишь слегка растрескивается.

Авторы пытались растворить остаток в лодочке в 50 мл 0,1 М соляной кислоты. В отсутствие хлорида натрия это обычно не удавалось; в присутствии хлорида натрия весь остаток легко растворяется. Было найдено, что при хлорировании в присутствии хлорида натрия иридий, платина, палладий и родий образуют комплексные хлориды. По-видимому, осмий также образует комплексный хлорид, но он неустойчив и распадается на хлорид натрия и летучий хлорид осмия. Комплексный хлорид рутения, если он образуется, должен разлагаться при 700°.

Рутений

Результаты многочисленных исследований хода реакций и характера образующихся продуктов при прямом хлорировании рутения часто противоречивы. Клаус [39] и позднее Хау, Хау младший и Огберн [40] описали условия получения $RuCl_2$ при сухом хлорировании. Однако, по мнению Жоли [41], Гутбира и Тренкнера [42], а также Крауса и Кюкенталя [43], в этих условиях происходит неполное хлорирование и образуется смесь, содержащая $RuCl_2$ и металлический рутений. Вёлер и Бальц [44] сообщили, что конечным продуктом является $RuCl_3$, но образование его происходит при температуре ниже 845° из-за высокого давления диссоциации трихлорида. При прямом хлорировании рутения при высокой температуре Реми и Вагнеру [45], а также Моргану и Берсталлу [46] удалось получить плохо растворимую форму $RuCl_3$. Вёлер и Бальц [44] проводили хло-

рирование при более низкой температуре, смешивая металл с хлоридом натрия, который загрязнял продукт реакции. Разные исследователи [44—47] получали различные продукты реакции (в том числе и карбонильные соединения) при хлорировании в присутствии окиси углерода.

Хилл и Бимиш [48] ограничились исследованием реакции чистой рутениевой губки с газообразным хлором. Температуру реакции выбирали с таким расчетом, чтобы скорость реакции была достаточной, но не происходило бы разложения хлорида рутения. Было установлено, что рутений можно полностью перевести в летучий трихлорид и выделить его в чистом виде. Получено две кристаллические модификации этой соли.

Применяемый прибор более полно описан в ч. 2, гл. 7, рис. 1. Он состоит из предварительно прокаленной кварцевой трубки для хлорирования, в которую помещают фарфоровую лодочку с рутением. Пробу взвешивают прямо в фарфоровой микролодочке, а хлорид натрия — на глянцевой бумаге и покрывают им металл, находящийся в лодочке. Микролодочку вставляют в лодочку большего размера и помещают ее внутри холодной трубки, через которую пропускают хлор. Затем трубку помещают в предварительно нагретый муфель. Непрерывное пропускание хлора во время опыта нужно для вытеснения следов воздуха и удаления летучих продуктов. Применяли спектрально чистый рутений в виде губки. Хлор предварительно осушали, пропуская через серную кислоту и над фосфорным ангидридом. Для предотвращения образования летучей четырехокиси рутения в реакционную трубку до и сразу после введения пробы пропускали хлор. По окончании опыта реакционную трубку объединяли и запаивали, обеспечивая таким образом охлаждение ее содержимого в атмосфере хлора.

Продукты реакции состояли из нелетучего остатка в лодочке и сублимата, который обычно оседал на холодных частях трубки, но иногда случайно попадал и в промывные склянки с разбавленной соляной кислотой. Колориметрические реакции и спектральный анализ показали, что в промывные склянки попадает лишь немного рутения. Относительное количество рутения в остатке и в сублимате зависит от полноты хлорирования. Продолжительное хлорирование при температуре около 700° приводит всегда к полному превращению в более летучее соединение, которое кристаллизуется при комнатной температуре на стенках реакционной трубки.

Черный остаток после двукратного неполного хлорирования (2—3 час при 600°) анализировали на рутений восстановлением до металла водородом. Разное содержание хлора объясняется

скорее неполным превращением рутения в трихлорид, чем присутствием в остатке низших хлоридов рутения.

В трубке часто одновременно получаются два совершенно разных по виду осадка. Один представляет собой темно-коричневый маслянистый налет, а другой состоит из черных блестящих листочков. Эти две модификации можно разделить механически при помощи лупы. Коричневая модификация немного гигроскопична, но после высушивания как коричневая, так и черная модификации характеризуются содержанием рутения, отличающимся от теоретического для трихлорида рутения не более чем на 0,2%.

По химическим свойствам эти модификации сильно отличаются друг от друга. В то время как черные кристаллы практически нерастворимы в воде, соляной кислоте и этаноле, коричневый хлорид растворим в этих средах. Царская водка легко растворяет коричневую модификацию и гораздо труднее черную. Водный раствор коричневого трихлорида окрашен в коричневый цвет, а солянокислый — в красновато-коричневый. При добавлении к последнему порошкообразного цинка он восстанавливается, приобретая синюю окраску. Этанольный раствор коричневой модификации имеет коричневый цвет, который при добавлении цинка изменяется сначала на зеленый, а затем на желтый.

Для превращения всего металлического рутения в сублимированный трихлорид необходимо хлорирование при 700° в течение 48 час (при навеске металла 50 мг). Некоторое количество коричневого трихлорида образуется при всех условиях реакции, тогда как образованию черного трихлорида, видимо, благоприятствуют условия, замедляющие реакцию. Можно полуколичественно определить рутений в виде сублимата, растворимость которого зависит от соотношения двух модификаций трихлорида.

Образцы коричневой и черной модификаций трихлорида рутения изучались методом рентгеновского анализа. Было найдено, что обе модификации имеют разные структуры.

Существование аллотропных модификаций хлорида рутения (III) подтвердили и другие исследователи. Колбин и Рябов [49] установили, что при хлорировании металлического рутения при 280—840° образуются три модификации трихлорида рутения. α -Модификация (блестящие черные пластинки) не растворяется в воде и кислотах; β -модификация (коричневый порошок) нерастворима в воде и кислотах, но растворяется в органических растворителях; третья модификация (темно-коричневый плотный, аморфный, гигроскопичный порошок) растворима в воде. В отличие от Хилла и Бимиша [34, 48] авторы [49] считают, что при неполном хлорировании образуется смесь

металла с хлоридом рутения (II), а также продукт, близкий по составу Ru_2Cl_5 . Это соединение было выделено. Порошкограммы показали, что при нагревании до 500° β -форма трихлорида рутения необратимо переходит в α -форму. В более ранней работе Шукарев, Колбин и Рябов [50] утверждали, что при 484—756° в токе хлора и азота образуется летучий хлорид рутения (IV). Этот вывод не подтвердился.

Уэстленд и Бимиш [51] установили, что при хлорировании смеси рутения и хлорида натрия всегда образуется некоторое количество нерастворимой α -модификации, которая затрудняет количественный анализ. Был предложен метод определения микроколичеств рутения, основанный на хлорировании пробы и получении хлоридов, полностью растворимых в воде (использованная аппаратура описана в ч. 2, гл. 7, рис. 2). Холодные места трубки, в которой вели хлорирование, покрывали слоем хлорида натрия. Для количественного определения рутения необходимо, чтобы хлорид рутения не конденсировался в более горячих частях трубки. Это можно осуществить только при малых содержаниях рутения в пробе; кроме того, необходимо, чтобы размеры прибора соответствовали указанным на рисунке (ч. 2, рис. 2).

При хлорировании навески сплава в несколько миллиграммов присутствие других платиновых металлов, видимо, не мешает определению рутения в поглотившем его слое хлорида натрия. Доказательством этого служит отсутствие черного осадка хлорида рутения на фильтре после фильтрования раствора хлоридов платиновых металлов. Полноту выделения этим методом рутения из сплавов не проверяли, но результаты параллельных анализов осмистого иридия на рутений имели удовлетворительную сходимость [52]. Различные способы нанесения покрытия хлорида натрия на трубку изучались отдельно. Иногда после хлорирования оставались значительные количества нерастворимого хлорида рутения, что объяснялось большим содержанием рутения в образце. Для таких случаев этот метод определения непригоден.

Были предприняты попытки извлечь рутений из такого нерастворимого остатка. Для этого остаток отфильтровывали на маленький бумажный фильтр диаметром 0,8 см. Фильтр с осадком помещали в маленький никелевый тигель, покрывали сверху смесью едкого натра и перекиси натрия (2 : 1) и сплавляли при температуре ярко-красного каления. В опытах с пробами, содержащими известные количества солей рутения, определить его количественно не удалось. Полагали, что потери происходили вследствие того, что трихлорид рутения улетучивается из сплава или смеси раньше, чем они полностью сплавятся. Это предположение

подтвердилось отсутствием потерь за счет улетучивания и осаждения на стенках при сплавлении пробы в никелевой бомбе.

Результаты изучения хлорирования рутения приведены в табл. 2. Нерастворившуюся часть навески сплавливали в никелевом тигле или бомбе, как описано выше, затем отгоняли четырехокись рутения и определяли рутений спектрофотометрически, по окраске комплекса с тиомочевинной.

Таблица 2
ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ ПОСЛЕ ХЛОРИРОВАНИЯ [51]

Номер пробы	Взято Ru, мг	Анализируемый материал	Найдено, мкг			Примечания
			в растворе	в нерастворимом остатке	ошибка	
1	208	Губка	199	3	-6	Однородное покрытие NaCl. Получено при выпаривании его раствора
2	354	Губка	186	—	—	Плохое покрытие NaCl. Получено при выпаривании раствора. Нерастворимый хлорид рутения выделен неполностью
3	301	Губка	236	—	—	Покрытие NaCl удовлетворительное, получено как в опыте 2
4	836	Соль	804	17	-35	Покрытие из расплава NaCl
5	1174	Губка	784	240	-150	Покрытие из расплава NaCl. Много нерастворимого хлорида рутения
6	60,0	Соль	59,7	—	-0,9	Покрытие из расплава NaCl
7	132,0	Соль	128,4	—	-3,6	Нерастворимый хлорид рутения
8	318	Губка	333	—	-15	Нерастворимый хлорид рутения визуально не обнаружен
9	338	Губка	330	—	-8	

В опытах 1, 2 и 3 (табл. 2) покрытие получали при выпаривании раствора хлорида натрия. В первом опыте (покрытие было однородным) рутений был определен количественно, но на результатах двух следующих опытов сказалось недостаточно хорошее покрытие хлоридом натрия. Навеска рутения в опытах 4 и 5 была слишком велика для используемой аппаратуры. В остальных опытах наилучший результат получен в случае самой меньшей навески. При обсуждении ошибки, полученной в опытах 8 и 9, надо учитывать, что ошибка при взвешивании губчатого рутения больше, чем при взвешивании соли рутения в опытах 6 и 7.

Осмий

Уэстленд и Бимиш [51] применяли хлорирование для количественного растворения микроколичеств осмия, рутения и платины (по методике 39). Довольно летучие хлориды осмия удерживались в системе путем пропускания тока хлора в несколько соединенных между собой приемников, заполненных насыщенной двуокисью серы соляной кислотой.

Осмий реагирует с хлором легче любого из платиновых металлов. Реакция начинается при более низкой температуре и протекает гораздо быстрее, чем с другими платиновыми металлами: миллиграммовые количества осмия полностью хлорируются за несколько минут при 575—600°. Сублимированный осмий осаждается в трубке на разных расстояниях от печи. Выделяющийся ближе всего к печи осадок часто плохо отмывается, однако при нагревании микрогорелкой реакционной трубки с промывным раствором осадок легко отделяется от стенок трубки. Полученный сине-черный сублимат хорошо растворим в горячей серной кислоте, которую добавляют при последующей отгонке осмия. Установлено, что покрытие чистого металлического осмия хлоридом натрия перед хлорированием не обязательно.

Родий

Металлический родий также непосредственно взаимодействует с хлором, однако оптимальные условия аналитического применения хлорирования сравнительно мало изучены. Реакция начинается при температуре около 250°. В результате реакции образуется хлорид родия(III) в виде красного порошка, нерастворимого в воде и плохо растворимого в кислотах. Имеются указания, что хлорид родия существует в нескольких формах. Здесь уместно отметить, что трихлорид родия, образовавшийся в растворе и выделенный из него, довольно сильно отличается от соединения, полученного при прямом хлорировании. Первый хлорид сравнительно легко растворяется в воде, но после нагревания становится нерастворимым. Коричневый раствор гидратированного хлорида родия(III) не дает осадка с нитратом серебра, тогда как из желтого раствора после кипячения нитрат серебра осаждает весь хлор. Химик-аналитик может извлечь пользу из этого различия. Несомненно, количественному хлорированию родия благоприятствует смешение с хлоридом натрия. Полученный продукт легко переходит в водный раствор.

Иридий

Вследствие исключительного интереса к этому металлу хлорированию иридия было уделено значительное внимание. Прямое хлорирование порошкообразного металла при 600—700° приводит к образованию нерастворимого трихлорида, цвет которого изменяется от темно-зеленого до коричнево-черного и зависит, по-видимому, в какой-то мере от степени измельчения металла и температуры хлорирования. Хлорирование происходит в интервале температур от 100 до 800°. Ультрафиолетовое излучение способствует хлорированию.

Метод хлорирования иридия в присутствии платины запатентован в 1913 г. [32]. Он сопровождается разделением двух хлоридов. Полное хлорирование двух металлов достигается около 600°, после чего растворимый и отчасти летучий хлорид платины можно отделить от сравнительно плохо растворимого хлорида иридия обработкой царской водкой. Оптимальная температура хлорирования составляет 600°. При повторной обработке получают металл высокой степени чистоты. Несомненно, этот метод следует распространить на отделение иридия от других сопутствующих металлов.

Хотя данных, указывающих на применение метода для количественных целей, не имеется, бесспорно, метод селективного растворения продуктов хлорирования можно использовать как метод очистки в различных случаях разделения металлов. Однако методы селективного растворения или окисления недостаточно разработаны и применение их для разделения малых количеств иридия и платины требует дальнейших исследований. Следует напомнить, что даже металлический иридий в мелкодисперсном состоянии не инертен по отношению к царской водке [53].

Хлорирование в присутствии хлорида натрия приводит к образованию продукта, полностью растворимого в водных растворах. В ряде определений Хилл и Бимшиш [34] покрывали иридиевую губку десятикратным по весу избытком химически чистого хлорида натрия и выдерживали смесь в хлоре в нагретой кварцевой трубке в течение 8 час при 700°. Продукты растворяли в 0,1 M соляной кислоте и фильтровали перед определением содержания иридия. После хлорирования в течение 8 час нерастворимые продукты хлорирования не были обнаружены. Предварительные исследования показали, что для количественного хлорирования 5 мг иридия недостаточно 4 час. На холодном конце трубки, в которой проводили хлорирование, был обнаружен фиолетово-серый сублимат, также содержащий иридий. Он легко смывался разбавленной соляной кислотой. Ири-

дий в продукте окисления определяли гравиметрически [34]. В растворах из промывных склянок, присоединенных к концу трубки для хлорирования, значительных количеств иридия не найдено. Результаты определения иридия были завышены на 0,7%, но воспроизводимость оказалась хорошей.

Палладий

В аналитической химии имеется лишь немного сведений о взаимодействии хлора с палладием. Металл легко переводится в растворимые соли минеральными кислотами или их смесями. Однако при хлорировании платиновых металлов в природных соединениях подвергается хлорированию и палладий, так как в месторождениях практически он всегда сопутствует платине. Прямое хлорирование приводит к образованию хорошо растворимого в воде красного дихлорида. По сравнению с продуктами хлорирования других платиновых металлов палладиевые соли более летучи и диссоциируют примерно при 600—700°, т. е. в условиях, оптимальных для хлорирования платиновых металлов. Следовательно, процесс хлорирования, применяемый для отделения платины от иридия, пригоден для разделения палладия и иридия и его можно осуществить гораздо легче.

В 1914 г. Плаксин и Шабарин [54] хлорировали платиновые и палладиевые руды, измельченные до 28 меш, в присутствии хлорида натрия. Они указали, что палладий извлекается полностью при 300—350°; при этой же температуре удалось обнаружить лишь 15—85% платины.

Платина

Несмотря на то что платина, как и палладий, легко растворяется в царской водке, процесс ее хлорирования изучали довольно широко. В конце девятнадцатого века многие исследователи отмечали, что нагретый хлор взаимодействует с тонко измельченной платиной. Шютценбергер [55] обнаружил, что взаимодействие между ними при 240—250° идет с образованием $PtCl_2$, однако повышение температуры до 300° не увеличивает выхода продукта. Пижо [56] получил при 360° небольшое количество $PtCl_4$ в смеси с $PtCl_2$ и непрореагировавшим металлом. Он также нашел, что при нагревании в токе хлора смесь платины, селена и трихлорида мышьяка платина растворяется полностью. Ногареда [57] установил, что при взаимодействии молекул хлора с нагретой платиновой проволокой в интервале температур 600—850° образуется $PtCl_4$. При температуре выше 1200° происходит взаимодействие между атомами, которое

определяется адсорбцией хлора на поверхности платины. При 850—1200° существует переходное состояние между этими двумя процессами. Троост и Хотефелле [58], а также Мейер [59] и Силхейм [60] отметили летучесть хлорида в хлоре, причем последние два автора обсуждали также механизм реакции. Троост и Хотефелле [58] собрали $PtCl_2$, образовавшийся при 1400° и осевший на стенках холодного конца реакционной трубки. Вёлер и Штрейхер [61] изучали устойчивость хлоридов к нагреванию в атмосфере хлора и установили интервал температур, в котором устойчивы тетра-, три-, ди- и монохлорид (последний устойчив только при 2° и при повышении температуры превращается в металлическую платину).

Фрайзер и Биммиш [62] изучали для аналитических целей процесс хлорирования платины как в присутствии различных солей, так и без них. Порошок платины взвешивали прямо в фарфоровой лодочке (Соорс № 2), засыпали десятикратным по весу избытком хлорида натрия и помещали в такую же лодочку большего размера (Соорс № 2). Все это помещали в кварцевую трубку, которая изображена на рис. 1, ч. 2, гл. 7. Аппаратура, в которой проводили хлорирование, была такой же, за исключением того, что вместо осушителя с пятиокисью фосфора использовали склянку с серной кислотой. Хлор обычно пропускали через систему со скоростью один пузырек в секунду и вели хлорирование в течение ночи. Образец охлаждали в атмосфере хлора. Продукт хлорирования смывали из лодочки водой, от фильтровывали через бумажный фильтр и остаток прокаливали при 800°. Из фильтрата выделяли платину в виде сульфида. Растворы из промывных склянок обрабатывали таким же образом. Результаты суммированы в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что не только хлорид натрия, но и другие соединения образуют с платиной растворимые комплексы, с различной скоростью и выходом. Окислы кальция и бария оказались малоактивными, в то время как хлорид калия сравнительно более активен. При 720° все соединения хлорида платины несколько летучи. При температуре выше 700° реакция в присутствии хлорида натрия обычно проходит до конца, но сопровождается образованием летучих хлоридов платины, а ниже 600° в присутствии солей не наблюдалось улетучивания платины. При этой температуре реакция шла до конца только у двух образцов весом 5,5 и 4,4 мг. При большем содержании металла реакция при 600° не заканчивается даже при увеличении времени реакции от 14 до 40 час. Для определения состава продукта хлорирования его отделяли от соли перекристаллизацией в виде оранжево-красных кристаллов, аналогичных по физическим свойствам $Na_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$. При высушивании в су-

Таблица 3

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ПОСЛЕ ХЛОРИРОВАНИЯ
В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ

Номер образца	Добавки при хлорировании	Взято, мг	Температура, °C	Время, час	Найдено платины, мг				Прореагировало, %
					в нерастворимом осадке в лодочке	в трубке и в растворе приемника	в растворимой части в лодочке	всего	
1	Нет	9,11	735	10	6,99	++ + ^a + ^b	—	—	23
2	NaCl	7,12	720	8	—	1,02	7,21	8,23	100
3	KCl	6,99	720	10	0,57	0,17	6,74	7,48	92
4	CaO	9,18	720	7	8,42	0,52	1,30	10,24	8
5	BaO	9,01	720	10	6,89	1,06	1,49	9,44	23
6	NaCl	8,52	720	15	0,72	0,33	7,50	8,55	92
7	NaCl	8,03	690	16	—	0,33	7,71	8,04	100
8	NaCl	10,31	720	14	—	0,57	10,20	10,77	100
9	NaCl	10,52	650	13	—	0,11	10,13	10,24	100
10	NaCl	10,20	720	17	—	0,49	9,89	10,38	100
11	Ba(OH) ₂	9,11	720	16	6,35	+ + ^a 0,26 ^b	1,03	—	30
12	NaCl	10,27	720	13	—	0,81 ^a	10,34	11,15	100
13	NaCl	11,63	675	12	0,53	0,13 ^a	10,94	11,56	95
14	NaCl	9,22	650	10	4,58	0,93 ^a	5,33	10,84	50
15	NaCl	10,60	595	14	1,39	0,29 ^a	7,61	9,29	87
16	NaCl	9,73	535	16	0,83	0,08 ^a	9,01	9,91	91
17	NaCl	9,92	505	14	5,90	—	4,12	10,02	40
18	NaCl	12,66	480	15,5	4,50	—	8,22	12,77	64
19	NaCl	9,12	495	49	1,64	—	7,65	9,29	82
20	NaCl	6,05	580	14	1,05	—	4,97	6,02	83
21		Испорчен ввиду того, что прибор пропускал							
22	NaCl	4,81	455	41	1,92	—	2,78	4,70	60
23	NaCl	5,31	470	17	2,79	—	2,63	5,42	47
24	NaCl	3,53	560	14	—	—	3,91	3,91	100
25	NaCl	4,70	610	19	0,60	—	4,31	4,91	87
26	NaCl	4,39	595	18	—	—	4,68	4,68	100
27	NaCl	9,89	535	24	0,67	—	9,47	10,14	93

^a Определено только в трубке.

^b Определено только в растворе приемника. Число знаков указывает на грубую качественную оценку содержания платины.

шильном шкафу при 110° был получен желтый порошок, похожий по виду на продукт хлорирования. Последний восстанавливали водородом и определяли содержание в нем платины и хлора гравиметрически. Результаты анализа показали, что желтый порошок имеет формулу Na_2PtCl_6 .

Методом порошкограмм показана идентичность полученного соединения и гексахлороплатината натрия (марки Backer).

Для аналитических целей изучали хлорирование платиновой губки. Хлорирование 8,6 мг металла при 455—480° в течение 8 час приводит к образованию летучих хлоридов в количестве 55%, которые оседают в виде желтой пленки на стенках холодного конца трубки, там, где она выходит из печи. В части трубки, находящейся в печи, на внутренней ее стенке сразу образуется черный налет. Остаток в лодочке состоит из желтого гигроскопичного вещества и серого порошка металла. При 525—535° 3,7 мг платиновой губки после 9 час хлорирования превращается на 78% в летучий порошок. Вещество имеет такой же вид и цвет, как указано выше, но выделяется дальше от лодочки, т. е. в части трубки, выходящей из печи. Остаток в лодочке по виду напоминает металл, но содержит 14—7% хлора. При 610—620° из 5,3 мг губки после 7 час хлорирования получено 48% летучих соединений. Остаток в лодочке немного расплывается, образуя желтый раствор вокруг комочка металла. При 665—675° после хлорирования 8,8 мг губки в течение 13 час 56% ее перешло в летучие продукты, которые осели на стенках

Таблица 4
ВОССТАНОВЛЕНИЕ ЛЕТУЧИХ ХЛОРИДОВ ПЛАТИНЫ

Номер образца	Окраска образца	Температура хлорирования, °C	Навеска образца для восстановления, мг	Cl, %	Соотношение Pt : Cl
9	Черный	675	3,231	32,97	1 : 2,71
10	Желто-коричневый		7,479	31,15	1 : 2,49
14	Коричневый ^a	610—675	1,159	41,60	1 : 3,91
15	Черный ^a		2,988	42,31	1 : 4,03
16	Желто-коричневый	665	7,057	30,21	1 : 2,39
17	Черный		7,171	30,25	1 : 2,39
18a	Коричневый	595—620	10,939	27,87	1 : 2,13
18b	Черный		8,573	27,80	1 : 2,12
19a	Желто-коричневый	760	3,367	36,67	1 : 3,19
19b	Черный		5,566	36,33	1 : 3,14
20a	Ржаво-коричневый		4,927	40,50	1 : 3,75
20b	Желто-коричневый	535—565	4,058	27,35	1 : 2,07
20c	Черный		16,038	26,93	1 : 2,03
20d	Коричневый		4,375	27,11	1 : 2,05
20e	Остаток в лодочке		27,502	6,32	1 : 0,372
21a	Желто-коричневый	525—55°	5,051	28,78	1 : 2,22
21b	Коричневый		3,597	27,03	1 : 2,04
22a	Черный		1,454	28,75	1 : 2,22
22b	Коричневый	455—470	5,595	27,88	1 : 2,13
22c	Черный		3,725	27,95	1 : 2,14

^a Очень гигроскопичен.

трубки в виде соединений черной, коричневой и желтой окраски. Через 72 час их цвет изменился на коричнево-желтый. Это говорит о том, что все соединения имеют один и тот же состав, но отличаются, вероятно, степенью дисперсности. Остаток в лодочке похож на металл и при восстановлении его вес не уменьшается. Три окрашенных хлорида разделяли механическим путем и определяли в них содержание платины. Результаты приведены в табл. 4.

В таблице продукты, полученные во время одного и того же опыта, имеют одинаковые номера, например 21a, 21b и 21c. Как можно заметить, во всех опытах, кроме 19-го, для трех хлоридов различного типа, полученных в процессе одного и того же опыта хлорирования, результаты почти одинаковы. Содержание хлора в продуктах увеличивается с повышением температуры, как это видно из опытов 14 и 15. В этом случае, по-видимому, получился чистый $PtCl_4$, однако воспроизвести результаты не удалось. В опыте 20 получен почти чистый $PtCl_2$. Другие соли, по-видимому, представляют собой смесь этих двух солей, причем соотношение между ними определяется температурой. В опыте 20 остаток в лодочке представляет собой коричневатый порошок, более плотный, чем летучие хлориды, состав которого соответствует лишь частично хлорированному металлу. Рентгеновские исследования трех окрашенных хлоридов показали, что их кристаллическая структура одинакова. Состав этих хлоридов соответствует хлориду платины(II) или (IV). Низкая температура способствует образованию дихлорида, высокая — тетрахлорида. В отношении продукта, образующегося в лодочке, наблюдается обратная закономерность. Методом порошкограмм показано, что летучие хлориды промежуточного состава содержат ди- и тетрахлорид платины.

С аналитической точки зрения хлорирование в отсутствие солей имеет ограниченное применение. Несомненно, этот метод пригоден для разделения смесей металлов, часть которых образует нерастворимые хлориды, например при отделении платины от иридия и рутения. В подобной методике отделения важно только селективное растворение платины, а состав образующихся хлоридов не имеет значения. Хлорирование в присутствии солей широко применяется как для растворения больших количеств металла, так и для аналитических навесок.

Конрад и Эванс [63] количественно определяли платину методом хлорирования в катализаторах крекинга нефти. Они нагревали смесь катализатора с большим избытком хлорида алюминия до температуры белого каления в индукционной печи. Летучие хлориды неизвестного состава собирались в промывной

воде, содержащей соляную кислоту. Полученные результаты были лучше найденных общепринятыми методами.

Хлорирование можно с успехом использовать для анализа наиболее трудно растворимых промышленных платиновых сплавов, как, например, для анализа сплавов, содержащих высокий процент иридия, а также природных сплавов, таких, как осмистый иридий (осмистый иридий, найденный в Тасмании, отличается особой устойчивостью).

Хлорирование в запаянной ампуле

По мнению автора, метод, разработанный Уичерсом, Шлехтом и Гордоном [64] в Бюро стандартов США, для аналитических количеств металла сравним по эффективности с методом, приведенным выше. Эти авторы приводят детально характеристики реагентов, защитной аппаратуры и оптимальные условия процесса. В принципе метод представляет собой видоизмененный метод Карнуса для разложения органических веществ, в котором особое внимание обращено на конструкцию ампулы и окисляющую смесь. Авторы успешно разлагали крупнозернистые и тонко измельченные сплавы платиновых металлов. Метод широко применяется как эталонный в различных промышленных и исследовательских лабораториях.

Однако автор книги испытывал затруднения при использовании данного метода для анализа некоторых образцов осмистого иридия [34] и наименее растворимых фракций неполностью очищенных платиновых металлов [25]. Возможно, что неудачи объясняются не малоэффективностью метода, а неправильным выбором рекомендованных оптимальных условий хлорирования. Тем не менее автор предпочитает проводить хлорирование в присутствии солей в открытой ампуле, поскольку он больше знаком с этим методом и поскольку этот метод удобен тем, что позволяет хлорировать как большие, так и микрограммовые образцы, а также легко собирать продукты реакции. Нерастворимые остатки после хлорирования в запаянной ампуле при хлорировании в открытой ампуле легко переходят в растворимые формы. С другой стороны, в отсутствие солей закрытая ампула обычно удобнее. К сожалению, сухому хлорированию в отсутствие солей не было уделено достаточного внимания. Вероятно, таким методом можно достичь отделения иридия от платины и палладия.

При хлорировании в закрытой ампуле особое внимание следует обращать на количество реагентов, соотношение между соляной кислотой и металлом и на эквивалентное количество хлора. Обычно пользуются 36%-ной (по весу) соляной кислотой и на каждый грамм платинового металла в образце берут не

менее 4,2 г соляной кислоты. Минимальное количество кислоты составляет 10 мл, но добавление двукратного избытка ускоряет разложение. Для материалов, устойчивых к хлорированию, можно приготовить 50%-ную (по весу) соляную кислоту. Ее готовят перегонкой 36%-ной кислоты, которую затем пропускают через холодильник и собирают в приемник, охлаждаемый льдом. Более концентрированную кислоту можно приготовить, конденсируя сухой хлористый водород на поверхности льда.

Соляную кислоту можно окислить различными солями и кислотами. Практически для анализа сплавов и остатков, содержащих платиновые металлы, автор применял дымящую азотную кислоту (около 90 вес. % HNO_3). Как правило, для наименее растворимых металлов на каждый миллилитр внутреннего объема ампулы требуется 25 мг хлора. На каждый грамм платины, иридия, осмия или их смеси берут 0,22 мл хлорной кислоты (70 вес. % HClO_4), 0,27 мл азотной кислоты (70 вес. % HNO_3), 0,19 мл дымящей азотной кислоты (91 вес. % HNO_3) или 0,37 г хлората натрия. Для более легких платиновых металлов (рутения, родия и палладия) требуются большие количества окислителя пропорционально уменьшению их атомного веса. Если наличие нитрозосоединений в растворе нежелательно, азотной кислотой не пользуются.

Хлорную кислоту не применяют в присутствии органических соединений или при температуре хлорирования ниже 250° , так как реакция в этом случае идет очень медленно. Кроме того, если не вся хлорная кислота восстановилась, то при выдерживании реакционной смеси на воздухе осмий и рутений теряются в виде летучих четырехокисей. Потери осмия также возможны, если азотная кислота остается в растворе после хлорирования; поэтому хлорную кислоту обычно не рекомендуют. Азотную кислоту вполне заменяет хлорат натрия, но в результате реакции образуется хорошо растворимый хлорид натрия, который попадает в раствор платинового металла.

Оптимальная температура, при которой хлорирование идет количественно, изменяется в зависимости от природы металла. Для наиболее устойчивых материалов обычно рекомендуют 300° . Некоторые металлы, такие, как платино-иридиевые сплавы, легко хлорируются при $100\text{--}150^\circ$. Для миллиграммовых количеств родия и иридия автор применял температуру выше 300° . В большинстве случаев окислы тех или иных металлов, получаемые в анализе, сначала восстанавливают в токе водорода в открытой трубке. Затем конец трубки запаивают, добавляют реагенты, как описано ниже, и поднимают температуру до $450\text{--}500^\circ$. При таких условиях небольшие количества восстановленного иридия хлорируются в течение 2 час, родия — 1 час.

Автор использовал толстостенную стеклянную трубку длиной 20 см, внутренним диаметром 9,52 мм и со стенками толщиной 2 мм. Эта трубка удобна для хлорирования образцов весом 10 мг и невзрывоопасна. Для небольших ампул предохраняющая трубка не требуется. Для образцов весом 0,2—1,0 г или более требуются большие ампулы (см. ч. 2, гл. 7, рис. 3а). Обычно ампула должна иметь такую длину, чтобы кислота, необходимая для хлорирования, занимала две трети ее объема. Большие ампулы, которые употреблял автор, имели длину 20 см, внутренний диаметр 15 мм и толщину стенок 2 мм.

Длина головки каждой запаиваемой ампулы составляет 10 см, внутренний диаметр 4 мм и толщина стенок 2 мм. Автор испытывал образцы весом не более 1 г; при работе с большими образцами рекомендуется увеличивать размер ампулы, главным образом увеличивая ее длину, но не внутренний диаметр. Образцы весом 0,05—1 г хлорируют в больших ампулах, которые тщательно предохраняют от взрыва. Прибор, который применял автор, в основном разработан Уичерсом и др. [64] и описан в ч. 2, гл. 7 (рис. 3).

Запаянную ампулу помещают в стальной цилиндр с завинчивающейся крышкой и прокладкой (ч. 2, рис. 3в). В цилиндр добавляют карбонат кальция для нейтрализации кислоты, если ампула лопнет. Чтобы компенсировать давление, создаваемое хлором, образовавшимся из соляной кислоты, в цилиндр помещают рассчитанное количество твердой окиси углерода. Чтобы убедиться в герметичности стального цилиндра, перед нагреванием его проверяют, опуская в воду. После хлорирования цилиндр охлаждают на воздухе, вынимают ампулу, охлаждают ее сухим льдом и только после этого вскрывают. При работе с небольшими ампулами автор обходился без стального цилиндра. Чтобы вскрыть ампулу после охлаждения, нагревают докрасна запаянный конец ампулы и смачивают каплей воды. Метод извлечения содержимого из ампулы показан в гл. 7 (ч. 2, рис. 3б).

Метод хлорирования в бомбе образцов для спектрального анализа детально описан в методике 199.

СПЛАВЛЕНИЕ С НЕБЛАГОРОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Редко применяемые методы растворения наиболее трудно растворимых платиновых металлов основаны на сплавлении с цинком, оловом, висмутом и т. д. для получения интерметаллических соединений, растворимых в минеральных кислотах, или для перевода платиновых металлов в такое физическое состояние, в котором они менее устойчивы к действию минеральных кислот или легче сплавляются с окислителями.

Сплавление с цинком

Сплавление с цинком, по-видимому, применяется наиболее часто. В результате этого процесса могут получаться различные интерметаллические соединения. Описаны такие соединения, как $RhZn_2$, Rh_3Zn_2 и соединения рутения с цинком, кристаллы которых имеют форму гексагональных призм. Смеси, полученные при сплавлении цинка и платины, состоят из $PtZn$, $PtZn_2$, Pt_2Zn_3 . Были исследованы сплавы цинка с палладием и иридием. Некоторые из них были получены в виде индивидуальных веществ. Следует, однако, отметить, что при сплавлении цинка с некоторыми платиновыми металлами, например платиной, образуется тонкий порошок, который при обработке кислотой может взрываться. Сплавление можно проводить в кварцевом тигле при температуре около 800°. Металл смешивают с 10 частями цинкового порошка (лучше не содержащего свинец) и закрывают сверху хлоридом цинка.

Процесс можно ускорить, перемешивая сплав отработанным угольным электродом. Время, необходимое для полного сплавления, составляет не менее 1 час и зависит от особенностей и физических свойств сплава. Сплавление с цинком применяют при определении иридия в очищенной родиевой губке (см. методу 10). Осмистый иридий обычного типа после сплавления и обработки соляной кислотой превращается в тонкий порошок. Полученный нерастворимый остаток, содержащий платиновые металлы, легко переводится в раствор путем окислительного сплавления. В некоторых случаях при прокаливании он взрывается, и поэтому прокаливания стараются избегать.

Аояма и Ватанабэ [65] в 1955 г. для растворения осмистого иридия использовали метод сплавления с цинком. Остаток, полученный после обработки соляной кислотой, нагревали в токе кислорода для удаления осмия перед сплавлением с гидроксидом и нитратом натрия. По-видимому, авторы не встретили затруднений при прокаливании осадка.

Сплавление с висмутом

В редких случаях сплавление с металлами используют также для разделения. Так, иридий можно отделить от родия сплавлением с висмутом. Порошкообразные металлы смешивают с расплавленным висмутом и затем обрабатывают азотной кислотой для отделения родия [66]. Хотя химия процессов сплавления с цинком или висмутом не изучена, можно надеяться, что эти методы будут изучены с точки зрения их аналитического применения. Кроме того, такие методы могут быть полезными на некоторых стадиях процессов очистки металлов.

Сплавление с оловом

Сплавление с оловом успешно применяют как начальную стадию растворения устойчивых к кислотам платиновых металлов. Описаны различные соединения платиновых металлов с оловом, например $RuSn_3$, образующее кристаллы кубической формы, $RhSn_3$ и $IrSn_2$, остающиеся в растворе после обработки сплавов соляной кислотой. Палладий также дает сплав с оловом, но соединения не были выделены; данные об интерметаллических соединениях осмия также не приводятся. Довольно много сведений имеется относительно сплавов платина — олово. Исследование термического равновесия этих бинарных систем [67—69] показало наличие эвтектики при 118° , четырех перектических фаз и максимума при 1281° , соответствующего образованию $PtSn$. Компонентами эвтектики являются Pt_3Sn и $PtSn$; фаза прерывности при 846° соответствует Pt_2Sn . Последнее соединение было получено при обработке соляной кислотой сплава, состоящего из 6 частей олова и 1 части платины. При 538° твердое соединение имеет состав Pt_3Sn_8 ; сообщалось также о соединениях Pt_4Sn_3 , $PtSn_2$, $PtSn_4$. Вероятно, сплавы, содержащие 0—30% платины, быстро растворяются в разбавленной соляной кислоте, но с увеличением содержания платины скорость растворения уменьшается. Царская водка быстро растворяет сплавы, содержащие до 80% платины; при повышении содержания платины до 90% сплавы устойчивы даже к действию хлора.

Фейе и Инман [70] готовили сплавы иридия с оловом, очищали иридий путем избирательного растворения олова и удаления оставшегося олова в виде летучего соединения при нагревании и затем удаляли следы олова аммиаком. По этому методу 10—20 мг иридия сплавляют с 3 г олова, нагревая их смесь в трубке из стекла викор длиной 10 см и внутренним диаметром 2,2 см. Воздух из трубки вытесняют азотом, пропуская его над смесью при помощи трубки из стекла викор размером 1×15 см. Трубку, в которой проводят сплавление, нагревают на открытом пламени, энергично поворачивая во время плавления. Как только сплавление заканчивается, горячий металл быстро выливают в 1 л холодной воды. Воду сливают декантацией, а остаток сушат на электрической плитке. Сплав, застывший в верхней трубке, соскабливают и присоединяют к его основной части. Затем помещают сплав в стакан объемом 300 мл, добавляют 40 мл концентрированной соляной кислоты и 30%-ный раствор перекиси водорода, нагревают смесь и добавляют еще перекиси водорода. Продолжают нагревание до тех пор, пока сплав не растворится полностью. Раствор выпаривают до объема 5 мл, до-

бавляют 10—20 мг хлорида натрия, 10 мл смеси (7:2) соляной и бромистоводородной кислот и удаляют олово, нагревая стакан на пламени. Полученный раствор выпаривают до 1 мл и повторяют процедуру удаления олова шесть раз. Раствор обрабатывают 10 мл смеси (1:1) соляной кислоты и 30%-ной перекиси водорода для растворения иридия. После этого его выпаривают до 2 мл, разбавляют и фильтруют. Полученный раствор иридия содержит следы олова, которые, если необходимо, удаляют, осаждая аммиаком. Гидроокись олова может захватить следы иридия. Для определения микрограммовых количеств иридия описанный метод непригоден.

Другой метод растворения иридия путем сплавления с оловом описан Поллардом [35]. В сочетании с объемным определением иридия он приведен в методике 120. Описаны также методы анализа минералов, содержащих олово [71].

ДЕЙСТВИЕ КИСЛОРОДА НА МЕТАЛЛЫ ПРИ ПРОКАЛИВАНИИ

Вопреки обычному мнению, при прокаливании на воздухе или в кислороде вес благородных металлов может изменяться. При этом платина, иридий, рутений и осмий теряют в весе, а у родия, палладия и золота наблюдается увеличение веса; одновременно могут происходить потери прокаливаемых металлов в виде летучих окислов и увеличение их веса вследствие образования устойчивого окисла. Явление одновременной потери и увеличения веса наблюдается у иридия и рутения, а возможно, и у других металлов. Установлено, что все платиновые металлы при продолжительном нагревании на воздухе при температуре выше 1000° более или менее быстро теряют в весе, а так как в атмосфере инертного газа такой потери не происходит, то ее приписывают образованию летучих окислов [72].

Хотя доказано, что при температурах более высоких, чем используемые в обычных аналитических процессах, все платиновые металлы образуют летучие соединения с кислородом, данные, полученные автором, показывают, что только вес платины, иридия и рутения значительно изменяется. Но даже при прокаливании этих металлов в пламени горелки Бунзена их вес изменяется незначительно, и часто такие колебания в весе не учитываются на практике, за исключением некоторых случаев прокаливания платиновой посуды. При нагревании в атмосфере кислорода осмий полностью улетучивается.

Все шесть платиновых металлов менее «благородны», чем золото, хотя платину до некоторой степени можно сравнивать с золотом по ее устойчивости к действию отдельных минеральных кислот и к кислороду при повышенных температурах.

Однако даже при работе с платиной как наиболее благородным из шести платиновых металлов химик-аналитик, заинтересованный в высокой точности анализа, должен избегать продолжительного прокаливании платиновых тиглей или осадков при температуре около 1000° или выше.

Рутений, родий, иридий и палладий образуют окислы при прокаливании на воздухе в пламени горелки Бунзена. Однако эти окислы редко используются в виде весовых форм. Окисление обычно протекает медленно; например, для полного перехода 200 мг родия в окись родия (III) при нагревании на воздухе в пламени горелки Бунзена требуется иногда 3 дня. Смеси металла и его окислов, полученные в результате прокаливании осадков этих четырех металлов, всегда переводят в металлическое состояние нагреванием в токе водорода. Водород, легко абсорбируемый некоторыми металлами, удаляют прокаливанием металла в токе азота.

Поскольку поведение металлов при прокаливании их на воздухе различно, отношение каждого металла к кислороду воздуха будет обсуждаться в отдельности. Однако необходимо помнить, что действие воздуха на металлы нельзя распространять на образующиеся в результате некоторых аналитических процессов интерметаллические сплавы металлов платиновой группы или их сплавы с сопутствующими неблагородными металлами. Например, хотя на воздухе при комнатной температуре металлический осмий образует четырехокись, нельзя предполагать, что поведение сплавов и соединений осмия будет таким же, даже при очень высоких температурах. После кислотной обработки растворимого осмата автором были получены силикатные остатки, которые удерживали следы осмия даже после нагревания их на воздухе до температуры красного каления. Известно также, что из некоторых природных сплавов, встречающихся в отложениях платины в россыпях, например образцов эфиопских месторождений, при прокаливании можно легко получить четырехокись осмия; другие же типы природных сплавов, такие, как тасманский осмистый иридий, в аналогичных условиях не выделяют даже следов осмия.

Платина

В начале девятнадцатого века некоторые исследователи признавали, что платина при прокаливании на воздухе «разрушается». В обзоре [73], охватывающем публикации до 1942 г., сделан вывод, что улетучивание платины при прокаливании — очень сложное явление. Опубликованные данные интересны не

только для химика-аналитика, внимание которого направлено главным образом на существенные изменения веса платины, но также для всех областей связи, использующих электронные лампы. Хотя существуют различные мнения о механизме улетучивания платины, высказанные такими исследователями, как Девиль, Дебре, Т. Эдисон, Фрезениус, О. Лодж, В. Крукс и Кельвин, большая часть сведений раннего периода, несомненно, подтверждает наличие потерь платины при нагревании ее приблизительно до 1000° .

Некоторые выводы трудно сравнивать между собой из-за различий в условиях эксперимента; например, платину прокаливали в окислительном и восстановительном пламени горелки Бунзена, в пламени паяльной горелки, в электрических печах различных типов и пропускали через металл электрический ток. В некоторых случаях при нагревании до 1000° как чистой, так и загрязненной платины не было обнаружено потерь веса, что, возможно, объясняется высоким содержанием железа, маскировавшим действительную потерю металла. Несомненно, часто применяли загрязненную платину, однако присутствие некоторых обычных примесей, за исключением родия и железа, вызвало бы потерю веса.

Действие кислорода на платиновые тигли и другую посуду при прокаливании довольно подробно обсуждал Берджесс [74, 75]. В 1916 г. Берджесс [74] опубликовал данные о потерях веса чистой платиной и платиной, содержащей родий и иридий. Эти потери, выраженные в $\text{мг}/100 \text{ см}^2$ в 1 час при различных температурах, приведены в табл. 5.

Таблица 5
ПОТЕРЯ ВЕСА ПЛАТИНЫ И ЕЕ СПЛАВОВ ПРИ НАГРЕВАНИИ [74]

Температура, $^{\circ}\text{C}$	Потеря веса, $\text{мг}/100 \text{ см}^2$ в 1 час			
	чистая Pt	1% Ir	2.5% Ir	8% Rh
900	0,00	0,00	0,00	0,00
1000	0,08	0,03	0,57	0,07
1200	0,81	1,20	2,50	0,54

Для платиновых тиглей [75], содержащих до 3% иридия или до 8% родия, потери веса при прокаливании ниже 900° ничтожны. При температурах выше 900° платина, содержащая родий, улетучивается в меньшей степени, чем чистая платина, тогда как потери веса сплава платины с иридием увеличиваются с повышением содержания в нем иридия.

Рауб и Плейт [76] определяли потерю веса платины при 900°. Нагревание до 1000° в течение 24 час привело к потере нескольких миллиграммов платины на 1 дм²; при 1100° потеря составляла 15 мг/дм², а при 1200 и 1300° — 65 мг/дм².

На рис. 1 показана потеря веса платины при нагревании в кислороде при различных температурах.

Хотя исследования прошлого столетия показали, что при высоких температурах наблюдается потеря платины, потери при

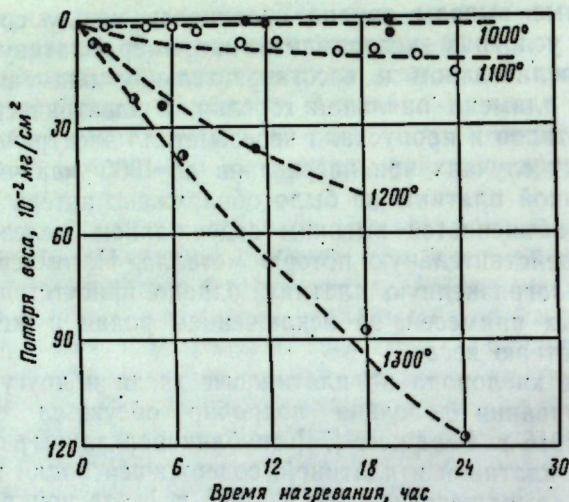


Рис. 1. Изменение потери веса платины с температурой.

прокаливании обычных лабораторных платиновых тиглей не были установлены. Данные, полученные Берджессом и Сейлом [77], позволяют предсказывать потери платины для количеств, близких к используемым в аналитических целях. Однако эти результаты были получены в строго контролируемых условиях и сами авторы признавали, что прокаливание на паяльной горелке или в обычной муфельной печи с открытой металлической обмоткой не всегда дает совпадающие результаты. Химики приветствовали бы исследования, подтверждающие правильность поправок, предложенных Берджессом и Сейлом. Потеря веса платиновыми тиглями особенно сказывается при взвешивании микроколичеств осадков. Даже незначительная разность веса пустого тигля и тигля с прокаленным осадком может очень заметно влиять на точность определения. Однако обзор опубликованных микрохимических методов показывает, что этот источник ошибки очень часто игнорируют,

Ранее сообщалось [72, 76], что при сплавлении платины с палладием или родием летучесть ее в атмосфере кислорода при 900—1100° заметно уменьшается. Сплав платины с родием, содержащий 10% родия, теряет 240 мг/дм² при нагревании в течение 10 суток при 1100° и 90 мг/дм² при 900°, тогда как для сплава, содержащего 30% родия, потери составляют 190 и 0 мг/дм² соответственно. В тех же условиях потери сплава, содержащего 10% палладия, составляют 200 и 30 мг/дм², а сплава платины с 30% палладия — 110 и 10 мг/дм². С другой стороны, возможно, вследствие относительно высокой летучести иридия в кислороде потеря веса сплава платины с иридием при нагревании в кислороде гораздо выше, чем чистой платины. Так, даже при 900° сплав, содержащий 30% иридия, теряет около 400 мг/дм² в течение 24 час, в то время как сплав платины с 20% иридия — около 200 мг/дм² за 36 час.

Что касается объяснения потери веса платины при прокаливании, то в этом отношении достигнут значительный успех. Согласно данным, приведенным в обзоре [73], с помощью чувствительных весов было установлено, что удаление летучих примесей из платины при нагревании обычно почти не влияет на вес платинового тигля. Следовательно, любая существенная потеря веса хорошего платинового тигля происходит в результате потери веса самого металла. Относительно большая потеря платины наблюдается при температуре белого каления на воздухе или в кислороде; в азоте, водороде или в вакууме потеря металла сравнительно мала. В свое время эти факты являлись почти единственным доказательством существования летучего окисла платины. Было доказано, что на охлажденных стенках сосуда, в котором нагретая до высокой температуры платина подвергается действию кислорода, присутствует двуокись платины; однако синтезированная двуокись платины нелетуча при высоких температурах. Она разлагается при температуре значительно более низкой, чем температура красного каления, и относительно действительной температуры ее диссоциации единого мнения нет. Вёлер и Фрей [78] определяли давление кислорода при диссоциации окислов платины. Им не удалось достигнуть равновесных условий вследствие способности окисей платины образовывать твердые растворы, а также очень медленного протекания реакции. Они получили некоторые указания на то, что двуокись платины диссоциирует на платину и твердый раствор монооксида или полуторной окиси в двуокиси. Грандадам [79] нашел, что двуокись платины легко разлагается при 380—400° при атмосферном давлении, образуя более устойчивую моноокись платины, которая в свою очередь разлагается при 560° и дает металлическую платину. Полученные результаты показали, что при

продолжительном окислении платиновой черни при 450° и высоких давлениях кислорода должна образовываться чистая двуокись платины, а при более низких давлениях — моноокись платины. Автор установил, что чистую моноокись платины можно получить прямым окислением платиновой черни при 430° и давлении кислорода $8,25 \text{ кг/см}^2$. С увеличением степени дисперсности черни образование монооксида ускоряется.

Таким образом, потеря платины при высоких температурах на воздухе или в кислороде объяснялась не только образованием летучей двуокиси или монооксида платины. Вёлер и Мартин [80] сообщали, что самопроизвольного окисления платины до трехокиси не происходит; предполагалось, что давление кислорода, образующегося в результате диссоциации трехокиси, при нормальных температурах было бы значительно выше парциального давления атмосферного кислорода.

Шефер и Теббен [82] исследовали реакцию между кислородом и платиной при 1540 и 1338° , используя метод, аналогичный методу определения состава летучей окиси иридия [81], описанному ниже. Полученные ими данные, характеризующие парциальные давления летучей окиси платины, отнесенные к молекулярному весу улетевающей платины, равновесное давление кислорода и вес связанного с платиной кислорода в молях, вместе с соответствующими изотермами показывают, что состав летучих продуктов соответствует формуле Pt_xO_2 . Однако, как и в случае четырехокиси рутения, которую считают устойчивой при нагревании, принятое авторами значение x , равное 1, экспериментально еще не доказано*, и постулат об устойчивости двуокиси платины при высоких температурах еще нуждается в объяснении. Данные, полученные Шефером и Теббеном для вещества, принимаемого за двуокись платины, показали, что оно представляет собой смесь, одна из составных частей которой особенно трудно восстанавливается водородом. Вопреки некоторым ранее опубликованным данным они также считали растворимость кислорода в окиси платины незначительной. Реми [84] отметил, что вследствие образования твердых растворов давление диссоциации над окислами платины нельзя измерить; тем не менее можно считать, что при температуре выше 500° ни один из окислов платины уже не является устойчивым в атмосфере кислорода при давлении 1 атм. Шефер и Теббен [82] получали PtO_2 при температуре около 1200° и давлении кислорода 0,127; 0,476 или 1,055 атм.

Грубе [84], исследуя потенциалы между электродами из окисла платины и водородными электродами, пришел к выводу, что,

* В последних сообщениях считают, что в интервале 1200 — 1800° образуется PtO_2 (Alcock, Platinum Metals Review, 5, № 4, 134 (1961); Chaston, ibid., 8, № 2, 50 (1964)).

поскольку платиновые электроды могут поляризоваться при напряжении вплоть до 2 в, вероятно существование неизвестной до сих пор четырехокиси платины. Изучая продукты прямого окисления платины кислородом, Вёлер [85] нашел, что серая плотная платиновая губка, возможно, переходит в черный окисел и даже гладкая полированная платиновая фольга может превращаться на поверхности в окисел платины. По мнению многих исследователей, окисел, полученный в результате реакции платиновой черни с кислородом, представляет собой моноокись платины или ее гидрат.

Лакруа [86] изучал изменения характера полированной поверхности платины после нагревания ее выше 1000° . Автор предполагал, что при таких высоких температурах в присутствии кислорода подвижность атомов на поверхности увеличивается. По его данным, платина не улетучивается при нагревании в кислороде ниже 1000° .

Лакруа установил, что окисел, полученный при испарении платины на воздухе, имел эмпирическую формулу Pt_2O , однако довольно низкое содержание в нем кислорода объяснял частичной диссоциацией окисла на раскаленном огнеупорном материале, на котором он осаждался.

Нужно надеяться, что исследования, связанные с объяснением действия кислорода на платину при нагревании, будут продолжены.

Палладий

Металлический палладий в виде порошка или компактного металла легко превращается в моноокись при относительно низкой температуре нагревания в пламени горелки Бунзена. Однако окись палладия нельзя использовать в виде весовой формы, отчасти по той причине, что количественное окисление требует очень длительного времени. Кроме того, при температуре около 875° давление диссоциации кислорода достигает 1 атм и при этом быстро образуется металлический палладий. Рауб и Плейт [72, 76] нашли, что окисел палладия полностью диссоциирует при 870° , в то время как вес палладиевой жести, нагретой в кислороде до 1200° , в течение первого часа увеличивается на 0,1% вследствие поглощения кислорода без образования поверхностной пленки окисла. При более длительном нагревании при этой температуре наблюдается медленная потеря веса, связанная с летучестью. Вес палладиевой пластинки в процессе нагревания в кислороде при 1300° в первые 0,5 час увеличивается приблизительно на 0,08%, а затем линейно уменьшается во времени, причем первоначальный вес достигается приблизительно за 5 час. При 1100° происходит увеличение веса на 0,05% за 5 час, после

чего вес почти не изменяется. При 900 и 1000° вес увеличивается на 0,007% за 1 час и 0,015% за 4 час, а при более продолжительном нагревании при этих температурах вес не изменяется. Если пластинку нагревают при 1200° в кислороде до максимального его поглощения, равного 0,095%, а затем охлаждают до 550°, то металл все еще удерживает 0,037% кислорода; при медленном охлаждении до комнатной температуры в нем остается 0,028% кислорода, но некоторое его количество может быть связано со следами неблагородных металлов. Пластинка, быстро охлажденная непосредственно от 1200° до комнатной температуры, очень медленно выделяет кислород при комнатной температуре, но практически весь кислород можно удалить нагреванием металла в вакууме приблизительно до 800°. Приведенные результаты показывают, что кислород присутствует в твердом растворе, но не в виде окисла палладия. Этот вывод подтверждают рентгеноструктурными измерениями параметра решетки после термической обработки. Сравнивая поведение палладия с поведением родия и платины в кислороде при высоких температурах, автор пришел к выводу, что платина — наиболее, а палладий — наименее летучий металл при температурах до 1200°, в то время как при 1300° наблюдается сравнительно небольшое различие в летучести всех трех металлов.

Родий

Металлический родий при высоких температурах на воздухе или в кислороде окисляется с образованием окиси родия (III). Несмотря на противоречивые указания на существование низших окислов, почти несомненно, что единственный продукт окисления родия при различных температурах до 1000° — Rh_2O_3 . Однако этот окисел нельзя использовать в виде весовой формы, так как для перевода даже 100 мг родиевой губки в соединение Rh_2O_3 может потребоваться нагревание в течение многих часов. Температура диссоциации Rh_2O_3 на воздухе точно неизвестна; согласно данным Гутбира [87], она составляет 1150°. Рауб и Плейт [76] показали, что при 1100° пластинка из родия покрытого после приблизительно 12 час нагревания составляет 8 мг/дм². При нагревании родиевой пластинки при 1200° в кислороде ее вес вначале в течение часа или около того увеличивается, а затем практически линейно уменьшается. При 1300° такое линейное уменьшение особенно заметно. Никакого удовлетворительного объяснения этого явления не выдвинуто*.

* Потерю родия из сплава родий — платина при 1400° приписывают образованию RhO_2 [Alcock, Platinum Metals Review, 5 № 4, 134 (1961)].

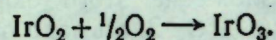
Иридий

Губчатый иридий или осажденный металл можно окислить до IrO_2 . Хотя температура диссоциации этого окисла с выделением кислорода неизвестна, Шефер и Хейтланд [81] получили кристаллы двуокиси нагреванием иридиевой фольги в атмосфере кислорода и азота при 1130—1150° и охлаждением полученной смеси газов, содержащей окись иридия (VI). При охлаждении происходит разложение этого окисла с образованием кристаллического осадка IrO_2 . Здесь надо отметить, что в результате продолжительного нагревания металлического иридия образуется соединение состава Ir_2O_3 (см. данные, приведенные в табл. 40). Эти данные следует считать только доказательством того, что окислы нельзя применять в качестве весовых форм при определении иридия. Наиболее существенный вклад в объяснение действия кислорода на иридий при высоких температурах был сделан Шефером и Хейтландом [81]. Эти авторы работали с температурами, значительно превышающими температуру диссоциации двуокиси иридия, и, таким образом, имели дело с системой иридий — кислород — летучая окись иридия. Капсулу со свернутой фольгой металлического иридия вставляли в трубку, через которую в качестве газа-носителя пропускали кислород и азот для удаления летучего окисла из капсулы. Количество летучего окисла иридия неизвестного состава определяли по разности в весе капсулы до и после нагревания. Смесь кислорода и азота медленно пропускали над иридием. Равновесие в системе изучали при различных скоростях пропускания газа, а также на основании некоторых других данных.

В основном метод заключался в экспериментальном определении x и y в уравнении состояния равновесия, включающем следующие величины: парциальное давление газообразного окисла иридия $p_{Ir_xO_y}$; парциальное давление кислорода p_{O_2} , которое принималось равным парциальному давлению пропускаемого кислорода, так как парциальное давление кислорода, выделяющегося при разложении окислов, мало; число молей металлического иридия, улетучивающегося в виде окисла n_{Ir} . Число молей кислорода в равновесной системе n_{O_2} принимали по аналогии с p_{O_2} равным числу молей пропускаемого кислорода. Таким образом,

$$x = \frac{n_{Ir}}{n_{O_2}} \cdot \frac{p_{O_2}}{p_{Ir_xO_y}}.$$

Учитывая возможность протекания различных реакций между кислородом и иридием и используя экспериментальные значения $p_{\text{Ir}_x\text{O}_y}$, получали изотермы, указывающие на образование соединения Ir_xO_3 . Чтобы определить значение x , авторы в качестве твердой фазы вместо иридия применяли окись иридия (IV) и поддерживали при той же температуре более высокое парциальное давление кислорода, чем при диссоциации IrO_2 . Данные опыта указали на протекание одной из трех возможных реакций между кислородом и IrO_2 :



Например, отношение $p(\text{IrO}_3)/p(\text{O}_2)^{1/2}$ постоянно только при 930 и 1030°.

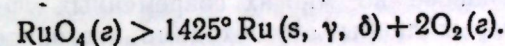
В заключение следует отметить, что авторы с достаточной убедительностью доказали наличие IrO_3 в летучих продуктах, полученных при нагревании иридия в кислороде при температурах 1034—1206° и парциальных давлениях кислорода 347—760,7 мм рт. ст. Подобные исследования необходимы также для решения вопросов, ответы на которые не получены до сих пор; например, получить для всех шести платиновых металлов летучие четырехокиси, такие, как OsO_4 . В своей работе авторы не смогли избежать присутствия небольших количеств других летучих газов, ассоциированных с IrO_3 ; их наличие, по-видимому, объясняет расхождение констант равновесия для каждой температуры приблизительно на 5%. Этим отклонениям соответствуют потери 0,6—5 мг иридия вместо 15—100 мг иридия, которые, по данным авторов, улетучиваются в виде окисла. Влияние потерь иридия в результате улетучивания на его определение показано при обсуждении данных, приведенных в табл. 40.

Рутений

Аналогия химического состава и характера реакций соединений рутения и осмия была, вероятно, причиной путаницы в объяснении поведения этих металлов при их взаимодействии с кислородом. В действительности в их поведении мало сходства. В отличие от осмия, который образует летучую четырехокись даже при комнатной температуре, образование заметных количеств RuO_4 при его нагревании на воздухе или в кислороде в пламени горелки Бунзена не доказано. Оба окисла легко получают при реакциях окисления водных растворов их солей, но непосредственно окислить металлический рутений или его соли до четырехокиси не так легко. Действительно, согласно опубли-

кованным данным, четырехокись рутения может разлагаться со взрывом при температуре около 100°, однако ее можно получить при более высоких температурах прямым окислением металла на воздухе. Хотя эта явная термодинамическая аномалия мало изучена, ее можно объяснить существованием различных форм RuO_4 . При отгонке можно получить два вида окислов осмия (VIII)—желтый и коричневый. Неустойчивая форма в виде желтых игл может быть получена конденсацией желтого дистиллата. При плавлении и последующем затвердевании желтых игл образуется коричневая форма; последнюю можно сублимировать и снова получить желтые кристаллы. Хотя четырехокись, полученная отгонкой, неустойчива, особенно в присутствии таких органических соединений, как этанол, в сухом состоянии ее можно хранить в темноте в запаянных трубках без заметного разложения.

В начале прошлого века появилось сообщение, что нагревание рутения в кислороде при 958° приводит к образованию четырехокиси рутения, которая конденсируется в колбе, охлаждаемой льдом. В 1961 г. Кемпбелл и др. [88] также считали, что RuO_4 образуется на воздухе при температурах выше 1425°. Объясняя потери веса при дифференциальном термическом анализе 0,2 г металла, они отмечали, что окисление RuO_2 до летучей RuO_4 должно поэтому происходить с большой скоростью при 1400—1500°, а выше 1425° сопровождаться разложением RuO_4 в газовой фазе, т. е.



Таким образом, казалось бы, можно объяснить одновременно существование RuO_4 на воздухе при температурах до 1400° и неустойчивость RuO_4 при температуре около 100°. Шефер и др. [89] установили, что рутениевая проволока при 1465—2090° в атмосфере кислорода и азота образует летучее соединение RuO_3 . По данным Реми [83], при высоких температурах (выше 600°) образуются следы четырехокиси рутения, которая при охлаждении разлагается. При обычных температурах четырехокись неустойчива.

Кемпбелл и др. [88] не обнаружили уменьшения веса при нагревании металла на воздухе до 1025°; медленное уменьшение веса наблюдалось при температурах 1025—1400° и более быстрое — при 1400—1515°. Возможно, потеря веса при температурах до 1025° не была обнаружена вследствие того, что весовые измерения производили с точностью до 0,5%, и определенные незначительных потерь рутения этим методом маловероятно.

Однако эти данные нашли подтверждение в работе Гилкрита [90], установившего, что пробы, взятые в тех же количествах, что и используемые Кемпбеллом, не теряют веса при прокаливании на воздухе. С другой стороны, Гилкрит обнаружил существенную потерю веса при нагревании миллиграммовых количеств металла или его двуокиси до 900—1000°. Форман [91] изучал потери рутения в процессе сжигания морских водорослей и при температурах ниже 500° не обнаружил существенной потери металла. Предварительная обработка исследуемого вещества азотной кислотой увеличивала потери.

При нагревании металла на воздухе в пламени горелки Бунзена всегда получают двуокись рутения, однако ее не рекомендуют использовать в качестве весовой формы, поскольку металл переходит в нее с трудом вследствие растворимости кислорода в двуокиси и невозможности достижения тесного контакта металла с кислородом. Совсем недавно Брандштетт и Вржештал (частное сообщение) предложили использовать двуокись рутения в качестве весовой формы для определения в количестве 50—100 мг. Они осаждали гидратированную окись карбонатом аммония и прокаливали ее на воздухе при температуре около 600° (см. [581]). По старым сведениям, конденсат раскаленного на воздухе металла содержит двуокись, из которой при 1000°, по-видимому, образуется RuO_4 , а затем после ее разложения RuO_2 ; таким образом, RuO_4 является промежуточным соединением. Данные о температуре и давлении кислорода при диссоциации окислов, указанные во многих современных учебниках, отличаются от старых данных. Необходимо повторное определение некоторых величин, так как, по некоторым данным, присутствие металлического рутения влияет на температуру диссоциации его окислов. Двуокись рутения, по-видимому, устойчива на воздухе при температуре 950° и давлении кислорода 50 мм рт. ст. Кемпбелл и др. [88] получили термограмму, на которой обнаружили эндотермический эффект при 185°, экзотермический эффект при 1350° и второй эндотермический эффект при температуре около 1450°, который был приписан переходам металлического рутения в γ - и δ -форму. Возникновение низкотемпературного эндотермического эффекта не нашло объяснения, так как при температурах ниже 1000° потери веса и кристаллические или фазовые переходы не наблюдались. Для объяснения медленной потери веса в интервале 1025—1400° предположили, что RuO_2 разлагается на металл и кислород. Однако наблюдаемая в действительности потеря веса приблизительно на 40% больше вычисленного значения. Потеря двуокиси рутения в результате улетучивания, по-видимому, не рассматривалась.

Осмий

В 1855 г. Фреми сообщил, что осмий при обычной температуре может окисляться до летучей четырехокиси. Кроме того, по имеющимся данным, четырехокись осмия можно отогнать непосредственно из осадков платиновых металлов при их обжиге. Сообщалось также, что при обычной температуре образцы сибирского осмистого иридия выделяют такое количество четырехокиси, которое полностью покрывает внутренние стенки запаянной трубки, содержащей минерал. С другой стороны, Берцелиус, Девиль и Дебре обнаружили, что существует металлический осмий, способ получения которого свидетельствует об устойчивости его к окислению при температурах более низких, чем температура плавления цинка. Автору книги удалось отогнать осмий непосредственно из природного эфиопского минерала, тогда как из тасманского осмистого иридия не удалось выделить осмий даже после очень сильного нагревания. В настоящее время один из наиболее эффективных методов приготовления стандартных растворов осмия заключается в прямом количественном окислении металлического осмия до четырехокиси осмия в пламени горелки Бунзена. При этом никакого другого продукта окисления осмия не было выделено. Однако Краус и Уилкин [92] подтвердили наблюдение Берцелиуса о существовании двух форм четырехокиси осмия, а именно белой формы, имеющей температуру плавления 39,5°, и желтого изомера, плавящегося при 41,0°. Эти разновидности можно получить путем переменного плавления и охлаждения, причем каждая из них имеет определенное давление паров. Огава [93] оспаривал приведенные данные, указав, что при отгонке образуется только одна форма, которая плавится при 40,6°. Он утверждал, что величины давлений, полученные Краусом, ошибочны, так как они получены в неравновесных условиях, и что в выбранной области температур образуется только одна разновидность четырехокиси осмия. Следовательно, существование энантиотропных форм четырехокиси осмия не доказано. Дальнейшее изучение природы и поведения четырехокисей осмия и рутения, полученных мокрым и сухим методами, дало бы полезную информацию и разрешило бы эту проблему.

Недавно в сообщении Гримли и др. [94] указывалось, что методом масс-спектропии при температурах 1373—2033° были получены данные, подтверждающие существование OsO_3^+ и OsO_4^+ — ионизированных состояний молекул OsO_3 и OsO_4 . Доказано также существование при температуре выше 1973° устойчивой молекулы OsO_2 . Окислы более низкой степени окисления осмия не были обнаружены.

Значение для анализа

С аналитической точки зрения обычно представляют интерес только результаты нагревания каждого платинового металла на воздухе при температурах около 1000° или более низких. Даже работая при таких температурах, нужно иметь в виду, что способ получения каждого металла может влиять на поведение металлов при прокаливании на воздухе. Так, предварительное восстановление окисла в водороде (этот процесс часто предшествует гравиметрическим определениям) может изменить дальнейшее поведение металла. Например, отмечали, что окисление рутения после предварительного восстановления замедляется. В работе Лакруа [86] отчетливо показано, что поверхность платиновой пластинки после нагревания металла на воздухе изменяется и на ней могут появиться углубления, полосы и поверхностная пленка. Поскольку объяснения этому явлению пока еще не найдено, предположение о более высокой подвижности атомов на поверхности металла в присутствии кислорода может частично объяснить не только уже известные реакции, но и противоречивые данные, полученные различными исследователями. Каким бы ни было объяснение летучести металлов на воздухе и их устойчивости в неокисляющих газах и несмотря на несовпадение результатов измерения температур диссоциации различных окислов и даже на очевидные противоречия принципам термодинамики, химик-аналитик имеет в своем распоряжении достаточно данных, чтобы избежать существенных экспериментальных ошибок. Так, например, обычно нельзя использовать окислы платиновых металлов в качестве весовых форм. Можно ожидать также существенных потерь веса при продолжительном нагревании на воздухе при высоких температурах миллиграммовых количеств платины, иридия и рутения. Продолжительное нагревание платиновых тиглей неизменно будет сопровождаться уменьшением их веса. В связи с этим важно заранее знать состав материала тигля. Помимо влияния состава материала тигля, надо учитывать, что механические свойства платинового тигля и его устойчивость к нагреванию на воздухе, а также в присутствии расплавленных смесей не сохраняются неограниченно долго.

Золото

Золото — самый благородный металл из всех элементов. В отличие от шести платиновых металлов его летучесть в кислороде при высоких температурах не доказана, а все известные окислы вследствие диссоциации имеют высокое давление кислорода при температурах пламени горелки Бунзена. Однако в

некоторых случаях нагревание в присутствии кислорода приводит к временному увеличению веса. Дюваль [95] нашел, что осажденное золото может адсорбировать кислород в количестве, зависящем от степени дисперсности осадка, природы осаждающего реагента и окружающей среды при прокаливании. Вес может увеличиться на 1% от взятого количества, но при продолжительном нагревании потеря веса точно соответствует первоначальному его увеличению. То, что и золотые тигли обладают таким свойством, не доказано. Дюваль [95] описал десять восстановителей для осаждения золота, применение которых приводит к увеличению веса на 1—6,5 мг при прокаливании 215—427 мг осажденного золота при температуре около 950° . Объяснение этого явления и его использование в некоторых случаях могло бы иметь научную ценность.

ГЛАВА 2

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ
СЕМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

РАЗДЕЛ I

ОТДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ ОТ РУТЕНИЯ

Методы отделения этих металлов от сопутствующих платиновых и неблагородных металлов включены в разд. II рассматриваемой главы. Методы, обсуждаемые ниже, ограничиваются в основном отделением осмия от рутения. Поскольку некоторые из этих методов применимы для выделения обоих металлов из сложных смесей, при изложении методик встречаются иногда повторения описания техники эксперимента.

Способность осмия и рутения при окислении в водной среде образовывать летучие четырехокиси в отличие от сопутствующих им платиновых и неблагородных металлов служит причиной ошибочного представления о сравнительной легкости их отделения. Большая часть обычных методов растворения этих металлов включает повторную обработку царской водкой, хлорирование в присутствии хлорида натрия или щелочное окислительное сплавление с последующим растворением плава в соляной кислоте. К сожалению, комплексные хлориды осмия и рутения с трудом переходят количественно в четырехокиси, что особенно заметно в солянокислых растворах рутения, и поэтому перед окислением такие растворы нуждаются в предварительной обработке.

Для определения остальных платиновых металлов важен применяемый растворитель, так как неудачный его выбор может затруднить дальнейший анализ осадков или раствора.

Для одновременного выделения обоих металлов можно использовать окисление броматом натрия, бромноватой кислотой, хлорной кислотой, хлором в щелочной среде, висмутатом, перманганатом, соединениями церия(IV), двуокисью свинца, пероксодисульфатом и т. д.

Чтобы выделить осмий и рутений из сложной смеси, можно вначале избирательно отделить осмий азотной или серной кислотой и перекисью водорода, а затем выделить рутений или одновременно выделить оба металла при помощи одного из упомянутых выше окислителей, например хлорной кислоты.

Предложены методы последовательного отделения осмия и рутения. В этих методах используют такие окислители и среды, применение которых требует довольно длительной обработки растворов для последующего определения в них платиновых металлов, сопутствующих осмию и рутению.

Методы предварительного совместного отделения осмия и рутения стали развиваться только в последнее время; возможно, они позволят упростить последующие разделения. Среди большого числа сильных окислителей хлорная кислота оказалась наиболее эффективной.

Наряду с выбором окислителя химик-аналитик должен позаботиться и о выборе наиболее подходящего поглотителя. Иногда этот выбор зависит от того, последовательно или одновременно нужно улавливать четырехокиси обоих металлов.

Растворы, применяемые для поглощения четырехокисей
осмия и рутения

Едкий натр

Для одновременного улавливания четырехокисей осмия и рутения лучшим реактивом считается раствор щелочи. Роджерс и др. [96] в качестве поглотителя применяли 10%-ный раствор едкого натра. В этом случае последующая обработка раствора состояла в подкислении соляной кислотой, фильтровании и доведении раствора до 0,2 н. по кислоте с последующим осаждением тионалидом. Такой метод дает удовлетворительные результаты, но он трудоемок.

Для поглощения четырехокиси рутения, полученной окислением хлорной кислотой и висмутатом натрия [97, 98], применяли 6 н. раствор едкого натра. В этом случае рутений выделяли из щелочного раствора этанолом, применяя в качестве коллектора гидроокись магния, а затем определяли колориметрически.

В последнее время едкий натр редко применяют в анализе, особенно при определении малых количеств металла, поскольку при этом возможно загрязнение кремнием, железом и т. д., а также накапливание в растворе при последующих операциях больших количеств солей, затрудняющих анализ.

Соляная кислота

Соляная кислота не применяется для улавливания осмия даже в том случае, если одновременно с четырехокисью осмия используется окислитель. Из соляной кислоты может улететь некоторое количество четырехокиси осмия, так как его восстановление до

низшего состояния окисления происходит во времени. Обычно подобное явление наблюдается и при улавливании рутения. В том случае, когда соляную кислоту применяют в качестве поглотителя, в нее добавляют восстановитель — двуокись серы. Однако 6 М соляную кислоту с успехом можно применять для улавливания рутения даже без охлаждения или добавления восстановителя [99] (см. методику 144). В этом случае рутений не теряется даже при выпаривании 10 мл поглотителя до объема 1 или 2 мл.

Соляная кислота — двуокись серы

Чаще всего в качестве поглотителя для четырехокисей осмия и рутения применяют соляную кислоту (1 : 1), насыщенную двуокисью серы. Этот раствор с успехом использовал Гилкрис [100] для поглощения 0,1 г осмия.

Недавние исследования дали полезные сведения об эффективности этого реагента и его пригодности для последующих методов определения. Для спектрофотометрических методов (таких, как тиомочевинный метод), которые зависят от природы частиц осмия в растворе, важна его «предыстория». Реакция тиомочевины со свежеприготовленными дистиллатами протекает удовлетворительно. Если дистиллаты выдержать в течение нескольких часов, интенсивность розовой окраски уменьшается; после выдерживания раствора в течение 24 час окраска не появляется. Это объясняют тем, что свежий дистиллат содержит четырехокись осмия, которая при стоянии восстанавливается до низшей степени окисления. Это предположение объясняет вывод Сендела [101] о том, что удаление двуокиси серы из поглотителя путем выпаривания раствора по методу Гилкриса [100] приводит к заниженным результатам при определении осмия; последнее становится заметнее при определении небольших количеств металла. Позже наблюдения Сендела были подтверждены и, по-видимому, дополнены новыми данными, полученными другими авторами [102], которые отмечали, что, если дистиллат выдержать при комнатной температуре в течение 12—16 час, потеря осмия не наблюдается ни при стоянии, ни при последующем концентрировании раствора кипячением.

Однако Гейльман и Неб [103] недавно показали, что при выпаривании как свежеприготовленного, так и постоявшего раствора осмия в соляной кислоте, содержащей двуокись серы, потери осмия не наблюдаются. Этот вывод не противоречит приведенному ранее объяснению, что низкие результаты, полученные при определении микрограммовых количеств осмия, возможно, обусловлены не потерями в результате дистилляции при

выпаривании солянокислого раствора, содержащего двуокись серы, а меньшей чувствительностью постоявшего раствора к реакции с тиомочевинной. К тому же известно, что тиомочевинный метод неприменим к постоявшим дистиллатам, содержащим соляную кислоту и двуокись серы.

Для колориметрического определения осмия в выпаренном растворе поглотителя Неб [104] применял хлорид тетрафениларсония. Этот реагент взаимодействует с осмием (IV) и образует желтое комплексное соединение, экстрагируемое хлороформом.

В заключение следует подчеркнуть, что ионные формы осмия в растворе, необходимые для протекания тиомочевинной реакции, неизвестны и их идентификация в растворе соляной кислоты, содержащей двуокись серы, была бы очень интересна и полезна.

На выбор поглотителя, особенно при гравиметрических определениях осмия, когда требуется относительно высокая точность, влияет и другой фактор — присутствие в растворе двуокиси кремния, которая может выщелачиваться из сосуда при выпаривании или попадать в раствор из реактивов. При использовании таких поглотителей, как бромистоводородная кислота или соляная кислота, содержащая двуокись серы, перед определением металла необходимо выпаривать растворы для удаления затрудняющих анализ веществ (например, двуокиси серы) и для облегчения последующего контроля кислотности раствора. Однако двуокись кремния, выделяющаяся из раствора при выпаривании некоторых поглотителей, захватывает осмий и удерживает его так прочно, что на воздухе он не удаляется даже при прокаливании [102]. Если в качестве поглощающей жидкости применять соляную кислоту, содержащую двуокись серы, то двуокись кремния, выделенная при выпаривании такого раствора, не содержит осмия, и поэтому даже в тех случаях, когда вследствие присутствия кремния ошибка значительна, рекомендуют именно этот поглотитель, несмотря на необходимость полного удаления двуокиси серы.

Бромистоводородная кислота

В качестве поглотителя четырехокисей осмия и рутения применяют бромистоводородную кислоту. Раствор кислоты (48%-ный, ч. д. а.) дважды перегоняют, отбрасывая первую и последнюю порции. В некоторых случаях вместо двуокиси серы используют НВг, поскольку последняя более эффективна и облегчает подготовку раствора для последующих определений. Получающийся дистиллат не требует выпаривания досуха для разрушения сульфитных комплексов и выдерживания перед выпариванием. Однако двуокись кремния, выделяющаяся при

выпаривании бромистоводородной кислоты, может содержать осмий, и если эта потеря существенна, бромистоводородную кислоту применять не следует. Бромистоводородную кислоту, применяемую в качестве поглотителя, желательно охлаждать ледяной водой.

Соляная кислота — тиомочевина

Раствор тиомочевины в соляной кислоте впервые применили в качестве поглотителя для четырехоксида осмия, чтобы избежать заниженных результатов при колориметрическом определении осмия в дистиллатах, содержащих только соляную кислоту и двуокись серы. Поскольку тиомочевину используют в качестве реагента и для колориметрического определения рутения, ее, по-видимому, можно применять для улавливания этого металла, так же как и осмия. Однако данных, подтверждающих это предположение, нет, хотя, по мнению автора, тиомочевина — лучший абсорбент. При определении микрограммовых количеств осмия применение тиомочевины позволит увеличить скорость определения и упростить методику. Максимальное количество тиомочевины, необходимое для поглощения, зависит от количества подлежащего отгонке осмия и от объема поглотителя. В процессе перегонки в результате разложения тиомочевины сера может выпасть в осадок. Обычно достаточно одного фильтрования для ее удаления. Необходимо тщательно смывать раствор комплексных соединений осмия с тиомочевинной из поглотительных колб. Уэстленд и Бимиш [105] для улавливания осмия, окисленного хлорной кислотой, применяли растворы тиомочевины в соляной кислоте и этиловом спирте. Поглотитель смывали смесью этанол — соляная кислота (1:1) в мерную колбу, из которой раствор после фильтрования переносили в кювету. В тех случаях, когда в дистиллат попадали окислители, например хлор, авторы повышали количества тиомочевины от 2 до 5%.

Перекись водорода

Роджерс и сотр. [96] впервые применили 3%-ный водный раствор перекиси водорода, охлаждаемый льдом, для улавливания четырехоксида рутения, полученной при окислении рутения броматом. Дистиллат кипятили для удаления избытка перекиси водорода; так как последняя может реагировать с осадителем при последующем определении металла. Выпаривать раствор не обязательно. Продажный 3%-ный раствор перекиси водорода, содержащий ацетанилид в качестве стабилизатора, применять нельзя.

Тирс и др. [21] использовали охлажденные растворы перекиси водорода для улавливания рутения после окисления его хлорной кислотой. При кипячении таких растворов рутений не теряется, и для гравиметрического определения рутения можно использовать непосредственно отфильтрованный дистиллат. Позже Уэстленд [105] успешно применял перекись водорода в качестве поглотителя для осмия и рутения, отогнанных одновременно из хлорнокислых растворов. В этом случае требуется избыток перекиси водорода и следует избегать даже непродолжительного кипячения дистиллатов. Кипячение вызывает разложение перекиси, которое значительно ускоряется вследствие каталитического действия благородных металлов. Это следует учитывать и при переливании дистиллата, содержащего осмий; операцию необходимо проводить возможно быстрее, при этом лучше переносить охлажденный раствор в охлаждаемый сосуд.

Растворы осмия и рутения, содержащие перекись водорода, обычно непригодны для дальнейшего спектрофотометрического определения этих металлов. При выпаривании растворов с целью получения требуемых концентраций элементов происходит потеря обоих металлов, особенно осмия. Кроме того, очень мало известно о природе ионных форм осмия и рутения в бесцветных растворах этих элементов.

Другие поглощающие жидкости

В качестве поглотителя для четырехоксида рутения можно применять различные восстановители. В тех случаях, когда для колориметрического определения рутения использовали 1,10-фенантролин, поглотителем четырехоксида рутения служил раствор солянокислого гидроксилamina в соляной кислоте [106]. Для улавливания рутения без особого успеха использовали поглотители, содержащие небольшой избыток реагентов, применяемых для колориметрического или гравиметрического определения, за исключением только осаждения осмия и рутения приводит к образованию осадков, плохо коагулирующих и трудно фильтрующихся.

Окислители, используемые для получения четырехокисей

До настоящего времени в качестве реагентов для избирательного отделения осмия применяли только азотную кислоту и перекись водорода. Для одновременного окисления обоих металлов применяли более или менее успешно следующие реагенты: бромат натрия — серную кислоту, бромноватую кислоту,

хлорную кислоту, гипохлорит натрия, персульфат аммония, соединения церия(IV), перманганат и хромат.

Азотная кислота

Описание различных приборов, применяемых для отгонки и улавливания осмия и рутения, приведено в ч. 2, гл. 7.

Обычно для окисления осмия используют азотную кислоту. Она избирательно окисляет этот металл в отсутствие следов других окислителей, серной кислоты и т. д. и при условии, что концентрация азотной кислоты ниже 5 н. Эта кислота особенно хорошо окисляет соединения осмия в щелочной среде или бромосмат аммония. В случае хлороосмата при использовании азотной кислоты в качестве окислителя требуется длительное кипячение, поэтому предпочитают другие окислители, например хлорную кислоту. С успехом можно применять и серную кислоту. Отгонка осмия значительно ускоряется, если к сернокислому раствору добавить немного азотной кислоты. Однако в таких условиях в заметных количествах будет отгоняться и рутений. Установлено, что рутений отгоняется из серной кислоты при сильном нагревании [53]. Азотная кислота непригодна для непосредственного извлечения осмия из сплавов, содержащих железо, никель и медь, которые применяются для коллектирования платиновых металлов из руд и концентратов [107] или из железо-никелевых метеоритов [108]. В этих случаях осмий образует комплексные соединения с оксидами азота, выделяющимися в процессе растворения. Сендел [108] избежал этого, растворив осмий в серной кислоте, а железо и никель одновременно в соляной кислоте с последующим окислением соли железа(II) перманганатом калия и отгонкой осмия из азотно-кислого раствора. Если для растворения сплава применяли соляную кислоту, образующиеся хлориды переводили в сульфаты выпариванием с серной кислотой при возможно более низкой температуре и в присутствии сульфата железа(II) для предотвращения окисления осмия до четырехоксида. Хлорная кислота в качестве окислителя особенно удобна при анализе сплавов неблагородных металлов [109]. Такие сплавы полностью растворяются в хлорной кислоте; при этом осмий и рутений выделяются в виде летучих четырехоксида, которые можно уловить одним из упомянутых выше поглотителей.

Азотную кислоту с успехом применяли для избирательного отделения осмия в присутствии других платиновых металлов. Однако последующее отделение рутения требует предварительного выпаривания с серной кислотой до появления паров SO_3 для удаления азотной кислоты. При этом теряются небольшие

количества рутения; эти потери особенно значительны в случае определения миллиграммовых количеств металла. Для таких определений указанный метод применять не рекомендуется, и в качестве окислителя лучше использовать перекись водорода.

Перекись водорода

Перекись водорода служит как избирательным окислителем для осмия, так и в качестве поглотителя четырехоксида рутения. Для поглощения применяют уже упомянутый ранее охлажденный 3%-ный раствор перекиси водорода, тогда как для окисления требуется более концентрированный раствор, содержащий небольшое количество серной кислоты, особенно в случае окисления гексахлороосмата. До настоящего времени окисление осмия перекисью водорода проводили сразу после совместного отделения четырехоксида рутения и осмия хлорной кислотой. При этом дистиллат четырехоксида осмия и рутения собирали в охлажденный раствор перекиси водорода, переносили в перегонную колбу и отгоняли осмий путем нагревания раствора, к которому добавляли небольшое количество серной кислоты. Следует осторожно переносить раствор в перегонную колбу, так как перекись водорода окисляет осмий до четырехоксида. Кроме того, избирательность удаления осмия в некоторой степени зависит от количеств обоих металлов. Было найдено, что, если содержание обоих металлов превышает 15 мг, к перегоняемой жидкости необходимо добавлять большой избыток перекиси водорода, так как каталитическое действие металлов приводит к интенсивному ее разложению, что сопровождается совместной отгонкой некоторого количества рутения. Этого можно избежать, добавляя избыток 30%-ного раствора перекиси водорода и поддерживая температуру раствора не выше 120°. После отделения осмия к раствору в перегонной колбе добавляют серную кислоту, осторожно вводят 10%-ный раствор бромата натрия или бромноватую кислоту и отгоняют рутений при кипячении.

Обращает на себя внимание влияние таких реагентов, как серная кислота, на выбор метода последующего определения платиновых металлов. При отгонке осмия из раствора серной кислоты, содержащего перекись водорода, окислы серы, отгоняющиеся вместе с четырехокисью, мешают в дальнейшем определении осмия гравиметрическим методом с помощью некоторых реагентов. Так, осадок тионалида осмия не коагулирует в присутствии серной кислоты, а перед осаждением осмия 2-фенилбензотриазолом в этих условиях требуется добавление гидроксидов [53].

Бромат натрия — серная кислота

Растворы бромата натрия и серной кислоты применялись для получения четырехоксида рутения после отделения осмия с помощью азотной кислоты и последующего выпаривания раствора для удаления окислов азота. Как уже отмечали ранее, непосредственное нагревание раствора с серной кислотой до выделения ее паров может вызвать потерю некоторого количества рутения; предварительное выпаривание раствора с соляной кислотой позволяет избежать этого. Последующее разделение остальных платиновых металлов в присутствии большого количества солей, образующихся в результате разложения бромата натрия, затруднительно, особенно при определении небольших количеств платиновых металлов. Поэтому Уэстленд [53] применял в качестве окислителя бромноватую кислоту. Следует отметить, что для совместной отгонки осмия и рутения из растворов, содержащих большое количество соляной кислоты, можно применять бромат натрия в сернокислом растворе без предварительного нагревания раствора до выделения паров серной кислоты. Однако в присутствии хлорида натрия образование четырехоксида затрудняется. При отгонке больших количеств рутения из раствора, содержащего немного соляной кислоты, особенно при быстром нагревании, в горле перегонной колбы может появиться черный налет. При осторожной отгонке миллиграммовых количеств рутения этого не происходит. Налет трудно удаляется, но иногда его можно удалить путем хлорирования в присутствии хлорида натрия.

Хлорная кислота

Несмотря на широкое использование хлорной кислоты в качестве окислителя для получения четырехоксида осмия и рутения, известно мало количественных данных, характеризующих этот метод. Для совместного отделения осмия и рутения после их концентрирования в железо-медно-никелевых сплавах самый эффективный окислитель — хлорная кислота. Ее также применяют для окисления осмия и рутения в растворах, содержащих небольшое количество соляной кислоты; в этом случае она имеет преимущество перед броматом натрия. Кавана [109] применял 70—72%-ный раствор хлорной кислоты для определения миллиграммовых количеств осмия и рутения в сплаве железо—медь—никель; Сен-Гупта [110] таким же способом определял оба металла в метеоритах. Во всех случаях кислота полностью растворяла сплавы. Уэстленд [51] применял хлорную кислоту для выделения осмия и рутения из дистиллатов, содержащих соляную

кислоту и двуокись серы, после выпаривания их до небольшого объема. Хлорная кислота особенно эффективна в качестве окислителя при совместной отгонке четырехоксида осмия и рутения и улавливании их перекисью водорода.

В качестве окислителя применяли также хлорную кислоту, содержащую небольшое количество висмутата натрия. Де Форд [97] и Керрах и др. [98] отдавали предпочтение этому раствору, а не хлорной кислоте, хотя при этом можно ожидать дополнительных трудностей при определении других платиновых металлов после отделения рутения. Во всяком случае, количественные данные показывают, что этот метод не имеет преимуществ.

Можно допустить, что висмутат натрия, добавляемый к хлорной кислоте, способствует более быстрому окислению рутения до четырехоксида еще до приобретения хлорной кислотой окислительных свойств и помогает разрушению небольших количеств хлорида, оставшегося от предшествующих операций. Де Форд использовал в качестве поглотителя раствор едкого натра и осаждал гидроокиси путем нагревания с этанолом, применяя в качестве коллектора гидроокись магния.

Несмотря на то что хлорную кислоту наиболее часто применяют для окисления рутения, данных о сочетании окисления с обычными методами определения благородных металлов в литературе не имеется. Следует ожидать, что они появятся в ближайшем будущем.

В последнее время хлорную и серную кислоты стали применять для отгонки четырехоксида рутения, которую улавливали разбавленным раствором соляной кислоты, содержащим хлорид гидроксиламмония. Способ, описанный в методике 138, сочетали с использованием 1,10-фенантролина в качестве реагента для спектрофотометрического определения рутения.

Гипохлорит натрия

При окислении гипохлоритом натрия в противоположность окислению в сернокислой или хлорнокислой средах удается избежать образования налетов осмия и рутения на стенках сосудов при перегонке. При использовании щелочных растворов гипохлорита, по-видимому, по мере отгонки, нейтрализации щелочного раствора и образования хлоридов протекает процесс гидролиза и выделяются объемистые осадки гидроокисей.

Тем не менее в особых случаях отгонка с помощью гипохлорита может оказаться очень полезной. Тирс и др. [21] обрабатывали металлический рутений или осадок, содержащий рутений, хлором и раствором едкого натра; при этом происходили одновременно растворение металла и отгонка его четырехоксида.

Метод заключается в следующем. Осадок вместе с бумажным фильтром смешивают в колбе для перегонки с раствором щелочи, содержащим 20 г едкого натра в 150 мл воды, пропускают в раствор одновременно хлор и азот до насыщения раствора хлором и кипятят раствор в течение 15 мин. Хлор разрушает фильтровальную бумагу и легко взаимодействует с металлическим рутением. Описание этого способа приведено в методике 3. Его рекомендуют для получения солей рутения, а также для количественного определения осмия и рутения в мелкодисперсных остатках и т. п. материалах. Метод не был проверен на материалах, содержащих другие платиновые металлы, на сложных смесях, содержащих неблагородные металлы, или на компактных металлах.

Пероксодисульфат аммония

Пероксодисульфат был использован для отгонки рутения из азотнокислых растворов. Тирс и др. [21] считают этот реагент непригодным для окисления рутения в азотнокислом растворе свинцового сплава. Николаеву и Синицыну [111] удалось отогнать рутений из азотнокислых растворов путем окисления пероксодисульфатом аммония в присутствии ионов серебра. В этих условиях окисление до четырехоксида происходит более интенсивно, чем при окислении рутения броматом натрия в серной кислоте. В присутствии бромата натрия в сернокислой среде не удавалось отогнать рутений из раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, однако с помощью пероксодисульфата аммония в присутствии ионов серебра можно окислить до четырехоксида более 50% рутения. Повышение концентрации азотной кислоты облегчало выделение четырехоксида. Предполагают, что пероксодисульфат окисляет серебро(I) до $\text{Ag}(\text{II})$, которое и реагирует затем с рутением.

Следует отметить, что этот метод может быть полезен только в отдельных случаях; введение ионов серебра в раствор, содержащий остальные благородные металлы, затруднит в дальнейшем их разделение и определение.

Другие окислители

Кроме упомянутых выше окислителей, которые применялись для количественного анализа, существует много других реагентов для получения четырехоксида. Некоторые из них использовались для качественных испытаний и, несомненно, пригодны и для количественного определения. Например, для получения четырехоксида осмия и рутения можно применять перманганаты

и хроматы. Такие реагенты могут быть использованы для специальных целей, однако не следует подбирать окислитель только по величине его окислительно-восстановительного потенциала. Даже в тех случаях, когда не нужно анализировать раствор, из которого отогнаны четырехокиси, следует избегать образования в этом растворе веществ, способных отгоняться вместе с летучими окислами осмия и рутения.

Гейльман и Неб [103] указали на затруднения, возникающие при окислении перманганатом в сернокислом растворе. Перманганат оказался непригодным для окисления микрограммовых количеств металла, так как образующаяся при реакции двуокись марганца захватывает осмий в количествах 2—7 мкг.

Гейльман и Неб проверили действие большого числа окислителей для окисления микрограммовых количеств осмия и рутения и нашли, что величина потерь четырехоксида при нагревании отчасти зависит от формы сосудов: потери при нагревании растворов в стаканах были меньше, чем в чашках. Следует отметить, что выпаривание до 2 мл раствора, полученного после поглощения четырехоксида осмия или рутения раствором соляной кислоты, содержащим двуокись серы и 0,5 мл 60%-ной хлорной кислоты, почти не приводит к потере металлов.

Вероятно, в связи с затруднениями, возникающими при работе с хлорной кислотой, авторы рекомендуют для 25—30 мл раствора, содержащего осмий или рутений, использовать в качестве окислителя окись хрома(VI) в количестве 0,5—1 г. По их мнению, этот окислитель следует применять особенно в тех случаях, когда в растворе присутствуют галогениды или органические соединения. Висмутат или окись хрома(VI), несомненно, способствуют более быстрому образованию четырехоксида, и их действие более продолжительно, но ими не следует пользоваться при количественном отделении обоих металлов. Присутствие этих окислителей в растворе осложняет определение других платиновых металлов.

Обычно осмий и рутений, содержащиеся в различных материалах (исключая руды и т. п.), переводят в раствор путем сплавления со щелочами или хлорированием. При этом можно использовать любой окислитель, упомянутый выше. При анализе руд и концентратов осмий и рутений вместе с другими благородными металлами концентрируют в сплавах со свинцом или другими неблагородными металлами. При определении в сплавах только осмия и рутения удобнее применять для растворения сплава и одновременного окисления рутения и осмия хлорную кислоту. О способах определения остальных платиновых металлов в растворе хлорной кислоты после отгонки из нее четырехоксида в литературе не сообщается. Наименее благоприятной

средой для окисления осмия и рутения является соляная кислота. В этом случае рекомендуют насыщать солянокислый раствор двуокисью серы, выпаривать его до малого объема и уже после этого применять в качестве окислителей хлорную или бромноватую кислоту.

В дальнейшем разделение осмия и рутения проводят в растворе, содержащем один или смеси следующих реактивов: едкого натра, соляной, бромистоводородной, хлорной и серной кислот и перекиси водорода. Методы определения этих элементов в сложных материалах, таких, как сплавы с неблагородными металлами, или в смесях с сопутствующими платиновыми металлами описаны в разд. II этой главы. Такие материалы требуют некоторой предварительной обработки, в результате которой получают тот или иной из вышеупомянутых растворов.

Отделение осмия азотной кислотой и рутения бромноватой кислотой

Методика 1 [100]

Отделение осмия. Щелочной раствор, содержащий осмий и рутений, смесь их солей или выпаренный солянокислый раствор этих элементов, переносят в прибор для перегонки, описанный в ч. 2, гл. 7, рис. 4. В приемник В наливают 150 мл свежеприготовленного раствора соляной кислоты (1:1), насыщенного двуокисью серы. Во второй (С) и третий (D) приемники приливают по 50 мл того же раствора. Если необходимо увеличить объем раствора до ~150 мл, в перегонную колбу добавляют воду. Затем через вводную трубку добавляют азотную кислоту (1:1) в таком количестве, чтобы получить 5 н. раствор. Отгонку проводят при медленном и равномерном просасывании через систему воздуха или лучше азота. Щелочные растворы осмия кипятят с азотной кислотой не менее 1 час, растворы комплексных хлоридов требуют кипячения примерно в течение 5 час. В обоих случаях для проверки полноты отделения осмия продолжают отгонку, для этого переносят дистиллат в стакан для осаждения осмия и наливают в первый приемник 50 мл раствора соляной кислоты, насыщенного двуокисью серы.

Объединенные дистиллаты осмия выпаривают до нескольких миллилитров и повторяют выпаривание четыре раза, добавляя концентрированную соляную кислоту. Раствор разбавляют, фильтруют через фарфоровый тигель с пористым дном и подготавливают раствор для гравиметрического или спектрофотометрического определения осмия. Некоторые из этих методов описаны в соответствующих главах.

Отделение рутения. Переносят жидкость из перегонной колбы в стакан и выпаривают раствор досуха. Добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и вновь выпаривают до получения сухих солей. Эту операцию повторяют четыре раза. Затем прибавляют 10 мл воды и 10 мл серной кислоты (1:1) и повторяют выпаривание на водяной бане. Раствор нагревают до выделения паров серной кислоты, охлаждают, прибавляют 3 мл воды и повторяют нагревание до появления паров. Нельзя нагревать раствор выше 120° или в течение длительного времени. К остатку добавляют воду и переносят раствор в перегонную колбу, избегая смачивания горла колбы. В первый приемник наливают 150 мл раствора соляной кис-

лоты, насыщенной двуокисью серы, а во второй и третий приемники — по 50 мл этого раствора. К 50 мл раствора в перегонной колбе добавляют 50 мл 5%-ного раствора бромноватой кислоты и кипятят около часа; затем прибавляют 25 мл бромноватой кислоты и кипятят еще час.

Растворы из приемников объединяют и выпаривают до влажного остатка. Выпаривание повторяют с соляной кислотой, как описано для раствора осмия, но не досуха. Добавляют несколько миллилитров соляной кислоты, нагревают, разбавляют и фильтруют через фарфоровый тигель с пористым дном. Раствор подготавливают для спектрофотометрического или гравиметрического определения рутения.

Примечание. Приведенный выше метод можно применять для макроколичеств металла и для количеств в несколько миллиграммов, меняя соответствующим образом объемы растворов реагентов, добавляемых в перегонную колбу. Однако необходимо, чтобы объем раствора в приемниках был достаточно велик и в растворе присутствовала двуокись серы. Последнее обеспечивается пропусканием газа через отводную трубку в соединительной трубке приемников. Объемы жидкости в приемниках не должны быть меньше 50 мл даже при отгонке миллиграммовых количеств осмия с использованием избытка азотной кислоты для окисления, например когда необходимо определить осмий в свинцовом корольке или в железном сплаве. Кроме того, раствор соляной кислоты, насыщенный двуокисью серы, можно с успехом заменить такими поглотителями, как бромистоводородная кислота или перекись водорода.

При использовании вышеуказанного метода в растворе после отгонки рутения можно после соответствующей обработки определить остальные платиновые металлы. Эти методы приведены ниже.

Совместная отгонка осмия и рутения из растворов хлорной кислоты и их последующее разделение

Методика 2 [105]

Прибор для перегонки описан в ч. 2, гл. 7 (рис. 9 или 10).

Отгонка обоих металлов. Раствор (около 100 мл), содержащий от нескольких миллиграммов до приблизительно 20 мг осмия и рутения в щелочной, солянокислой, бромистоводородной или сернокислой средах, переносят в перегонную колбу. Добавляют 100 мл воды в ловушку, 30 мл 3%-ного раствора перекиси водорода в первый приемник и по 10 мл раствора перекиси водорода в остальные два приемника. В барботер, находящийся в конце системы, добавляют около 5 мл 5%-ного раствора тиомочевины в смеси этанол — соляная кислота (1:1) и отсасывают со скоростью 3—6 пузырьков воздуха в 1 сек. Приемники охлаждают льдом и присоединяют водоструйный насос к холодильнику, находящемуся между ловушкой и первым приемником. В перегонную колбу прибавляют 60 мл 70—72%-ной хлорной кислоты при отгонке макроколичеств металла или 20 мл для отгонки микроколичеств. Кипятят раствор в течение 30 мин после появления паров хлорной кислоты. Нагревают примерно 1 час. Затем через воронку в ловушку прибавляют 15 мл хлорной кислоты и кипятят раствор в ловушке в течение 25 мин.

Отделение осмия. Осторожно переносят жидкость из приемников в новую перегонную колбу, охлаждая при этом приемники и колбу попеременно, чтобы избежать потери осмия. Приемники и соединительные трубки промывают 5%-ной серной кислотой, затем тщательно удаляют кислоту из трубок и приемников, так как ее присутствие мешает коагуляции осмия при осаждении его тионалидом. В ловушку прибавляют 100 мл воды,

в первый приемник — 30 мл бромистоводородной кислоты (дважды перегнанная, 48%-ный раствор) и по 10 мл — в два последующих приемника. В барботер добавляют раствор тиомочевны. Приемники охлаждают льдом и пропускают воду через холодильник.

Прибавляют к раствору в перегонной колбе 40 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 5 мл концентрированной серной кислоты. Просасывают через систему воздух и осторожно кипятят жидкость в течение 30 мин (чрезмерное нагревание приводит к вспениванию и преждевременной потере перекиси водорода). В ловушку добавляют 15 мл хлорной кислоты и кипятят жидкость в ловушке в течение 25 мин при очень осторожном отсасывании, чтобы избежать попадания хлорной кислоты из перегонной колбы в приемники.

Методы последующего определения осмия. Если осмий определяют гравиметрически осаждением тиналидом, то переносят жидкость из приемников в подходящий стакан, соблюдая указанные выше предосторожности, и промывают приемники 10%-ным раствором бромистоводородной кислоты. Содержимое стакана выпаривают на водяной бане до 5 мл и осаждают осмий (методика 78).

При спектрофотометрическом определении выпаривание проводят в соответствии с выбранной методикой. Для этого не требуется поглощения четырехоксида осмия непосредственно раствором тиомочевны. Методика выполняется следующим образом.

В ловушку добавляют до 20 мл 1%-ного раствора перманганата калия, а в три приемника, в порядке расположения их от ловушки, наливают 15,5 и 5 мл 2%-ного раствора тиомочевны в смеси этанол — соляная кислота (1:1). В остальном повторяют операции, указанные выше для отделения осмия. После того как кипячение раствора в перегонной колбе закончено, кипятят раствор в ловушке в течение 10 мин. Отключают насос и помещают приемники на 15 мин в стаканы с водой, имеющей температуру 85°. Переносят растворы из приемников в мерную колбу на 50 мл, смывая смесь этанол — соляная кислота (1:1), и доводят до метки тем же раствором. Полученный раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 (диаметр 11 см) в кювету. Светопоглощение измеряют на фоне раствора этанол — соляная кислота (1:1) (см. методики 153 и 154). Калибровочную кривую строят по значениям светопоглощения растворов с известным содержанием осмия, полученным по этой же методике.

Удаление рутения из раствора после отгонки осмия. Ни один из методов не дает удовлетворительных результатов при непосредственном определении рутения в растворе после отгонки осмия.

При отгонке рутения в ловушку прибавляют 100 мл воды, в первый приемник — 30 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, содержащего 1 мл концентрированной бромистоводородной кислоты, а в остальные два приемника — по 10 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. При необходимости наливают в барботер раствор тиомочевны. Пропускают воду через холодильник. Через систему осторожно просасывают воздух, избегая вспенивания жидкости, и прибавляют в перегонную колбу 10 мл концентрированной серной кислоты и избыток (обычно 20—30 мл) 10%-ного раствора бромата натрия. Окислитель прибавляют осторожно порциями по несколько миллилитров (или лучше вначале 15 мл, а затем постепенно), прерывая кипячение перед добавлением оставшегося количества раствора бромата. Общее время кипения составляет 1 час. Затем в ловушку прибавляют 15 мл хлорной кислоты и кипятят жидкость в ловушке в течение 30 мин при очень осторожном отсасывании, чтобы избежать улетучивания хлорной кислоты. В первый приемник прибавляют 8 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и осторожно нагревают его для растворения небольшого количества выделившегося рутения. Жидкость из трех приемников переносят в стакан и вы-

паривают до ~1 мл или до влажного остатка. Выпаривания досуха избегают, так как соли рутения могут перейти в нерастворимое состояние. Если все же произойдет выпаривание до образования сухих солей, то прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, кипятят в стакане, закрытом часовым стеклом, и затем выпаривают до влажного остатка.

Остаток растворяют и определяют рутений осаждением тиналидом или соответствующим спектрофотометрическим методом.

В методы, приведенные выше, как для разделения осмия и рутения, так и для их совместного отделения можно внести некоторые изменения.

1. Для совместной отгонки осмия и рутения можно вместо хлорной кислоты применять бромат натрия или бромоватую кислоту в серной кислоте. В этом случае определение остальных платиновых металлов проводят после выпаривания раствора для удаления серной кислоты и последующего превращения четырех платиновых металлов в их хлориды. При перегонке с хлорной кислотой остаток ее удаляют осторожным выпариванием в камере специальной конструкции во избежание взрыва.

2. Для улавливания рутения можно приготовить 3%-ный раствор перекиси водорода в соляной кислоте (1:1), причем перед определением рутения большую ее часть нужно удалить выпариванием.

3. Раствор перекиси водорода для поглощения рутения можно заменить бромистоводородной кислотой или раствором соляной кислоты, содержащим двукисль серы. Обычно предпочитают бромистоводородную кислоту.

4. Для совместного поглощения осмия и рутения применяют раствор едкого натра, но в этом случае при отделении осмия необходимо подкислить раствор серной кислотой перед добавлением перекиси водорода. Недостаток этого способа поглощения — большие количества солей в растворе после отгонки осмия.

Необходимо все же отметить, что при колориметрическом определении осмия и рутения лучше всего использовать в качестве коллектора щелочные растворы.

Отгонка рутения при помощи хлорноватистой кислоты

Для определения осмия и рутения в смесях мелкодисперсных металлов и т. п. материалах наиболее удобен способ отгонки этих металлов путем их окисления хлором в щелочных растворах. В особых случаях этот метод можно предпочесть другим и при анализе растворов металлов.

Тирс и др. [21] при анализе свинцовых сплавов использовали метод, описанный ниже, для определения рутения, остающегося в виде металла в колбе после отгонки с хлорной кислотой. Когда такой метод применяют к сухим смесям, содержащим мелкодисперсный рутений, образец на фильтровальной бумаге или в виде твердого вещества вносят непосредственно в перегонную колбу.

Методика 3 [21]

Прибор для перегонки описан в ч. 2, гл. 7 (рис. 5). Суспензию фильтруют через бумажный фильтр ватман № 42* или № 50. Если фильтрат все еще содержит взвешенные частицы, то его переносят

* Ему соответствует фильтр с розовой лентой. — Прим. ред.

в первоначальный сосуд и повторяют фильтрование. Сосуд промывают водой и фильтруют до тех пор, пока весь осадок не будет собран на фильтр. Бумажный фильтр переносят в колбу объемом 250 мл для перегонки или, если суспензия уже находилась в этой колбе, просто вносят в нее фильтр с осадком. Прибавляют в перегонную колбу раствор 20 г гидроокиси натрия в 150 мл воды. Наливают 25 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 1 мл 42%-ной бромистоводородной кислоты в первый приемник и по 5 мл 3%-ного раствора перекиси водорода в другие приемники. Приемники охлаждают льдом. Через отверстие С в раствор пропускают равномерный ток азота, а через отверстие В — ток хлора. Газ пропускают со скоростью 2—3 пузырька в 1 сек. Примерно через 10 мин в зависимости от скорости пропускания хлора повышают температуру; при этом наблюдается быстрое вскипание. В этот момент регулируют скорость пропускания газа, перекрывая газовые краны и закрывая пальцем выходное отверстие последнего приемника. При этом увеличивается давление в системе, что замедляет кипение. Целесообразно выпустить газ на воздух, чтобы затем кипение происходило спокойно. Хлор пропускают до прекращения его поглощения и затем раствор кипятят 15 мин. На этой стадии хлор разрушает бумагу и растворяет металлический рутений.

Приемники отделяют от перегонной колбы, но не разъединяют между собой и добавляют 8 мл 45%-ной бромистоводородной кислоты в первый приемник, который должен содержать наибольшее количество рутения. Приемник закрывают стеклянной пробкой и кипятят содержимое сосуда. Таким образом обеспечивают восстановление солей рутения и избегают потерь рутения при последующем нагревании. Переносят жидкости из приемника в стакан, кипятят в течение 10 мин и осаждают рутений тионалидом (методика 72).

Примечания. Метод, упомянутый выше, можно применять с одинаковым успехом и к содержащим рутений остаткам, полученным после щелочного сплавления и после сплавления с перекисью натрия в серебряном тигле.

Перегонку по такому способу можно выполнить менее чем за 1 час. В приведенном методе используют пробы, содержащие 10—20 мг рутения, но можно отгонять гораздо большие количества рутения, изменяя при этом только количества реагентов и размеры прибора.

Отгонка рутения с хлорной кислотой

Методика 4 [106]

Прибор для отгонки описан в ч. 2, гл. 7 (рис. 6).

Раствор, содержащий 10—150 мкг рутения, необходимо освободить от ионов хлора, чего можно достичь следующим образом.

Если присутствует азотная кислота, раствор выпаривают с соляной кислотой, затем нагревают с серной кислотой до появления паров при возможно низкой температуре. Переносят раствор рутения в перегонную колбу.

Наливают в приемник 30 мл 0,2 н. соляной кислоты и 4 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксиламина. Прибавляют в барботер 3—4 мл соляной кислоты и 1 мл раствора хлорида гидроксилламина. Вводят соединительную трубку в приемник и добавляют немного воды в горлышко приемника. В перегонную колбу прибавляют 1 мл концентрированной хлорной кислоты и быстро присоединяют отводную трубку. Смачивают горло перегонной колбы 0,5—1 мл хлорной кислоты и, поддерживая горло колбы, поворачивают соединительную трубку так, чтобы небольшое количество хлорной кислоты попало в место стыка стеклянных частей, что хорошо закрывает трубку и предохраняет место соединения от охлаждения. Пропускают холодную воду через холодильник и медленно просасывают ток сухого воздуха через систему. Раствор нагревают и ведут перегонку до тех пор,

пока хлорная кислота полностью не стечет в горлышко перегонной колбы. Затем нагревание прекращают и через 1 мин выключают ток воздуха. Охлаждают жидкость в перегонной колбе (в это время раствор из приемника поднимается в соединительную трубку, а раствор из барботера устремляется в приемник). Промывают барботер несколько раз небольшими порциями 0,2 н. соляной кислотой. Большой диаметр соединительной трубки не позволяет перелиться жидкости полностью из барботера в приемник, прежде чем раствор из приемника заполнит хотя бы половину соединительной трубки. Чтобы предотвратить попадание раствора из приемника в перегонную колбу, пропускают через систему ток воздуха.

Удаляют отводную трубку и споласкивают ее несколько раз небольшими порциями 2 н. соляной кислоты. Промывные воды присоединяют к раствору в приемнике и переносят его содержимое в стакан емкостью 250 мл. Раствор выпаривают на водяной бане до 20—30 мл и далее поступают согласно методике 138.

Примечание. Метод, указанный выше, необходимо выполнять тщательно, чтобы избежать отгонки хлорной кислоты, которая может вызвать медленное осаждение нерастворимого перхлората три(1,10-фенантролин)рутения (II). При тщательной работе лишь небольшое количество хлорной кислоты должно переходить в приемники.

Экстракция четырехоксида осмия органическими растворителями

Четырехокись осмия можно экстрагировать из водных растворов хлороформом или четыреххлористым углеродом. Поскольку очень немногие неорганические соединения растворяются в этих органических растворителях, такие методы экстракции могут оказаться полезными.

Метод экстракции органическими растворителями особенно удобен для определения осмия в количествах 5—1000 мкг. По сравнению с методами перегонки экстракционными методами гораздо легче получить небольшой объем, необходимый для спектрофотометрического определения. Однако правильный выбор поглотителя при отгонке может фактически исключить это преимущество экстракционных методов.

Как и следовало ожидать, четырехокись рутения экстрагируется одновременно с осмием, но рутений от осмия можно отделить, восстанавливая рутений до более низкой степени окисления и используя способность осмия окисляться значительно легче по сравнению с рутением. Рутений восстанавливают в растворе сульфатом железа (II), а осмий избирательно окисляют 5 н. азотной кислотой. Опыты показывают, что эффективность метода зависит от скорости восстановления обеих четырехокисей солями железа (II) в кислом растворе. Продолжительное действие восстановителя приводит к образованию значительных количеств Os(IV), в результате чего окисление его азотной кислотой замедляется.

При определении осмия одновременно с рутением водный экстракт после отделения рутения хлороформом выпаривают на водяной бане и проводят гравиметрическое или колориметрическое определение, применяя соответствующие реагенты.

При определении осмия в присутствии значительно меньших количеств рутения нужно обработать 30—60 мл 6 М солянокислого раствора смеси хлоридов этих элементов 3—5 мл раствора дифенилтиомочевины в метаноле и нагревать в течение 45 мин при 80°. После охлаждения голубой комплекс рутения экстрагируют 20—30 мл хлороформа, а затем порциями по 5 мл до обесцвечивания водной фазы. Оставшийся раствор выпаривают и определяют осмий, используя ди-о-толилтиомочевину или тиомочевину (методика 153).

Хотя данные, указывающие на точность совместного определения осмия и рутения, не опубликованы, количество последнего в хлороформенном слое, по-видимому, незначительно, по крайней мере в тех случаях, когда соотношение осмия и рутения невысоко.

Экстракция органическим растворителем комплексных соединений осмия с тетрафениларсением

Осмий также можно отделить от рутения экстракцией хлороформом комплексного соединения осмия с тетрафениларсением. Комплексный хлорид осмия легко растворим в хлороформе, в то время как комплексный хлорид рутения не экстрагируется. Интересно, что в случае комплексных бромидов наблюдается обратное. Таким образом, для разделения необходим раствор хлоридов, причем максимальное извлечение происходит только в слабокислом растворе.

Методика 7 [113]

Прибор для перегонки описан в ч. 2, гл. 7 (рис. 7).

Раствор смеси гексахлоридов может содержать до 200 мкг осмия и до 5 мг рутения. В делительную воронку наливают 15—20 мл испытуемого раствора и доводят его кислотность до 0,1—0,3 М по соляной кислоте. Добавляют 2 мл 1%-ного водного раствора хлорида тетрафениларсения, энергично встряхивают и экстрагируют 3 раза порциями хлороформа по 10 мл. Экстракты фильтруют через бумажный фильтр в перегонную колбу. Хлороформ выпаривают на водяной бане и добавляют в колбу серную и хлорную кислоты и окись хрома(VI) согласно методике 6. Четырехокись осмия отгоняют и улавливают раствором соляной кислоты, содержащей двуокись серы, как описано в этой методике. Осмий определяют колориметрически или гравиметрически.

Примечание. В водном слое можно определить одновременно и рутений, хотя небольшие количества его при экстракции хлороформом теряются. Необходимо отметить, что соэкстракция рутения может быть причиной ошибок при определении осмия.

Другие методы экстракционного извлечения рутения

Вильсон и сотр. [114] опубликовали метод разделения рутения и палладия экстракцией, который заключается в получении пиридинроданидного комплекса палладия в щелочном растворе при комнатной температуре и его последующей экстракции в

гексон. Щелочную водную фазу подкисляют, нагревают, затем охлаждают и комплексное соединение рутения экстрагируют гексоном, причем спектрофотометрические измерения производят прямо в гексоне.

Подробности о роданидном методе приведены в методике 145.

Методы экстракции растворителями применяли также для отделения рутения от железа, титана и т. д. Комплексное соединение хлорида рутения(III) с ацетилацетоном можно экстрагировать хлороформом при комнатной температуре и pH 1,8—2. Описание метода дано в методике 140.

ОТДЕЛЕНИЕ РОДИЯ ОТ ИРИДИЯ

В большинстве аналитических схем, включающих методы мокрого и сухого извлечения или одновременно оба способа, родий и иридий выделяют совместно. При использовании пробирных методов эти два металла составляют большую часть так называемого нерастворимого остатка и обычно содержат следы неблагородных металлов, а также некоторые платиновые металлы, например рутений. Родий и иридий не растворяются в кислотах, но можно получить растворимые соединения этих элементов путем хлорирования металлов в присутствии хлорида натрия [34], обработкой хлором под давлением [64] или сплавлением с перекисью натрия в серебряном тигле [115].

Отделение родия от иридия является наиболее трудной задачей в анализе платиновых металлов, и до недавнего времени не было удовлетворительного метода разделения. В течение последнего десятилетия предложены различные методы, каждый из которых может дать правильные результаты в руках опытных аналитиков. Некоторые из методов сложны и длительны; другие позволяют разделить лишь малые количества металлов и, конечно, каждый из них требует предварительного отделения обоих металлов. Можно с уверенностью сказать, что в следующем десятилетии будут разработаны новые и усовершенствованные методы их разделения.

Один из самых первых способов отделения родия основан на сплавлении смеси платиновых металлов с гидросульфатом натрия, причем родий переходит в водный раствор сплава. Этот метод недавно рекомендован Убальдини [116] для выделения родия из платинового катализатора. Однако он обладает обычными недостатками методов избирательного растворения, так как одновременно с родием переходит в раствор некоторое количество платины, а часть нерастворенного родия остается в платине. Метод разделения Гиббса, основанный на использовании сульфида натрия [117], недавно также привлек внимание

[118], но он оказался пригодным только для малых количеств родия. Классический метод отделения иридия от родия в виде гексахлороиридата аммония недостаточно точен для аналитических целей. Установлено, что переосаждение осадка неэффективно [119].

Предложено большое число методов количественного отделения родия от иридия, основанных на избирательном восстановлении. В качестве таких восстановителей применяют медь, сурьму, хлорид титана (III), хром (II) и ванадий (II). Сравнение окислительно-восстановительных потенциалов восстановителей с соответствующими потенциалами иридия во всех этих случаях указывает на то, что иридий восстанавливается до металла одновременно с родием. При использовании в качестве восстановителя иридия магния или цинка в 1,0 М соляной кислоте только часть иридия осаждается в виде металла даже после кипячения в течение 1 час и нагревания на водяной бане в течение 24 час. Несомненно, в некоторых растворах иридий находится в форме весьма устойчивых комплексов. Это мнение подкрепляется и обычным аналитическим поведением иридия, например трудностью его осаждения сероводородом и т. д. Характерно, что восстановлению иридия способствует присутствие палладия, что, по-видимому, определяется кинетическими факторами; их изучение внесло бы существенный вклад в химию платиновых металлов.

Восстановление медью

Для осаждения платиновых металлов различные исследователи применяли металлическую медь. Мукачев [120] определял сумму платиновых металлов этим реагентом. Метод заключался в введении медной проволоки в солянокислый раствор платиновых металлов. Раствор кипятили в течение 5 час и затем сливали жидкость с осадка. К остатку добавляли воду и удаляли осадок с медной проволоки кипящей водой. Проволоку вынимали, находящийся в воде осадок обрабатывали водным раствором аммиака, а затем соляной кислотой для избирательного растворения примеси меди. Раствор с осадком фильтровали, осадок прокачивали в водороде и затем взвешивали. Такой метод прост, но неточен, поскольку полученный осадок может содержать заметные количества примесей, таких, как двуокись кремния.

Аояма и Ватанабэ [121] применяли медный порошок для отделения иридия от золота, платины и родия. В фильтрате после восстановления иридий определяли в виде хлороиридата аммония. Были опубликованы также методы количественного осаж-

дения палладия, рутения и родия медной пылью. Эти металлы количественно восстанавливались в 3 н. соляной кислоте при 61°. При такой кислотности медь растворялась, а металлический родий всплывал на поверхность раствора в виде губки. При той же кислотности платину можно отделить от иридия. Осадок платины обрабатывали водным раствором аммиака в течение 2 час и затем удаляли следы меди азотной кислотой. Платину растворяли в царской водке и осаждали из щелочного раствора гидразином. Фильтрат, содержащий иридий и медь, выпаривали, остаток сжигали в водороде и очищали иридий обработкой азотной кислотой. Таким образом, если не требуется высокая точность, можно воспользоваться медью для отделения иридия от других металлов. Минеральные кислоты не рекомендуют для избирательного отделения примесей неблагородных металлов по причине, обсуждавшейся в гл. 1.

Тертипис и Бимиш [122] применяли медную пыль для отделения миллиграммовых и микрограммовых количеств родия от иридия. Метод заключается в осаждении родия в 1,0 М соляной кислоте избытком медной пыли. После растворения осадка в царской водке и сухого хлорирования родий отделяют от примеси меди пропусканием раствора через катионит. Для определения родия можно применять гравиметрические и колориметрические методы. Иридий, находящийся в фильтрате, отделяют от меди при помощи катионита и определяют гравиметрически или колориметрически.

Отделение родия от иридия медью

Методика 8 [122]

Аппаратура

Большая ионообменная колонка. Боросиликатная стеклянная трубка с внутренним диаметром 2,3 см, наполненная смолой и соединенная с отводной трубкой внутренним диаметром 5 мм. Высота слоя смолы составляет 16—17 см.

Маленькая ионообменная колонка. Трубка из боросиликатного стекла с внутренним диаметром 1 см, наполненная смолой (высота слоя 5—6 см) и соединенная с отводной трубкой с внутренним диаметром 4 мм.

Ионообменник. Катионит дауэкс 50X в натровой форме (20—50 меш), поддерживаемый в колонке небольшой пробкой из стеклянной ваты. Катионит обрабатывают непосредственно перед употреблением 3 М соляной кислотой до обесцвечивания вытекаемой жидкости и полного удаления из нее железа и меди, определение которых проводят капельной пробой с роданидом калия и рубеоановой кислотой соответственно. Избыток кислоты удаляют с катионита промыванием его водой до нейтральной реакции по лакмусу.

Прибор для хлорирования. Трубка из стекла викор (внутренний диаметр 19 мм и длина 50 см) с оттянутым концом, что позволяет присоединить к ней резиновую трубку. Трубку нагревают в электрической печи длиной 9,53 см.

Ход анализа. В стакан емкостью 150 мл помещают 30 мл раствора, содержащего 10—20 мг родия и иридия в 1,0 М соляной кислоте. Для микрограммовых количеств этих металлов общий объем должен составлять 20 мл. Добавляют 0,5 г свежевосстановленной меди (приготовленной восстановлением порошка окиси меди (II) в водороде при 400—420° и растертой в агатовой ступке). Плотнo накрывают стакан часовым стеклом и нагревают до слабого выделения пузырьков газа (91—93°) в течение 1 час, перемешивая с интервалами в 1 мин.

Постоянный объем раствора поддерживают добавлением воды. После нагревания раствора в течение 30 мин вносят еще 0,29 г порошка меди, чтобы предупредить растворение свежесозданного родия, а также для его полного восстановления. Теплый раствор фильтруют с отсасыванием через фильтрующий тигель А2 емкостью 3 мл и трижды декантируют раствор. Осадок переносят на фильтрующий тигель струей воды и промывают его в тигле; рекомендуют промывать таким способом 18 раз.

Примечание. При добавлении меди раствор сразу изменяет окраску от темно-красной до светло-розовой, так как иридий восстанавливается до более низкой степени окисления.

Выделение и определение родия. Фильтрующий тигель с осадком родия помещают в стакан, в котором проводили осаждение, и обрабатывают 24 мл царской водки (3:1) на водяной бане до прекращения реакции. Стакан плотно закрывают часовым стеклом. Полученный раствор фильтруют через этот же фильтрующий тигель и промывают стакан несколько раз струей воды, чтобы перенести оставшийся осадок в фильтрующий тигель (фильтрат А). Осадок высушивают в тигле в сушильном шкафу, покрывают его тонким слоем хлорида натрия и хлорируют в течение 7 час при 700°.

Продукт хлорирования растворяют в 0,1 М соляной кислоте, полученный раствор фильтруют через стеклянную вату и объединяют фильтрат с фильтратом А. Объединенный раствор выпаривают почти досуха. Выпаривание повторяют несколько раз с концентрированной соляной кислотой, добавляют воду и вновь обрабатывают концентрированной соляной кислотой. Выпаривают досуха для удаления окислов азота и превращения металлов в хлориды. Соли растворяют в 50 мл воды, доводят pH раствора до 1,3—1,5 и отделяют медь, пропуская раствор через подходящую колонку с катионитом со скоростью 1 капля в секунду. Большую и малую колонки промывают 550 и 170 мл разбавленной соляной кислоты (pH 1,3—1,5) соответственно.

Определение родия в вытекающем растворе. При определении миллиграммовых количеств родия добавляют по 3,5 мл концентрированной соляной кислоты в каждую пробу и определяют родий гравиметрически тиабарбитуровой кислотой (методика 82).

Для микрограммовых количеств родия вытекающий раствор переносят в стакан емкостью 30 мл и выпаривают досуха в присутствии 2 мл 2%-ного раствора хлорида натрия. Органические вещества разлагают обработкой концентрированной азотной кислотой и 30%-ным раствором перекиси водорода и переводят родий в комплексные хлориды выпариванием с концентрированной соляной кислотой. Родий определяют спектрофотометрически с хлоридом олова (II) в 2 М соляной кислоте. Измеряют светопоглощение при 470 мкм (методика 158). Для 2—100 мкг родия рекомендуют конечный объем раствора 25 мл и длину кюветы 5 см; при количествах родия более 100 мкг — объем раствора 50 мл и длину кюветы 1 см. Во всех случаях проводят холостой опыт. Для построения калибровочного графика растворы готовят непосредственно разбавлением основного стандартного раствора родия.

Выделение и определение иридия. Фильтрат и промывные воды после осаждения родия выпаривают досуха в стакане емкостью 400 мл и остаток растворяют в 50 мл воды. Из полученного раствора отделяют медь на катионите (маленькая колонка), как описано выше для родия. Раствор после

колонки выпаривают досуха в присутствии 2 мл 2%-ного раствора хлорида натрия, чтобы удалить минеральные кислоты, мешающие последующему осаждению иридия 2-меркаптобензотиазолом.

Для определения миллиграммовых количеств иридия остаток растворяют в 30 мл воды и определяют иридий гравиметрически с помощью 2-меркаптобензотиазола. В раствор помещают одну или две бусины для равномерного кипения (методики 89 и 90).

Для определения микрограммовых количеств растворяют остаток в воде и переносят полученный раствор в стакан емкостью 30 мл. Органические вещества разрушают, обработав раствор несколькими каплями концентрированной азотной кислоты и перекисью водорода, раствор выпаривают досуха, к остатку добавляют концентрированную соляную кислоту и определяют иридий колориметрически, используя измененный метод Бермана — Мак-Брайда (методика 163).

Согласно обеим методикам проводят холостые опыты. Стандарты готовят непосредственно из основного раствора иридия с известной концентрацией, а в случае микрограммовых количеств ведут определение в них одновременно с неизвестными пробами.

Поскольку известные из литературных данных окислительно-восстановительные потенциалы для иридиевых систем указывают на возможность осаждения иридия медью, интересно знать, какое количество иридия может осаждаться медью в условиях приведенного выше метода. В табл. 6 показаны количества иридия, которые могут выделиться в осадок.

Таблица 6

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ИРИДИЯ МЕДЬЮ [122]

Взято, мг	Найдено, мкг	Взято, мг	Найдено, мкг
9,15	32	0,459	1,8 ^a
	30	0,459	
	33	0,459	
4,60	8	0,092	1,4 ^a
	9	0,092	
	8	0,092	
	9	0,046	0,3 ^a
	9	0,046	
1,84	5	0,046	
	4		
	5		

^a После восстановления медью три осадка объединяли и определяли в них иридий.

Отделение родия от иридия тиацетанилидом

Не так давно Джексон [123] описал метод избирательного осаждения родия в виде комплексного соединения с органическим реагентом в присутствии иридия. Метод заключается

в выпаривании сернокислого раствора, содержащего сульфат лития, до паров серной кислоты и дополнительного нагревания с хлорной кислотой. Затем родий избирательно осаждали тиоацетанилидом после восстановления обоих металлов свежеприготовленным раствором хлорида хрома(II) до степени окисления два.

Иридий в фильтрате осаждали в виде сульфида тиомочевинной в присутствии хрома(II). Метод можно успешно применять для 0,5—100 мг металла.

Методика 9 [123]

Реагенты

Раствор серная кислота — сульфат лития. Добавляют 266 г сульфата лития к 1 л концентрированной серной кислоты и нагревают до полного растворения.

Раствор тиоацетанилида. Растворяют 2 г тиоацетанилида в 100 мл ледяной уксусной кислоты и фильтруют.

Раствор хлорида хрома(II). Приблизительно 1,0 н.

Раствор гидрохинона. Растворяют 0,1424 г гидрохинона в 500 мл разбавленной серной кислоты (1:99).

Раствор индикатора 3,3'-дихлорбензидина. Нагревают 0,1 г 3,3'-дихлорбензидина с 10 мл разбавленной серной кислоты (1:2) и разбавляют водой до 100 мл.

Ход анализа. Раствор хлоридов родия и иридия выпаривают в присутствии 10 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл раствора смеси серная кислота — сульфат лития до выделения паров серной кислоты. К горячему раствору добавляют 0,5 мл хлорной кислоты для полного растворения остатка. После окончания реакции и охлаждения раствор разбавляют, кипятят и охлаждают до комнатной температуры.

Разбавляют до 200—300 мл холодной дистиллированной водой, прибавляют около 0,5 мл раствора тиоацетанилида на 1 мг родия и затем 2—5 мл раствора хлорида хрома(II). При этом раствор перемешивают, не допуская попадания в него кислорода воздуха, чтобы избежать окисления хлорида хрома(II). Дают раствору постоять в течение 2—3 час, изредка перемешивая его. Фильтруют через фильтр (11 см) из бумаги ватман № 44*, тщательно промывают осадок родия разбавленной соляной кислотой (1:99) и осторожно прокалывают. Нагревают в токе водорода, охлаждают, обрабатывают фтористоводородной кислотой в платиновой чашке и выпаривают досуха. Смачивают остаток разбавленной соляной кислотой (1:99), фильтруют через фильтр (9 см) из бумаги ватман № 44, промывают горячей водой, прокалывают и восстанавливают, как указано выше. Нагревают до 650—700° в токе хлора, охлаждают, обрабатывают разбавленной царской водкой (1:4) и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 44 (9 см). Осадок родия прокалывают, восстанавливают и взвешивают.

К фильтрату, содержащему иридий, добавляют по 25 мл концентрированной азотной и серной кислот, нагревают на сильном огне до 250° (опускают в раствор термометр на 360°) и сразу окисляют, добавляя вначале несколько капель концентрированной азотной кислоты, а затем хлорную кислоту. Когда реакция закончится, добавляют 2—4 г тиомочевинны и сип-

* Его можно заменить фильтром с синей лентой.

мают с горячей плитки после коагуляции сульфида иридия (через несколько секунд). Охлаждают, разбавляют до 250 мл и отфильтровывают осадок на фильтр из бумаги ватман № 41 диаметром 11 см. Если нельзя обнаружить осадка сульфида иридия, то фильтрат разбавляют, кипятят (примечание) и затем фильтруют. Осадок тщательно промывают горячей водой, затем осторожно прокалывают. Остаток обрабатывают соляной кислотой и кипятят. Фильтруют полученную суспензию через фильтр из бумаги ватман № 44 диаметром 9 см, прокалывают осадок, восстанавливают до металла в токе водорода и взвешивают.

Если количество сульфида иридия очень мало, возвращают осадок, полученный при обработке тиомочевинной, в стакан и разлагают его 20 мл концентрированной азотной кислоты и 2—3 мл серной кислоты, содержащей сульфат лития. Раствор выпаривают до паров серной кислоты и окисляют оставшиеся органические соединения азотной, а затем хлорной кислотами. Раствор разбавляют и фильтруют. Фильтрат выпаривают и после окисления определяют иридий титрованием раствором гидрохинона с 3,3'-дихлорбензидином в качестве индикатора (методика 120).

Примечание. При кипячении фильтрата происходит осаждение серы, которая захватывает небольшие количества сульфида иридия.

Определение иридия в аффинированной родиевой губке

Методика 10 [123]

В закрытом фарфоровом тигле сплавляют 100 мг губки с 10 г цинка и небольшим количеством хлорида аммония. Цинк растворяют в разбавленной (1:9) серной кислоте и суспензию фильтруют. Фильтровальную бумагу разрушают азотной кислотой, обрабатывают остаток тонко раздробленного родия 10—15 мл раствора серной кислоты, содержащей сульфат лития, и нагревают раствор до появления паров серной кислоты.

Раствор разбавляют, охлаждают и осаждают родий тиоацетанилидом, как описано в методике 9. Добавляют немного бумажной пульпы, дают раствору с осадком постоять в течение 2—3 час, время от времени перемешивая его. Суспензию фильтруют через бумажную пульпу, осадок промывают и определяют иридий в фильтрате титрованием (методика 120) после выделения его тиомочевинной, как описано в методике 9.

Отделение родия от иридия осаждением сурьмой

Для отделения малых количеств родия от иридия Уэстленд и Биммиш [53, 124] восстанавливали родий до металла кипячением сернокислого раствора этого элемента с порошком сурьмы. Сурьму из фильтрата, содержащего иридий, можно удалить отгонкой в виде трихлорида; однако, если содержание иридия в растворе велико, сурьма мало или совсем не мешает определению. Метод нельзя применять при содержании родия выше 200 мкг.

Если сурьма недостаточно тщательно перемешивается при энергичном кипячении, то это может привести к значительным потерям родия. Потери можно свести к минимуму, если поддерживать объем раствора возможно малым. Следует применять

тонко растертый металл; в этом случае при кипячении раствор становится мутным.

Методика 11 [124].

Сернистый или сернистый раствор родия и иридия выпаривают до объема 0,5 мл при температуре ниже 200°, разбавляют до 8 мл водой, вносят 75 мг порошка сурьмы и энергично кипятят в течение 30 мин, добавляя воду, чтобы сохранить постоянный объем раствора. Фильтруют через фильтр (4,25 см) из бумаги ватман № 42 и промывают осадок 5 мл воды.

Переносят фильтр с осадком в стакан, в котором проводилось восстановление, и помещают его на 10 час в муфельную печь, нагретую до 400–450°. Охлаждают, разрыхляют золу стеклянной палочкой и добавляют в указанном ниже порядке 0,5 мл концентрированной серной кислоты, 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Накрывают стакан стеклом и выпаривают до 1 мл.

Родий можно определять спектрофотометрическим методом, применяя хлорид олова(II) (методика 158) или 2-меркапто-4,5-диметилтиазол (методика 161). Если используют первый реагент, то добавляют 1 мл соляной кислоты и разбавляют до 5 мл (примечание 1). Строят калибровочную кривую по образцам, содержащим то же количество сурьмы, которое использовали для отделения родия. В случае применения 2-меркапто-4,5-диметилтиазола вначале подкисляют пробу 10 мл соляной кислоты, а затем обрабатывают ее, как обычно (методика 161), исключая использование двукратного по отношению к рекомендуемому количества реагента и кипячение раствора в течение 2 час. С любом из реагентов родий можно определить с достаточной точностью путем разбавления раствора только до 50 мл и измерения его светопоглощения в слое толщиной 5 см.

К фильтрату, содержащему иридий и сурьму, в колбе, снабженной капельной воронкой и термометром, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и 0,5 г сульфата гидразина. Через раствор в колбе пропускают ток азота и одновременно нагревают содержимое до выделения паров серной кислоты. Поддерживают температуру 160–200° (примечание 2) и добавляют по каплям 75 мл концентрированной соляной кислоты, чтобы удалить хлорид сурьмы. Выпаривают раствор приблизительно до 2 мл; при этом объеме можно наблюдать коричневое окрашивание, не обусловленное присутствием иридия (примечание 3). Раствор разбавляют до 50 мл и добавляют 50 мг хлорида никеля и 5 мл 10%-ного раствора бромата натрия. Добавляют раствор гидроксида натрия приблизительно до нейтральной реакции и доводят до pH 6,7–7,5 более точно применяя разбавленные растворы гидрокарбоната натрия и разбавленную соляную кислоту. В указанной области pH выделяется черный осадок гидроксида никеля. Смесь кипятят в течение 30 мин и фильтруют через тигель с фильтрующим дном емкостью 5 мл. Промывают несколькими миллилитрами 1%-ного раствора хлорида аммония и помещают тигель в стакан, в котором проводили осаждение.

Осадок растворяют в 8 мл царской водки и затем выпаривают раствором до 2 мл. Добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и снова медленно выпаривают до 2 мл. Раствор переносят в другой стакан, а оставшийся в тигле осадок растворяют на водяной бане в 5 мл слабо подкисленной воды. Затем добавляют полученный раствор к основному раствору и еще раз обрабатывают тигель таким же способом. Доводят объем раствора до 100 мл и пропускают его через слой катионита дауэкс 50 толщиной 10 см со скоростью около 2 мл/мин. Колонку промывают 50 мл воды и добавляют к вытекающему раствору 10 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл 2%-ного раствора хлорида натрия. Раствор выпаривают досуха и

обрабатывают остаток царской водкой и соляной кислотой, как описано выше. Затем определяют иридий спектрофотометрически по методике 163.

Примечания. 1. Плотный осадок оксихлорида сурьмы вновь растворяется при нагревании.

2. Следует избегать повышения температуры выше 200°, что может привести к заниженным результатам.

3. Эта окраска не вызывает затруднений при последующем осаждении иридия.

Отделение родия от иридия солями металлов

Первый приемлемый аналитический метод отделения родия от иридия опубликован Гилкристом [119]. Он переводил металлы в их сульфаты и затем избирательно восстанавливал родий хлоридом титана(III). Переосаждение обеспечивало количественное отделение родия от иридия. Наиболее серьезный недостаток метода заключается в необходимости удалять избыток титана из фильтрата перед определением иридия. Титан осаждают купфероном, причем объемистый осадок адсорбирует иридий. Переосаждать осадок трудно и это требует много времени. Однако примерно для 100 мг иридия и при более тщательной работе можно получить удовлетворительные результаты.

Для разделения очень малых количеств иридия и родия имеются лучшие методы. Метод отделения родия от иридия хлоридом титана(III) включен в аналитическую схему определения благородных металлов в ювелирных сплавах (методика 29).

Поллард [35] опубликовал методику разделения очень малых количеств родия и иридия, которая заключается в восстановлении родия хлоридом титана(III) в присутствии 2-меркаптобензотиазола, дающего красно-коричневое нерастворимое комплексное соединение с родием. Фильтрат обрабатывают тиомочевинной для получения сульфида иридия. Осадок отфильтровывают, обрабатывают кислотами для превращения в сульфаты и затем определяют иридий титрованием гидрохиноном, как описано в методике 120. Метод требует предварительного получения растворов сульфатов.

В описании метода не приведен способ определения родия. Занижение результатов при определении иридия указывает на адсорбцию иридия комплексным соединением родия или на восстановление его до металла солью титана(III). Замена соли титана(III) солью молибдена не дает особых преимуществ.

В качестве реагента для разделения родия и иридия применяли хлорид хрома(II) [125], и хотя этот метод неприемлем в тех случаях, когда требуется высокая точность анализа, такой реагент можно использовать благодаря последующему сравнительно простому отделению хрома от иридия.

Время от времени появляются сообщения об изменениях, вносимых в ранее предложенные методы. Согласно одному из них [118] родий осаждают сульфидом натрия, прокалывают, восстанавливают до металла и взвешивают. Иридий в фильтрате окисляют до иридия(IV) и осаждают в виде гидратированной двуокиси. Ни один из этих методов не рекомендуют для определения малых количеств родия и иридия.

Ионообменные методы отделения родия от иридия

Для отделения родия от иридия предложено много ионообменных методов. Большую часть из них можно использовать только в ограниченных случаях и лишь немногие разработаны для обычных условий. Некоторые из этих методов применяются для разделения платины и палладия, и родия от иридия, другие — для разделения различных сочетаний металлов. Методики, приведенные ниже для отделения родия от иридия, в некоторых случаях заимствованы из методов определения большего числа элементов.

Мак-Брайд и сотр. предлагали различные анионообменные методы отделения родия от иридия. Клутт, Берман и Мак-Брайд [126] применяли анионит IRA-400 для поглощения хлоридов родия(III) и иридия(IV); чтобы степень окисления иридия(IV) не изменялась, к раствору металлов в 0,1 М соляной кислоте, содержащему 2% хлорида натрия, добавляли бромную воду. Родий элюируют 0,1 М раствором соляной кислоты, содержащим 2% NaCl; иридий сначала извлекают смесью 5 М раствора аммиака с 1 М раствором хлорида аммония, а затем 6 М соляной кислотой или 8 М азотной кислотой. Описанный метод проверяли на растворах, содержащих около 10 мг металлов, и получили удовлетворительные результаты; тем не менее этот метод неудобен, так как перед определением иридия необходимо удалять большие количества солей и кислот, применявшихся при элюировании. Наличие в фильтрате иридия показало, что попытки использовать метод для определения меньших количеств металла привели бы к заметным потерям иридия, остающегося с родием. Кроме того, авторы работы [126] отказались от использования брома, поскольку для малых количеств элементов при любых методах определения родия наблюдалась потеря около 1% иридия, присутствующего в растворе. Так как величина этой потери более или менее постоянна, ее значение возросло при определении микрограммовых количеств металлов.

Мак-Невин и Мак-Кей [127] предложили интересный метод отделения родия от иридия. Они осаждали родий едким натром и растворяли гидроокись родия в условиях, обеспечивающих

образование главным образом катионных форм. Берман и Мак-Брайд [128], применявшие этот метод, осаждали родий 7 М раствором аммиака с последующим растворением гидроокиси родия в 2 М соляной кислоте. При пропускании полученного раствора через катионит родий удерживался им не полностью. Однако для отделения родия от иридия использовали этот метод. Смесью растворов, содержащих по 500 мкг каждого металла, обрабатывали аммиаком, растворяли гидроокиси в соляной кислоте и заканчивали разделение пропусканием раствора через анионит амберлит IRA-400. Раствор, прошедший через анионит, и промывные воды содержали родий. Иридий снимали с колонки 50 мл 6 М соляной кислоты. Однако количественное разделение элементов этим методом не удается осуществить при использовании свежеприготовленных растворов родия и иридия. Для полного отделения родия от иридия требуется повторное пропускание выпаренного раствора, содержащего иридий, через анионит. Этот метод заслуживает дополнительного исследования.

Берман и Мак-Брайд [128] отдавали предпочтение своему более позднему методу, описанному ниже, который основан на использовании свежеприготовленного амберлита IRA-400 в хлоридной форме и который можно применять для разделения микрограммовых количеств. Солянокислые растворы проб, содержащие хлорид натрия, пропускали через смолу, предварительно обработанную раствором церия(IV) для подавления восстанавливающего действия смолы. Родий(III) снимали с колонки 2 М соляной кислотой и затем извлекали иридий(IV) экстракцией 6 М соляной кислотой в аппарате Сокслета, что можно выполнить в течение 1,5 час.

Анионообменный метод отделения родия от иридия

Методика 12 [128]

Приборы. Обычная колонка внутренним диаметром 5 мм и длиной 12 см, обеспечивающая вытекание жидкости со скоростью 50 мл/час.

Ионообменная смола амберлит IRA-400 (ч. д. а.). Смолу переводят в хлоридную форму путем перемешивания в течение нескольких часов с большим избытком 3—4 М соляной кислоты. Затем смолу в течение 1—2 час обрабатывают 6 М соляной кислотой в аппарате Сокслета до тех пор, пока свежая порция раствора не перестанет окрашиваться и не будут удалены примеси других ионов. Проведение такой экстракции необходимо, если требуется хорошая воспроизводимость и большая точность. Поскольку смолу можно не размельчать, как обычно рекомендуют, лучше использовать колонку высотой 3 см вместо 2,5 см. Хранят смолу в 2 М соляной кислоте.

Микроэкстрактор (Corning № 38)

В дне пробирки из мягкого стекла продувают небольшое отверстие, пробирку укорачивают до необходимой длины и заполняют отверстие

стеклянной ватой так плотно, чтобы через эту вату проходила только жидкость, но не частицы смолы.

Ход анализа. Солянокислый раствор родия и иридия, содержащий 6 мг хлорида натрия, выпаривают досуха. Остаток растворяют в 2 мл 0,8 М соляной кислоты и переносят этот раствор с помощью капельницы на слой смолы высотой 3 см, которую предварительно промывают 10 мл воды, а затем 10 мл раствора, содержащего 1 мл 0,1 М сульфата церия(IV) в 100 мл 0,8 М соляной кислоты (примечание 1). Споласкивают стакан 2 мл 0,8 М соляной кислоты и переносят жидкость на колонку. Элюируют 90 мл раствора соли церия(IV). Элюат выпаривают до нескольких миллилитров и определяют родий, используя раствор хлорида олова(II) в 2 М соляной кислоте. Светопоглощение измеряют при 479 мкм (методика 158). Чтобы исключить небольшие затруднения, связанные с присутствием церия, проводят холостые опыты в аналогичных условиях.

Колонку промывают 0,8 М соляной кислотой до полного удаления ионов церия. Верхнюю часть колонки снимают и дают высохнуть смоле. Колонку опрокидывают и палочкой выталкивают слой смолы вместе со стеклянной ватой в специально приготовленную стеклянную пробирку. Пробирку помещают в небольшой экстрактор, добавляют 15 мл 6 М соляной кислоты и экстрагируют в течение 1 час. Переносят жидкость в стакан емкостью 30 мл, выпаривают почти досуха и определяют иридий спектрофотометрически, применяя хлорид олова(II) в бромистоводородной кислоте (методика 163) (примечание 2).

Примечания. 1. Нельзя промывать смолу водой, так как это может привести к заниженным результатам при определении иридия.

2. При нормальных условиях раствор иридия не должен содержать органических соединений. Если они присутствуют, то их можно разрушить, как обычно, обработкой азотной кислотой и 30%-ной перекисью водорода с последующим выпариванием раствора в присутствии соляной кислоты. Достаточно шесть раз обработать раствор таким способом, чтобы обеспечить разложение примесей.

Отделение родия от иридия на катионите [129]

Берг и Сени [129] применяли дауэкс 50-W-X8 для избирательного удерживания на смоле родия, находящегося в растворе вместе с иридием. Метод заключается в образовании при действии тиомочевинны комплексного аниона иридия(III)* и соответствующих комплексных катионных форм родия. После прохождения через колонку тиомочевинных комплексных анионов иридия катионные формы родия снимают с колонки 6 М соляной кислотой при 74°. Метод был применен для миллиграммовых количеств обоих металлов. Приведенные в работе данные относятся к анализу растворов, содержащих 3 мг родия и 6 мг иридия.

* Иридий(IV) при действии тиомочевинны вначале восстанавливается до иридия(III), который и образует комплексное соединение с тиомочевинной. — Прим. перс.

Методика 13 [129]

Обработка смолы. Промывают катионит дауэкс 50-W-X8 последовательно водой, 3 М соляной кислотой и снова водой. Затем разрыхляют смолу и помещают в колонку слой смолы высотой 17,5 см и диаметром 1,4 см. Колонку промывают 3 М соляной кислотой и вымывают избыток кислоты водой. Такая обработка позволяет удалить железо и другие примеси и получить смолу в водородной форме. После первого разделения, включая промывание смолы 6 М соляной кислотой, обработка не требуется.

Ход анализа. Раствор родия и иридия выпаривают до нескольких миллилитров и добавляют немного царской водки. Выпаривают до влажного остатка на паровой бане, растворяют в 0,3 М соляной кислоте и снова выпаривают на паровой бане. Вносят необходимое количество тиомочевинны и продолжают нагревание в течение 1 час, добавляя 0,3 М соляную кислоту для сохранения постоянного объема раствора. Продолжительное нагревание необходимо для обеспечения полного взаимодействия родия с тиомочевинной и образования соответствующего комплексного соединения. Раствор охлаждают и пропускают через ионообменную колонку со скоростью 2—3 мл/мин; комплексное соединение родия(III) с тиомочевинной проявляется в верхней части колонки в виде четкой красно-оранжевой зоны. Собирают первые бесцветные фракции вытекающей жидкости, содержащие комплексное соединение иридия(III) с тиомочевинной. Колонку промывают 100 мл 3 М соляной кислоты при комнатной температуре для полного удаления иридия.

Родий снимают с колонки 6 М соляной кислотой при температуре 74°.

К растворам родия и иридия добавляют по 5 мл царской водки, кипятят в течение 15 мин и выпаривают их до влажного остатка. Повторяют эту обработку до полного разрушения комплексных соединений с тиомочевинной. Затем к каждому из растворов добавляют 12 М соляную кислоту и выпаривают досуха. Полученные хлориды металлов растворяют в 1 М соляной кислоте. Определяют родий гравиметрически при помощи тиобарбитуровой кислоты (методика 82) или спектрофотометрически, используя хлорид олова(II) (методика 158). Иридий определяют гравиметрически 2-меркаптобензотиазолом (методики 89, 90) или спектрофотометрически, применяя хлорид олова(II) в бромистоводородной кислоте (методика 163).

Разделение родия и иридия экстракцией растворителями

Хотя были рекомендованы многие способы экстракционного разделения родия и иридия, только два из них отвечают требованиям, предъявляемым к аналитическим методам разделения.

Метод разделения, основанный на использовании бромида олова (II) и изоамилового спирта

Согласно этому методу, для отделения родия от иридия требуется изоамиловый спирт, который растворяет комплексное соединение родия с бромидом олова(II), образующееся при комнатной температуре в растворе хлорной кислоты, содержащей бромистоводородную кислоту. Метод позволяет разделить и затем определить микрограммовые количества элементов (10—100 мкг родия и 7,5—73,8 мкг иридия). Родий и иридий

после разделения определяют непосредственно в органической и в водной фазах соответственно. Метод дает воспроизводимые результаты и, по мнению его авторов, превосходит все до сих пор опубликованные методы по простоте выполнения и малой затрате времени.

Методика 14 [130]

Реагенты

Раствор бромида олова(II) в бромистоводородной кислоте. Растворяют 3 г олова в виде губки в 48%-ной бромистоводородной кислоте (ч. д. а.) и выпаривают раствор досуха. Остаток охлаждают и растворяют в 17,0 мл перегнанной бромистоводородной кислоты. Разбавляют водой, фильтруют в мерную колбу объемом 50 мл и доводят до метки водой. Этот раствор необходимо готовить заново каждую неделю.

Хлорная кислота. Разбавляют 19,5 мл 70%-ной хлорной кислоты (уд. вес = 1,66) водой до 50 мл.

Ход анализа. Раствор комплексных хлоридов родия и иридия, содержащий не более 100 мкг каждого металла, помещают в стакан емкостью 30 мл. Выпаривают досуха на паровой бане в присутствии 2 мл 2%-ного раствора хлорида натрия. Добавляют 4—5 капель перегнанной бромистоводородной кислоты, оставляют стоять до полного растворения остатка и затем переносят раствор при помощи 5 мл воды в делительную воронку емкостью 75 мл. Промывают стакан 5 мл раствора бромида олова(II) в бромистоводородной кислоте и затем 5 мл хлорной кислоты (примечание 1). Для получения желтого комплексного соединения родия дают раствору постоять в течение 30 мин, изредка перемешивая его. Добавляют 25 мл изоамилового спирта и встряхивают в течение 2,5 мин, переводя таким образом иридий в бесцветную водную фазу. Переносят водный слой в колбу на 25 мл. Затем в делительную воронку добавляют 3,3 мл раствора бромида олова(II) в бромистоводородной кислоте, встряхивают и переносят раствор в колбу на 25 мл (примечание 2).

Органическую фазу сливают в мерную колбу на 50 мл и промывают делительную воронку 3 раза изоамиловым спиртом. Присоединяют промывные воды к основному раствору, доводят раствор в колбе до метки изоамиловым спиртом и сразу определяют родий, измеряя светопоглощение раствора при 429 мкм в кварцевых кюветах длиной 1 см (см. также методику 159).

К водной фазе, содержащей иридий, в мерной колбе емкостью 25 мл добавляют 3,3 мл хлорной кислоты, энергично встряхивают и помещают колбу в кипящую водяную баню на 3 мин. Колбу вынимают, охлаждают на воздухе в течение 5 мин, затем под краном и доводят раствор до метки водой. Иридий определяют спектрофотометрически, измеряя светопоглощение раствора при 403 мкм в кварцевых кюветах длиной 1 см (методика 163). Определение родия и иридия в стандартных растворах производят одновременно.

Примечания. 1. Общий объем жидкости в делительной воронке должен составлять 15 мл и быть 0,17 М по соли олова, 1,5 М по бромистоводородной кислоте и 1,5 М по хлорной кислоте.

2. Таким промыванием удаляют оставшиеся следы иридия, очищают органическую фазу и промывают трубку делительной воронки.

Экстракционный метод разделения при помощи тетрафенилфосфония и хлороформа

Экстракцией хлороформом коричневого хлороиридата(IV) тетрафенилфосфония удается определить иридий в присутствии родия, но в отсутствие других платиновых металлов. Этим методом можно определить от 30 до 80 мкг иридия в присутствии 1—2 мг родия.

Методика 15 [131]

К 12—20 мл раствора иридия(IV) в 0,1 М соляной кислоте добавляют 3 мл 2%-ного водного раствора бромида тетрафенилфосфония. Приливают такой же объем хлороформа и встряхивают в течение 3 мин. Хлороформенный слой отделяют и фильтруют через сухую фильтровальную бумагу. Светопоглощение измеряют при 500 мкм или с подходящим светофильтром. Таким же образом готовят стандарты. Подробное описание спектрофотометрического метода приведено ч. 2 стр. 208.

Другие экстракционные методы разделения

Установлено, что амины, образуемые при взаимодействии хлорородиатов и хлороиридов с пиридином, можно использовать для экстракционного разделения этих двух металлов [132]. Предварительно отделяют другие платиновые металлы и некоторые неблагородные металлы. Затем раствор выпаривают с хлорной кислотой до паров для получения хлорнокислого раствора родия и иридия. Кислотность раствора доводят до 4 н. и добавляют пиридин, а затем концентрированный раствор гидроксида натрия для отделения темно-синего пиридинового слоя. Последний промывают три раза попеременно разбавленной соляной кислотой и 6 н. раствором едкого натра. Затем отделяют пиридиновый слой, обрабатывают его несколькими каплями 6 н. раствора щелочи и выпаривают пиридин. В оставшийся щелочной раствор пропускают сероводород, подкисляя его при этом соляной кислотой. Сульфиды родия и иридия растворяют в царской водке и выпаривают раствор до выделения паров серной кислоты. В заключение родий отделяют хлоридом титана(III), а иридий определяют после удаления титана купферроном. Этот метод трудоемок; данных, позволяющих судить о его эффективности, нет. Во всяком случае, в обычной аналитической практике предпочитают первый из приведенных выше методов.

РАЗДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА, ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

Разделение, основанное на реакциях осаждения

Практически все общепринятые методы разделения и определения семи благородных металлов основаны на отделении осмия и рутения и последующем выделении золота, затем

палладия и платины или, если применяют гидролитический метод разделения, удалении осмия и рутения отгонкой с последующим гидролитическим отделением платины из раствора, содержащего палладий, родий и иридий. По этой схеме золото можно отделить вместе с примесями неблагородных металлов путем предварительного гидролитического осаждения в присутствии нитритов. Возможность использования того или иного пути при анализе таких сложных материалов, как природные сплавы и сплавы, получаемые методом пробирной плавки, будет обсуждаться во втором разделе этой главы. В старых схемах анализа платину почти всегда отделяли осаждением хлоридом аммония; для отделения больших количеств металла или в случаях, когда не требуется очень высокая точность, этот метод, несомненно, эффективен. Иногда палладий и платину отделяли одновременно в виде гексахлоридов [133], но этот способ не рекомендуют для количественного определения.

Мейнард [134] применял тетраэтиламмонийхлорид для осаждения золота в присутствии небольших количеств платины и палладия.

Пшеницыным и сотр. опубликованы различные методы отделения платины и палладия. При работе с медно-никелевыми шламами Пшеницын и Яковлева [135] для осаждения платины и палладия применяли каломель и нагревание до 90—95°. Вторым методом [136] заключался в восстановлении этих металлов ацетиленом и последующем кипячении раствора с винной кислотой. Обработку ацетиленом повторяли. Ни один из этих двух методов нельзя рекомендовать для аналитического применения*.

Один из самых первых методов гидролитического отделения платиновых металлов описан в 1835 г. Доберейнером [137], который применял известковую воду для отделения платины от осмия, родия, иридия, палладия и меди. Метод, использованный Мозером и Хакхоффером [138] для отделения платины от иридия, основан на гидролитическом осаждении иридия из почти нейтрального раствора при помощи бромата и бромидов натрия. Гилкрист несколько лет назад [139, 140] разработал методики анализа сплавов, минералов и растворов, в которых основными компонентами были платиновые металлы. После удаления осмия и рутения четыре остальных платиновых металла, окисленные

* Осаждение платины и палладия каломелью — один из наиболее часто применяемых методов отделения этих элементов от неблагородных металлов. прошедший проверку в массовом анализе сложных материалов. При строгом соблюдении условий, рекомендуемых методикой, он дает вполне удовлетворительную точность и воспроизводимость и, безусловно, заслуживает более детального изучения. — *Прим. ред.*

до их высших степеней окисления, подвергались гидролизу гидрокарбонатом натрия в интервале pH 6—8. В результате гидролиза происходило избирательное осаждение палладия, родия и иридия [140]. Райан [141] использовал гидролитическое осаждение палладия, родия и иридия для отделения этих элементов от платины, количество которой в растворе составляло лишь 5 мг.

Ниже приведены характеристики реагентов, используемых в качестве осадителей для отделения золота, палладия и платины. Гравиметрические методы с применением этих осадителей включены в гл. 3.

Осадители для отделения золота

Гидрохинон

Гидрохинон с успехом используют для осаждения 1—50 мг золота. При более высоком содержании золота в пробах в фильтрате накапливаются продукты разложения гидрохинона, затрудняющие определение остальных платиновых металлов. В растворах, содержащих до 50 мг золота и 2 мг или более палладия, последний можно определять диметилглиоксимом непосредственно в фильтрате после осаждения золота. Однако если палладия меньше 2 мг, то осаждение может быть неполным.

Таблица 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В РАСТВОРЕ ПОСЛЕ ОСАЖДЕНИЯ
ЗОЛОТА ГИДРОХИНОНОМ [142]

Номер опыта	Взято палладия, мг	Потеря палладия, мг	Образование осадка
1	0,2	0,2	Не образуется
2	0,4	0,3	
3	0,6	0,6	
4	0,8	0,6	
5	1,0	0,3	После энергичного перемешивания
6	1,5	0,1	
7	3,0	0,05	Сразу после добавления реагента
8	10,0	0,00	
9	35,00	0,00	
10	75,0	0,00	
11	150,0	0,00	

^a В каждом опыте добавляли по 25 мг золота.

В табл. 7 приведены данные, иллюстрирующие вредное действие продуктов разложения гидрохинона на последующее осаждение следов палладия.

Было установлено, что при действии гидрохинона на 1,2 М солянокислые растворы, содержащие родий, иридий, осмий и рутений, осаждения этих металлов не наблюдается даже при стоянии растворов в течение нескольких дней. При pH 6 осаждения платины также не происходит. Однако из растворов палладия, которые имеют pH 6 и к которым добавлена соляная кислота только до растворения коричневой гидроокиси, после добавления гидрохинона и последующего кипячения выделяется серый осадок. Полагают, что палладий осаждается количественно.

Как показано ниже, гидрохинон избирательно осаждает золото из кислых растворов, содержащих медь, никель и цинк, и поэтому он пригоден для определения золота в сплавах, содержащих эти неблагородные металлы.

Определить платину в фильтрате после осаждения золота гидрохиноном трудно. Продукты восстановления гидрохинона мешают до такой степени, что даже осаждение формнатом натрия или сероводородом неполное. Как указано ниже, для этого необходимо выпаривание фильтрата и последующее разрушение содержащихся в нем органических веществ. Однако, хотя возможность определения платины прямым прокаливанием остатка, полученного при выпаривании фильтратов после отделения золота гидрохиноном и палладия диметилглиоксимом, не проверялась, можно ожидать потери некоторого количества платины, поскольку ее комплексное соединение с диметилглиоксимом при прокаливании может взрываться. В таком случае перед прокаливанием целесообразно провести окисление этого комплекса в растворе. После отделения палладия и золота способами, указанными выше, другой (и может быть лучший) метод определения платины заключается в осаждении платины цинком, что не требует разрушения органического вещества (методики 35 и 103).

Двуокись серы

Осаждение золота двуокисью серы — один из лучших методов, так как в этом случае в раствор не попадают соли. Однако, если в растворе присутствуют палладий и платина, они загрязняют осажденное золото и тогда гидрохинон более удобен. Как и следовало ожидать, загрязнение осадка золота происходит при осаждении как двуокисью серы, так и сульфитом натрия. В табл. 8 приведены ошибки этих методов,

Таблица 8
СООСЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ С ЗОЛОТОМ [295]

Реагент	Взято, мг			Золото	
	золото	платина	палладий	найдено, мг	ошибка, %
Двуокись серы	33,79	—	—	33,78	—0,03
	33,79	25,75	—	34,15	+1,07
	33,79	—	25,00	33,81	+0,06
	33,79	—	50,00	33,86	+0,21
Гидрохинон	33,79	—	—	33,81	+0,06
	33,79	50,00	—	33,80	+0,03
	32,19	23,41	22,95	32,30	+0,34
	36,07	23,27	21,04	36,09	+0,06
	33,57	22,93	24,48	33,55	—0,06
	33,79	—	50,00	33,78	—0,03
	168,97	25,75	—	168,73	—0,15

Однако, когда в растворе присутствуют следы палладия наряду с большим количеством золота, гидрохинон не следует применять для осаждения золота, и в качестве осадителя рекомендуют двуокись серы. В подобных случаях двуокись серы меньше мешает осаждению палладия диметилглиоксимом, чем гидрохинон и продукты его разложения. Обычно обрабатывают фильтрат, полученный после осаждения золота двуокисью серы, несколькими каплями азотной кислоты, после чего энергично кипятят раствор для удаления сульфитов. Что касается палладия, то добавление азотной кислоты к фильтрату с двуокисью серы не способствует более полному осаждению его диметилглиоксимом. При точных определениях фильтрат должен быть выпарен для удаления сульфитов.

Щавелевая кислота

В некоторых случаях восстановление золота щавелевой кислотой может оказаться наиболее удобным методом осаждения золота в присутствии других благородных металлов. Однако чувствительность реакции восстановления щавелевой кислотой к нитрозосоединениям, находящимся в растворе, и трудность восстановления очень малых количеств золота в растворах, предварительно обработанных царской водкой и хлоридом натрия, ограничивают ее применение. Щавелевая кислота осаждает золото в виде мелкодисперсного осадка, что затрудняет его количественное отделение фильтрованием. Вследствие

способности палладия к соосаждению необходимо переосаждать выделенное золото.

Иногда золото вначале осаждают двуокисью серы, а затем переосаждают его щавелевой кислотой. Золото, выделенное двуокисью серы, растворяют в царской водке, тщательно обрабатывают соляной кислотой для удаления азотной кислоты, затем остаток растворяют в соляной и серной кислотах и осаждают золото щавелевой кислотой.

Тетраэтиламмонийхлорид

Мейнард [134] рекомендовал применять этот реагент вместо щавелевой кислоты после первоначального осаждения золота двуокисью серы. Незначительные количества платины и палладия, сопутствующие золоту, не мешают осаждению. Возможно, этот метод требует меньшей затраты времени для определения золота в сплавах для протезирования, но осадок загрязнен и его прокаливание до металла требует специальной обработки сахарозой в растворе гидроокиси натрия.

Нитрит натрия

Восстановление нитритом натрия было рекомендовано для осаждения золота, предварительно выделенного двуокисью серы, и особенно эффективно для анализа раствора золота, содержащего другие благородные металлы. Имеются сообщения и о видоизменениях этого метода для определения золота в присутствии меди, никеля и т. д., а также в присутствии платиновых металлов. Эффективность метода объясняется легкостью получения комплексных нитритов платиновых металлов, которые не образуют гидроокисей в этих условиях даже при кипячении.

Неблагородные металлы в щелочной среде осаждаются с золотом и удаляются избирательным растворением в минеральных кислотах. Для последующего определения платиновых металлов в фильтрате после осаждения золота нитритом требуется предварительное удаление нитрита.

Нитриты разрушают кипячением с перекисью водорода [143], что одновременно обеспечивает окисление платины до четырехвалентного состояния и позволяет избежать соосаждения диметилглиоксимата платины с палладием.

Соли железа(II) и другие осадители

Хотя сульфат железа(II) представляет собой очень удобный реагент для восстановления золота, присутствие железа в фильтрате может вызвать дополнительные затруднения при опреде-

лении других металлов. К тому же имеется большой выбор реагентов для разделения. Однако оказалось, что ни один из них не имеет преимуществ перед реагентами, указанными выше, в том случае, если требуется последующее определение платиновых или неблагородных металлов.

Отделение палладия методами осаждения

Влияние восстановителей, используемых для осаждения золота, на последующее определение палладия и платины обсуждалось выше.

Для отделения палладия от платины можно применять различные оксимы. В большинстве случаев сообщения о новых оксимах, используемых для осаждения, почти не содержат сведений о возможности определения платины в фильтрате после осаждения палладия. Многие из этих оксимов, так же как и диметилглиоксим, могут вступать в реакцию с платиной. При использовании диметилглиоксима платина может мешать отделению палладия.

Диметилглиоксим образует комплексное соединение с платиной(II); при этом выделяются кристаллы бронзового или синего цвета, по-видимому, в зависимости от условий, при которых они получены. Под микроскопом они имеют призматическую форму и обладают заметным плеохронизмом. В отраженном свете окраска кристаллов изменяется от желтой до бронзовой при колебаниях света перпендикулярно продольной оси кристаллов, и от темно-синей до сине-фиолетовой, когда колебание параллельно этой оси; их погашение параллельное. Такие анизотропные кристаллы состава $C_8H_{14}N_4O_4Pt^*$ могут смешиваться с желтым, диметилглиоксиматом палладия и при большом содержании примеси давать хлопьевидный зеленый осадок. Такая смесь получается почти всегда при предварительном выпаривании раствора с серной кислотой до выделения ее паров. Найдено, что диметилглиоксимат палладия после первого осаждения в присутствии платины обычно загрязнен платиной. После предварительной обработки раствора царской водкой загрязнение может оказаться незначительным и объясняется главным образом окклюзией или адсорбцией хлопьевидным желтым соединением палладия. Во всяком случае, для точного определения желателен переосаждение, особенно, если осадок палладия имеет зеленый оттенок. Следует еще раз подчеркнуть, что простого растворения диметилглиоксимата палладия в царской водке

* Автор приводит валовую формулу диметилглиоксима платины, которую правильнее писать $Pt(C_8H_{14}N_4O_2)_2$. — *Прим. ред.*

недостаточно. Для полного удаления органического вещества необходима дополнительная обработка комплексного соединения.

Для отделения палладия от золота целесообразно удалить золото в начале определения, как указано выше. Однако, принимая во внимание, что золото образует с диметилглиоксимом неустойчивый комплекс, этот реагент применяют и для отделения палладия от золота, которое затем осаждают гидроксидом. Согласно этому методу (методика 35), осаждение палладия производят в охлажденном растворе, добавляя диметилглиоксимат натрия; при этом примесь золота незначительна и загрязнения платиной не наблюдается.

Отделение платины методом осаждения

Как указано выше, отделение платины следует обычно за отделением золота и палладия. Один или оба последних металла можно отделить органическими реагентами; в этом случае осаждение платины требует предварительного разрушения органического соединения. При использовании оксимов целесообразно выпарить фильтрат при низкой температуре с последующим добавлением в качестве окислителя азотной или серной кислоты, затем выпарить досуха и остаток прокалить в стакане до получения золы. Осадок растворяют в царской водке и выпаривают с соляной кислотой.

Обычно такие осадители, как гидроксид и оксиды, дают фильтрат, содержащий платину с органическими продуктами, которые не мешают непосредственному осаждению платины цинком. Однако применение цинка в качестве восстановителя требует особого внимания к количеству реагента, добавляемого в избытке, способу добавления, кислотности раствора и т. п. Для достижения максимальной точности при малых количествах платины целесообразно растворение и переосаждение осадка. Следует еще раз напомнить, что, несмотря на относительно долгую историю аналитической химии платины, хороших реагентов для ее осаждения все еще недостаточно. К лучшим реагентам относятся: сероводород, но при его использовании получают завышенные результаты определения платины; муравьиная кислота дает плохо воспроизводимые результаты при осаждении малых количеств металла; тиофенол отличается неустойчивостью, неприятным запахом, а применение цинка требует безупречной техники эксперимента*.

* Наиболее удобным методом выделения платины из раствора ее комплексных хлоридов следует считать каломельный метод [135]. При этом в растворе не должны присутствовать азотная кислота, нитрозосоединения и органические вещества. Для осаждения платины из сернокислых растворов лучше всего использовать тиомочевину [311]. — *Прим. ред.*

Детальное описание методов отделения золота, палладия и платины друг от друга и от других металлов включено в подробные методики анализа сложных материалов, обсуждаемые в разд. II. Первый метод (методика 34) в общих чертах заключается в осаждении золота гидроксидом, осаждении палладия диметилглиоксимом, удалении органического вещества мокрым или сухим методами, последующем осаждении платины подходящим реагентом и гравиметрическом окончании.

По второму методу (методика 35) сначала удаляют палладий с помощью диметилглиоксима, а затем осаждают золото гидроксидом и в заключение осаждают платину цинком без предварительного удаления органического вещества.

В третьем методе (методики 29 и 30) [143, 144] сначала отделяют золото нитритом натрия, который образует комплексные соединения с палладием и платиной. В фильтрате после разложения нитрита выпариванием с соляной кислотой* палладий осаждают диметилглиоксимом и затем определяют платину, осаждая цинком или сероводородом; последний метод требует разрушения органического вещества в фильтрате после осаждения палладия. В присутствии родия и иридия эти металлы можно отделить от платины в виде гидроокисей, предварительно окислив платину до четырехвалентной.

Ллойд и Моррис [145] изучали относительную эффективность разделения платины, родия и иридия гидролитическим методом Гилкриста (методика 30) и по методу Пейна (методика 52). Это исследование авторы проводили с помощью меченого Ir^{192} . Они нашли, что в некоторых случаях вес осадков, полученных при гидролитическом осаждении, был завышен на 3%. Ошибка несколько уменьшалась после промывания осадков. Кроме того, хроматографический метод разделения, предложенный Рис-Эвенсом и др. (методика 51) и видоизмененный Пейном (методика 52), оказался проще, чем метод разделения титаном, использованный Гилкристом [119].

В связи с исследованиями эффективности гидролитических методов по сравнению с другими методами возникла точка зрения, согласно которой качество работы химика-аналитика можно оценить по тому, насколько хорошо он выполняет гидролитические методы анализа, особенно при работе с малыми количествами, что требует большого аналитического искусства и опыта.

Разделение золота, палладия и платины экстракцией растворителем

Извлечение золота, платины и палладия экстракцией селективными несмешивающимися растворителями часто рекомендуют для отделения одного металла. Известно мало экстрак-

ционных методов для последовательного разделения трех металлов при их совместном присутствии или в смеси с остальными платиновыми и неблагородными металлами. Многие из этих экстракционных методов использовали в отдельных случаях для разделения комплексных соединений металлов еще до применения спектрофотометрических методов их определения.

Золото

Милиус с сотр. [146, 147] первыми предложили метод отделения золота от платиновых металлов экстракцией несмешивающимися растворителями. Эти авторы показали, что в некоторых случаях полнота извлечения зависит от кислотности раствора, и отметили, что при низкой кислотности наблюдается понижение эффективности извлечения. Ленхер [148] нашел, что хлорид золота экстракцией можно полностью отделить от хлоридов щелочноземельных и многих других хлоридов неблагородных металлов, таких, как хром, марганец, никель, свинец и т. д. Наиболее эффективным экстрагентом считают этилацетат. Ленхер и Као [149] применяли этилацетат в 10%-ном солянокислом растворе для отделения золота от 21 неблагородного металла. Во всех этих ранних работах имели дело с 0,1—1,0 г золота. Не так давно Дюкре и Морелем [150] для экстракции комплексного соединения хлорида золота с метиловым фиолетовым был использован трихлорэтилен. В отсутствие платины экстракцию проводили в растворе с pH 1, а в ее присутствии — в 1 М соляной кислоте. При концентрации нитратов выше $5 \cdot 10^{-2}$ М в 1 М соляной кислоте они мешают определению. Действие других платиновых и неблагородных металлов неизвестно. Органическую фазу использовали непосредственно для спектрофотометрических определений.

Экстракция протекает более интенсивно из растворов золотобромистоводородной кислоты, чем из золотохлористоводородной кислоты. Оптимальная концентрация бромистоводородной кислоты в водной фазе 2,5—3 н.; при такой концентрации кислоты эффективность экстракции практически не зависит от концентрации золота. В качестве экстрагента рекомендуют изопропиловый эфир. При равных объемах эфира и водной фазы однократная экстракция позволяет извлечь 98—100% золота из раствора, содержащего 0,1 мг в 10 мл раствора.

Платиновые металлы, за исключением осмия, почти не мешают отделению, причем последний относительно просто удаляется в виде четырехоксида. К нежелательным особенностям этого метода относится коэкстракция железа, которая увеличивается с ростом концентрации бромистоводородной кислоты.

В присутствии железа рекомендуют работать с 2,0—2,5 н. бромистоводородной кислотой. Поскольку следы железа вызывают относительно интенсивное окрашивание экстракта золота, к водному раствору, применяемому для реэкстракции золота из изопропилового эфира, добавляют несколько капель фосфорной кислоты. Последняя операция — экстракция водой — облегчает спектрофотометрическое определение бромаурат-иона.

При дальнейшем использовании этого метода экстракции и последующих спектрофотометрических измерений определение в водных растворах золота, извлеченного из изопропилового эфира, вызвало значительные трудности. Неудовлетворительные воспроизводимость и точность объясняются, по-видимому, неизвестными примесями в изопропиловом эфире. Как бы ни очищали последний от восстановителей, это не устраняет ошибок. Значительное уменьшение интенсивности окраски водной фазы не указывает на неполное извлечение золота, поскольку выпаривание водного экстракта и последующие определения позволяют полностью извлечь золото. Накопленные данные подтверждают эффективность экстракции. Чтобы устранить указанное выше затруднение, Мак-Брайд и Йо [151] предложили полностью удалять растворитель перед определением золота. Этот экстракционный метод позволяет количественно отделить золото от платины, палладия, родия, иридия и меди. По видоизмененному методу (методика 16) выпаривают или эфирную фазу, или полученный в итоге водный экстракт. Вообще целесообразно исключить проводимую в конце определения водную реэкстракцию. Остаток после выпаривания в любом случае может содержать железо, поэтому после растворения в царской водке и удаления нитрата добавляют фосфорную кислоту, чтобы связать железо в комплексное соединение.

Экстракция бромаурата изопропиловым эфиром

Методика 16 [151]

48%-ная бромистоводородная кислота (чистая), перегнанная для удаления брома.

Изопропиловый эфир. Если он содержит перекиси, то обе фазы окрашиваются в желтый цвет и граница между ними размывается. Чтобы избежать этого, эфир встряхивают с сульфатом железа(II) и перегоняют над этой солью. Изопропиловый эфир, содержащий восстанавливающие спирты, можно иногда использовать для работы, если предварительно обработать его металлическим натрием. Несомненно, имеющийся в продаже изопропиловый спирт содержит компоненты, мешающие спектрофотометрическому определению золота в виде бромидов в водном экстракте по методу Мак-Брайда и Йо [151]. Несмотря на различные способы очистки, примененные авторами данной работы, эти примеси не были устранены.

Ход анализа. К 10—12 мл раствора золота, содержащего минимальное количество соляной кислоты, добавляют 5 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и экстрагируют дважды порциями изопропилового эфира по 15 мл. Экстракты объединяют и встряхивают с 5 мл 4 М бромистоводородной кислоты. Эту кислоту отбрасывают. Экстракт в изопропиловом эфире выпаривают досуха на паровой бане. Добавляют несколько миллилитров царской водки, выпаривают, затем добавляют 2 мл 2%-ного раствора хлорида натрия и несколько капель концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают. Для удаления нитратов обработку соляной кислотой и выпаривание повторяют. К остатку добавляют 1 каплю соляной кислоты и 10 мл воды. Раствор и промывные воды переносят в мерную колбу соответствующего объема, добавляют 5 мл бромистоводородной кислоты и разбавляют до метки. Если в пробе присутствует железо, раствор должен содержать 5—10 капель концентрированной фосфорной кислоты. Светопоглощение измеряют при 380 мкм.

Экстракция золота этилацетатом

Йо и Оверхользер [152] применяли для отделения золота от палладия этиловый эфир и этилацетат. Разработанный ими метод был предназначен для конечного определения палладия, хотя одновременно можно было определять и золото. Разделение можно проводить при отношении золота к палладию, равном 10 000 : 1. При этом эфир оказался более подходящим экстрагентом и точность определения палладия выше. Однако этилацетат позволяет более полно отделить золото при меньшем числе экстракций.

Методика 17 [152]

К раствору, содержащему хлориды золота и палладия, добавляют соляную кислоту в количестве, достаточном для получения раствора с концентрацией кислоты около 3 н. Жидкость переносят в небольшую делительную воронку, добавляют 10 мл этилацетата или этилового эфира, встряхивают в течение нескольких секунд и отделяют кислоту. Органический слой встряхивают с несколькими миллилитрами 3 М соляной кислоты и объединяют промывную жидкость с основным раствором кислоты. Если необходимо, экстракцию повторяют с новой порцией в 10 мл этилового эфира или этилацетата. Органический слой выпаривают досуха на паровой бане, остаток растворяют в царской водке, обрабатывают соляной кислотой, как описано выше, и применяют соответствующий аналитический метод для определения золота. При определении палладия поступают так же.

В табл. 9 приведены результаты определения палладия с помощью *n*-нитрозодиметиланилина.

Другие примеры применения экстракции органическим растворителем

В различных схемах разделения элементов при анализе сложных материалов используют несмешивающиеся растворители для экстракции золота вместе с другими элементами. Для

Таблица 9
РЕЗУЛЬТАТЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ ПОСЛЕ ЭКСТРАКЦИИ ЗОЛОТА [152]

Число экстракций	Взято Au, мг	Взято Pd, мкг	Найдено Pd, мкг		Au/Pd
			этилацетат	эфир	
Одн	1	5,0	4,5	5,0	200
Одн	5	10,0	10,0	11,0 ^a	500
Две	10	20,0	19,0		500
Одн	5	5,0	5,0	6,0 ^a	1 000
Две	10	10,0	9,5	9,5	1 000
Две	10	5,0	4,5	5,0	2 000
Две	15	5,0	4,5	5,0	3 000
Две	20	5,0	4,5		4 000
Три	50	5,0	5,0	5,5	10 000

^a Завышенные результаты обусловлены примесью золота.

извлечения золота вместе с таллием Вада и Исни [153] применяли экстракцию эфиром из 1 М бромистоводородной кислоты. Есида [154] использовал эфирную экстракцию для 20 элементов, включая золото.

Абрахамчик [155] для определения следов тяжелых металлов в воде отделял их вначале адсорбцией на пермутите, а затем применял хлороформ для экстракции комплексов с дитизоном золота и других металлов.

Палладий

Экстракция соединений палладия с оксимами

Как и следовало ожидать, высокая избирательность реакций диметилглиоксима и других оксимов с палладием способствовала применению этих реагентов для экстракции. Как ни странно, экстракция соединений палладия с оксимами систематически не изучалась и даже коэффициенты распределения для диметилглиоксимата палладия неизвестны.

Янг [156] применял хлороформ для экстракции палладия в виде его комплексного соединения с оксимом из сернокислого раствора, полученного после растворения серебряного королька, содержащего платину, палладий, золото (методика 36).

Однако Эрс и Таффли [157] не смогли успешно применить метод Янга, работавшего с малыми количествами палладия. Найдено, что в случае 10—20 мг палладия экстракция диметилглиоксимата или дитиооксимида палладия хлороформом или амид-ацетатом приводила к накоплению большей части осадка у поверхности раздела жидкостей.

Применив большие количества хлороформа, Фрейзер и др. [158] полностью экстрагировали до 1 мг палладия в виде диметилглиоксимата из раствора, содержащего не менее 15 г свинца. Хлороформ выпаривали, органические соединения разрушали азотной и серной кислотами. Перед спектрофотометрическим определением палладия в виде нодидного комплекса азотную кислоту удаляли многократным выпариванием с серной кислотой, добавляя воду перед каждым выпариванием. Обычно трех экстракций хлороформом достаточно для полного извлечения палладия. Если содержание палладия превышало 250 мкг, появлялся осадок диметилглиоксимата палладия, который не мешал экстракции. Этот метод можно использовать для анализа как свинцового сплава, так и серебряных королек, получаемых при коллектировании пробирным методом. Сопутствующие металлы, — платина, никель и медь, за исключением железа, — не мешают экстракции. Наличие 3 мг железа уже препятствует экстракции из раствора 60% палладия. Мешающего влияния железа избегают, вводя в раствор этилендиаминтетраацетат натрия (EDTA). Чтобы связать в комплексное соединение 50 мг железа, требуется 0,5 г этого реагента. В методике 40 описано приложение метода к анализу свинцового сплава (веркблея).

Комплексное соединение палладия с фенил- α -пиридилкетоксимом можно экстрагировать хлороформом. Этим способом отделяют палладий от многих металлов (методика 177), включая цинк, ртуть (II), свинец, марганец (II), железо (III), рутений (VI), родий (III), осмий (VI), иридий (III), платину (IV) и серебро. Мешающее действие меди (II), железа (II), кобальта (II) и никеля (II) подавляют путем добавления 0,1 М раствора EDTA. Железо (III) и висмут (III) несколько затрудняют экстракцию, образуя гидраты окисей, которые собираются на поверхности раздела двух фаз. Золото также мешает экстракции, и его надо удалять.

Для экстракции комплексного соединения палладия с диметилглиоксимом [159] применялись также бензол и хлороформ. Проведению экстракции не мешает платина (IV). Мешающее действие иридия можно устранить, добавив хлорид гидроксиламмония в качестве восстановителя. Кобальт и никель по отдельности не мешают экстракции, но их совместное присутствие наряду с иридием приводит к заниженным результатам при экстракции палладия.

Салицилальдоксим [159] также образует комплексное соединение с палладием, экстрагируемое бензолом; при этом платина (IV), никель и кобальт не мешают экстракции, а иридий (IV) мешает.

Экстракция комплексного соединения палладия с нитрозо-нафтолом

Пантани и Пиккарди [160] вместо диметилглиоксимата экстрагировали комплексное соединение палладия с 1-нитрозо-2-нафтолом; рекомендуемая кислотность 2 или 3 н.

Поллард [161] также предпочитал 1-нитрозо-2-нафтол диметилглиоксиму для связывания палладия в комплексное соединение. Последнее можно экстрагировать толуолом; при этом образуется оранжевый раствор. Комплексное соединение палладия с 2-нитрозо-1-нафтолом дает фиолетовый экстракт в толуоле. Такие экстракты рекомендуют использовать для спектрофотометрического определения палладия [162].

Комплексные соединения палладия с бромидом олова (II) экстрагировали изоамиловым эфиром; в этом случае результаты определения палладия занижены на 5—7%.

Экстракция амилацетатом комплексного соединения палладия с фенилтиомочевинной

Экстракцию плохо растворимого комплексного соединения палладия с фенилтиомочевинной из слабых растворов этил-

Таблица 10
ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИОНОВ НА СТЕПЕНЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ
ФЕНИЛТИОМОЧЕВИННОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ
АМИЛАЦЕТАТОМ [157]

Ион	Извлечено, % (в отсутствие Pd)	Допустимое количество на 100 мкг/мл Pd, мкг/мл
Платина (IV)	40	300
Иридий (IV)	< 1	150
Родий (III)	< 1	400
Рутений (III)	0	— ^a
Осмий (IV)	0	— ^a
Золото (III)	Следы	10
Железо (III)	< 1	500
Кобальт (II)	0	1000
Никель (II)	0	4000
Медь (II)	16	2500
Хром (IV) ^b	< 1	4000

^a Теряется в виде летучей четырехокиси при выпаривании кислот и поэтому не мешает.

^b Фенилтиомочевинна восстанавливает хром (VI), но затем азотная и хлорная кислоты его окисляют.

или амилацетатом можно использовать для извлечения более чем от 10 до 20 мг палладия. Если для подкисления раствора перед экстракцией вместо соляной кислоты используют другие минеральные кислоты, то количество извлеченного палладия значительно меньше, например для серной кислоты на 50%. Экстракты нельзя использовать непосредственно для спектрофотометрических определений, требуется их предварительное выпаривание.

В табл. 10 приведены величины ошибок, которые могут иметь место в присутствии сопутствующих металлов.

В третьей колонке этой таблицы приведено допустимое содержание постороннего иона на 100 мкг/мл палладия при их совместном присутствии и экстракции в органическую фазу.

Методика 18 [157]

К раствору палладия (II) в делительной воронке добавляют 20 мл 0,5%-ного раствора фенилтиомочевинны (2,5 г растворяют в 25 мл этанола и разбавляют водой до 500 мл). Затем добавляют 25 мл 20%-ного раствора хлорида аммония и разбавляют до 100 мл 0,2 М соляной кислотой. Добавляют 25 мл амилацетата и сильно встряхивают. Отделяют водный слой и промывают органический слой 25 мл 20%-ного раствора хлорида аммония (этот реагент ускоряет разделение двух фаз). Выпаривают амилацетат, разлагают остаток при 150° и небольшими порциями добавляют 6 М азотную кислоту до прекращения бурной реакции, затем нагревают до паров с несколькими миллилитрами хлорной кислоты. Разбавляют до известного объема и определяют палладий гравиметрически.

Экстракция комплексного соединения палладия с *n*-нитрозодиметиланилином

При взаимодействии соли палладия с большим избытком *n*-нитрозодиметиланилина образуется комплексное соединение, имеющее окраску от оранжевой до красной, которое можно количественно экстрагировать хлороформом. Обычный хлороформ содержит неизвестные, мешающие экстракции примеси, поэтому его необходимо очистить, чтобы получить достаточную степень чистоты (химически чистый). Экстракцию можно применять с успехом к растворам, содержащим микрограммовые количества палладия, но метод не рекомендуют для количеств, превышающих 1 мг. В таких случаях на поверхности раздела хлороформ — вода может образоваться красная пленка. Этим методом можно отделять небольшие количества платины от больших количеств палладия. Водную фазу используют для определения платины с помощью *n*-нитрозодиметиланилина после выпаривания раствора досуха и разложения органических веществ азотной кислотой и раствором перекиси водорода (методика 183).

Хлороформенный слой выпаривают, остаток обрабатывают так же, как и для платины, и определяют палладий тем же реагентом. Следует заметить, что *n*-нитрозодиметиланилин нельзя использовать для количественного извлечения платины; вероятно, реакция не проходит до конца. Этот метод требует предварительного отделения других платиновых металлов.

Йо и Киркленд [163] предложили другой метод (методика 20), с помощью которого одновременно отделяют платину и палладий от обычно сопутствующих им элементов, мешающих колориметрическому определению.

Методика 19 [163]

Помещают в небольшую делительную воронку 10 мл испытуемого раствора (рН 2—5), содержащего не более 0,5 мг палладия. Добавляют 0,5 мл этанольного раствора, в 1 мл которого содержится 5 мг *n*-нитрозодиметиланилина, и 5 мл 95%-ного этанола. Встряхивают в течение 5 мин. Экстрагируют комплекс, окрашенный в оранжевый цвет до красного, 10 мл хлороформа. Еще раз обрабатывают водную фазу 0,5 мл реагента и 5 мл этанола. Дают постоять в течение 5 мин и экстрагируют другой 10-мл порцией хлороформа. (Для определения более 0,5 мг палладия могут потребоваться две дополнительные экстракции.) Хлороформенный слой переносят в небольшой стакан, а водный слой — в другой стакан. Содержимое обоих стаканов выпаривают досуха на паровой бане. Если остатки, особенно после выпаривания водной фазы, содержат большие количества реагента, их осторожно нагревают на горячей плитке до прекращения выделения зеленых паров. К остаткам добавляют по 5 мл дымящей азотной кислоты и выпаривают почти досуха. Добавляют еще 5 мл дымящей азотной кислоты и выпаривают до 2 мл. Если раствор имеет светло-желтую или янтарную окраску, в нагретый до кипения раствор добавляют по каплям 30%-ную перекись водорода до обесцвечивания. Выпаривают почти досуха и обрабатывают последовательно тремя порциями концентрированной соляной кислоты по 5 мл, каждый раз выпаривая досуха.

Для полного удаления окислителей к остатку после выпаривания добавляют 5 капель 1%-ного раствора гидросульфита натрия и снова выпаривают досуха. Остаток растворяют в нескольких миллилитрах дистиллированной воды, осторожно нагревают, затем охлаждают и добавляют воду почти до желательного объема. Доводят рН до 2—3 с помощью буфера, приготовленного смешиванием 50 мл 4 М раствора ацетата натрия и 53 мл 4 М соляной кислоты, и доводят до необходимого объема дистиллированной водой.

Примечание. Авторы цитируемой работы применяли для определения платины (методика 183) и палладия (методика 168) *n*-нитрозодиметиланилин, но пригодны и другие спектрофотометрические методы.

Экстракция диэтилдитиокарбамата палладия

Одновременное отделение платины и палладия от сопутствующих платиновых металлов можно осуществить экстракцией хлороформом комплексных соединений этих металлов с диэтилдитиокарбаматом натрия [163]. Поллард [161], впервые применивший этот реагент, добавлял его к раствору хлорида палладия,

содержащему хлорид олова(II), и получал продукт, экстрагируемый бензолом. Он использовал карбамат в качестве титрующего раствора для комплексного соединения палладия с оловом(II) в бензольной среде. Но и Киркленд [163] пользовались видоизмененным методом, по которому к сильно солянокислому раствору палладия добавляли нодид калия в количестве, достаточном для образования растворимых нодидных комплексных соединений платины и палладия. Последующее добавление диэтилдитиокарбамата натрия приводило к образованию коричнево-желтых комплексных соединений, экстрагируемых хлороформом. Эта совместная экстракция, даже без спектрофотометрических определений, очень длительна (методика 185).

Перед одновременным отделением платины и палладия необходимо удалять золото. Осмий и рутений легко удаляются в процессе растворения. При определении очень малых количеств платины в присутствии больших количеств палладия и следов родия и иридия необходимо предварительное отделение палладия. В присутствии больших количеств родия и иридия (10—20-кратных по отношению к содержанию палладия) желательнее добавлять необходимое количество нодида в виде твердого нодида калия. Если нужно извлечь палладий при содержании его более 10 мкг/мл, требуется также большое количество нодида. В присутствии 1 мг родия или иридия экстракционная способность палладия уменьшается от 100 до ~60 мкг в 5 мл раствора. Платина при содержании вплоть до 200 мкг в 5 мл раствора экстрагируется полностью. Количественные данные о влиянии сопутствующих неблагородных металлов на полноту извлечения не приводятся.

Методика 20 хорошо сочетается с абсорбционным методом совместного определения платины и палладия, основанным на аддитивности оптической плотности. Возможны и другие варианты этого метода с разделением и определением как платины, так и палладия.

Методика 20 [163]

В делительную воронку вносят около 5 мл раствора, содержащего 200 мкг платины, 100 мкг палладия и не содержащего органических веществ и окислителей. (При большом отношении родия и иридия к палладию количество палладия в 5 мл раствора не должно превышать 60 мкг.) Если его содержание значительно превышает содержание платины, нужно предварительно отделить палладий. Добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и 4 мл 2%-ного раствора нодида калия; если проба содержит более 50 мкг палладия или большие количества родия и иридия, то добавляют нодид калия в виде твердого вещества или раствора в количестве, необходимом для предупреждения осаждения нодида палладия. Смеси, имеющей розово-коричневую окраску, дают постоять в течение 5 мин, часто встряхивая. Добавляют

2 мл 1%-ного водного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и дают постоять в течение 5 мин, часто встряхивая.

Экстрагируют белую или кремовую смесь осадков двумя порциями хлороформа по 5 мл. Повторяют все операции восстановления и экстракции с 2 мл 2%-ного раствора нодида калия, 2 мл 1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия и двумя порциями хлороформа по 5 мл. Экстракты хлороформа объединяют, добавляют 5 мл дымящей азотной кислоты и выпаривают почти досуха. Добавляют еще 5 мл азотной кислоты и выпаривают до 2 мл. Если раствор при этом становится не бледно-желтым, а темнеет, обработку дымящей азотной кислотой повторяют. Затем добавляют к жидкости янтарного цвета несколько капель 30%-ного раствора перекиси водорода и осторожно нагревают до обесцвечивания раствора. Выпаривают до влажного остатка и удаляют окислы азота выпариванием с концентрированной соляной кислотой, которое повторяют не менее трех раз. Если в растворе осталось некоторое количество окислителя, то добавляют несколько капель 1%-ного раствора гидросульфита натрия и снова выпаривают до начала высыхания солей. Добавляют дистиллированную воду и далее определяют палладий спектрофотометрически, используя *n*-нитрозодиметиланилин, как описано в методике 185.

Если необходимо разделить платину и палладий, то солянокислый раствор, полученный после мокрого сжигания органического вещества, обрабатывают диметилглиоксимом и палладий экстрагируют хлороформом, как указано выше. Палладий можно экстрагировать в виде комплекса с *n*-нитрозодиметиланилином по методике 19.

Другие методы экстракции палладия

Комплексные соединения с 8-меркаптохинолином и роданидом можно использовать для экстракционного отделения палладия. Банковский и Иевиньш [164] использовали первый реагент в 4—6 М соляной кислоте и экстрагировали комплексное соединение хлороформом. Платину маскировали тиомочевинной. Пржевальский и др. [165] применяли роданид для получения красного $[Pd(SCN)_4]^{2-}$, который экстрагировали изоамиловым спиртом или бутанолом при pH ниже 5. Платина(IV) не мешает экстракции. Избыток роданида позволяет избежать мешающего влияния иридия; железо маскируют гидрофосфатом натрия.

В соответствии с большим числом известных окрашенных комплексных соединений палладия с органическими реагентами существует и большое разнообразие методов их экстракции. К сожалению, изучению полноты отделения этими методами экстракции от других платиновых и сопутствующих неблагородных металлов уделяли относительно мало внимания. Во многих случаях вопросы совместной экстракции связывали со степенью мешающего влияния на последующее колориметрическое определение и почти не уделяли внимания полноте отделения при экстракции от других элементов или последующему выделению или определению этих элементов.

Таким образом, учитывая значительное число реагентов для колориметрического определения большинства благородных металлов, можно с уверенностью предсказать, что появятся и хорошие экстракционные методы количественного отделения платиновых металлов.

Платина

Как указывалось выше, методы экстракции палладия часто пригодны и для одновременной экстракции платины. При использовании диэтилдитиокарбамата оба металла удерживаются в органическом слое. При работе с такими реагентами, как оксимы, платина остается в водном слое и в растворах от промывания органического экстракта. Хотя немногие из рекомендуемых методов содержат подробное описание способа определения платины в водной фазе, для этого требуется только обычное выпаривание, разложение органических соединений и т. п. Предложено также очень мало экстракционных методов прямого и избирательного извлечения платины в органическую фазу.

Применение экстракции для анализа платиновых катализаторов крекинга

Не так давно Конрад и Эванс [63] применили экстракцию для отделения платины при анализе платиновых катализаторов крекинга. Метод заключается в экстракции хлороформом комплексного соединения железа с купферроном и определении платины в водной фазе. Рекомендуемые количества платины составляют 25—150 мкг. По-видимому, для специальных целей этот экстракционно-ионообменный метод окажется не менее полезным (см. методику 47).

Методика 21 [63]

Раствор смеси хлоридов фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл. Доводят до метки дважды перекипятой водой и переносят аликвотную часть раствора, содержащую 25—150 мкг платины, в делительную воронку. Добавляют в указанном порядке 2 мл концентрированной соляной кислоты, 15 мл хлороформа (х.ч.) и 10 мл 6%-ного водного раствора купферрона. Немедленно экстрагируют, сильно встряхивая в течение 30 сек и несколько раз снижая давление в воронке. Отделяют нижний хлороформенный слой, содержащий комплексное соединение железа с купферроном. Добавляют 15 мл хлороформа и энергично экстрагируют в течение 15 сек, чтобы удалить избыток купферрона. Сливают нижний слой и отбрасывают его. Добавляют 2 капли концентрированной соляной кислоты и повторяют экстракцию 15 мл хлороформа.

Для спектрофотометрического определения платины рекомендуют *n*-нитрозодиметиланилин (методика 183); при этом необходим $pH\ 2,2 \pm 0,05$.

Экстракция комплексного соединения платины с хлоридом олова(II)

Струшинский и Хвастовска [166] описали экстракционный метод определения платины в катодных шлаках. После растворения в царской водке, удаления азотной кислоты выпариванием с соляной кислотой и последующего отделения хлорида свинца кристаллизацией раствор платины обрабатывают хлоридом олова(II). Желтое комплексное соединение из водного раствора экстрагируют в этанол, затем экстракт выпаривают досуха, обрабатывают соляной кислотой и определяют платину спектрофотометрически с помощью хлорида олова(II) (методика 179).

Экстракция пиридинроданидных комплексов палладия и рутения

Вильсон и сотр. [114, 167] положили начало серии исследований, которые могут привести к разработке методов разделения и определения платиновых металлов. Эти исследования касаются замещения хлора на роданогруппу в пиридиновых комплексных соединениях платиновых металлов. При добавлении пиридина к раствору хлорида палладия(II), содержащему избыток роданида, $pH\ 4-6$, образуется комплексное соединение состава $[Pd(C_5H_5N)_2(SCN)_2]$. При экстракции его гексоном (изобутилметилкетон) или хлороформом получается желтый раствор, имеющий максимум в спектре поглощения при 345 мкм.

При избытке роданида раствор комплексных хлоридов рутения в 0,1 н. кислоте приобретает красную окраску, переходящую при нагревании в синюю, что обусловлено образованием в растворе неизвестного комплексного соединения. Авторы предположили, что в растворе происходит восстановление до рутения(II) с образованием $[Ru(SCN)_4]^{2-}$ или $[Ru(SCN)_3]^-$. Поводом для такого предположения послужило выделение сероводорода, наблюдаемое в процессе образования синего комплексного соединения, и тот факт, что это соединение удерживалось анионитом, а не катионитом в соответствии с ранее принятой для синего комплекса формулой $[Ru(SCN)]^{2+}$. Авторы допускали, что при низкой концентрации роданида происходит изменение состава комплексного соединения с образованием упомянутого выше катиона, поскольку в этих условиях синее соединение неполностью удерживалось на анионите.

Для разделения и определения рутения и палладия рекомендовали методики, приведенные ниже. Спектрофотометрические методы относительно мало чувствительны, и их нельзя применять для анализа менее 25 мкг палладия и рутения.

Методика 22 [114]

К 20 мл раствора, содержащего не менее 25 мкг палладия и 25 мкг рутения и имеющего pH 1,5—2,0, быстро добавляют 10 М раствор едкого натра до pH 11—12 (примечание 1).

Раствор переносят в делительную воронку и споласкивают стакан 0,05 М раствором едкого натра, добавляя промывные воды к основному раствору. К полученному бледно-зеленому раствору добавляют 0,5 мл (избыток) 40%-ного раствора роданида калия и затем 5 капель пиридина. Вследствие образования пиридинроданидного комплекса палладия раствор становится бледно-желтым.

Раствор дважды экстрагируют гексоном порциями по 10 мл и доводят органический экстракт до 25 мл (примечание 2).

Гексоновый экстракт фильтруют в кювету спектрофотометра для удаления мельчайших пузырьков воздуха или воды. Измеряют светопоглощение этого раствора при 345 мкм на фоне гексона, как рекомендуется, и определяют концентрацию палладия по построенной ранее калибровочной кривой.

Переносят бледно-зеленый водный раствор, оставшийся после экстракции палладия, в стакан емкостью 50 мл (примечание 3). При перемешивании быстро добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают раствор до ~90° до появления запаха сероводорода. Продолжительность нагревания до этой температуры составляет около 4 мин. В еще горячий раствор вливают по стенкам стакана 5 мл концентрированной кислоты, чтобы увеличить интенсивность окраски синего комплекса, и, смывая кислоту водой, доводят концентрацию раствора по соляной кислоте приблизительно до 2 М. Стакан и его содержимое охлаждают до ~20°.

Раствор переносят в делительную воронку, дважды экстрагируют гексоном порциями по 10 мл и доводят объем экстрактов до 25 мл (примечание 4).

Экстракт гексона фильтруют в кювету спектрофотометра. Светопоглощение этого раствора измеряют при 570 мкм относительно гексона, как рекомендовано, и определяют концентрацию рутения по ранее построенной калибровочной кривой.

Примечания. 1. Важно быстро установить требуемое значение pH раствором концентрированной щелочи.

2. Раствор гексона содержит весь палладий, присутствовавший в исходном водном растворе. В этих условиях роданидный комплекс рутения или вовсе не образуется, или не экстрагируется.

3. Этот раствор имеет pH около 11 и содержит избыток роданида калия, следы пиридина и рутений, если он присутствует.

4. Раствор содержит весь рутений, присутствовавший в исходной пробе.

5. Экстракцию $[\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2(\text{SCN})_2]$ необходимо проводить при значении pH выше 11, поскольку это соединение не образуется при pH ниже 4, а при pH 4—8 осаждается гидроокись рутения. Следует особо подчеркнуть необходимость очень быстрого установления pH 11 в смеси палладия и рутения концентрированным раствором щелочи; в этих условиях осаждения не наблюдается. Та же мера предосторожности необходима и позже при подкислении, т. е. концентрированную соляную кислоту следует добавлять быстро.

Экстракция пиридинроданидных комплексных соединений палладия, платины и родия

Вильсон с сотр. [167] разделял палладий, платину и родий методом, аналогичным применяемому для разделения палладия и рутения. Нижние границы определяемых концентраций — 25 мкг палладия и по 50 мкг платины и родия.

Методика 23 [167]

К ~20 мл анализируемого раствора, содержащего не менее 25 мкг палладия, 50 мкг платины и 50 мкг родия и имеющего pH 2,5, добавляют по каплям при перемешивании пиридин до pH 6,0—6,5.

Бледно-желтый раствор переносят в делительную воронку, добавляют избыток 40%-ного раствора роданида калия (0,5 мл), взбалтывают и оставляют стоять в течение 2 мин. Экстрагируют раствор двумя порциями гексона по 10 мл и объединенные экстракты доводят до объема 25 мл (примечание 1).

Гексоновый экстракт фильтруют в кювету спектрофотометра для удаления мелких пузырьков воздуха или воды. Светопоглощение раствора измеряют при 345 мкм на фоне гексона, взятого в качестве эталона, и по калибровочной кривой вычисляют концентрацию палладия.

Доводят pH оставшегося водного раствора (примечание 2) до 2,0—2,5 соляной кислотой и раствор нагревают в течение 4 мин до 90° (примечание 3). Содержимое стакана охлаждают приблизительно до 20°.

Переносят раствор в делительную воронку, экстрагируют дважды гексоном порциями по 10 мл и доводят объединенные экстракты до объема 25 мл (примечание 4). Экстракт гексона фильтруют в кювету спектрофотометра. Светопоглощение этого раствора измеряют при 385 мкм на фоне гексона в качестве эталона. По калибровочной кривой рассчитывают концентрацию платины в растворе.

К желтому водному раствору, оставшемуся после экстракции палладия и платины, добавляют 0,5 мл (избыток) 40%-ного раствора роданида калия, а затем концентрированную соляную кислоту до 3—4 н. кислотности раствора. Стакан и его содержимое охлаждают приблизительно до 20°.

Экстрагируют раствор двумя порциями гексона по 10 мл и доводят объединенные экстракты до 25 мл (примечание 5). Фильтруют гексоновый экстракт в кювету спектрофотометра. Измеряют светопоглощение этого раствора при 380 мкм на фоне гексона, предварительно насыщенного 2 М соляной кислотой, и определяют концентрацию родия по калибровочной кривой.

Примечания. 1. Раствор гексона содержит весь палладий, присутствующий в исходном водном растворе. В этих условиях роданидные комплексы платины и родия или вовсе не образуются, или не экстрагируются.

2. Бесцветный раствор, полученный после экстракции палладия, имеет pH 6 и содержит роданид калия, немного пиридина, платину и родий, если они присутствовали в исходном растворе.

3. Вначале при нагревании приблизительно до 40° появляется муть, а затем золотисто-желтое окрашивание. При 90° реакция заканчивается.

4. Этот гексоновый раствор содержит всю платину, присутствовавшую в исходном водном растворе. Образующееся в этих условиях роданидное комплексное соединение родия не экстрагируется.

5. Раствор гексона должен содержать весь родий, который присутствовал в исходном водном растворе.

Экстракция палладия, рутения и родия в виде их комплексных соединений с иодидом трифенилметиларсония и 8-оксихинолином

Ясим, Меги и Вильсон [168] разработали экстракционный метод разделения палладия, рутения и родия. По этому методу экстрагируют хлороформом комплексное соединение палладия с иодидом трифенилметиларсония, окрашенное в красный цвет.

Родий и рутений в водной фазе разделяют путем экстракции хлороформом их комплексных соединений с 8-оксихинолином. Водную фазу, содержащую рутений, повторно обрабатывают монобутиловым эфиром этиленгликоля (целлозольвом) для удаления следов родия. Нижние границы определяемых концентраций родия и палладия — 25 мкг, а рутения — около 12 мкг.

Светопоглощение можно измерять непосредственно в органических экстрактах. Необходимо отметить, что осмий не мешает определению рутения.

Так как 8-оксихинолин служит аналитическим реагентом для многих металлов, сопутствующие неблагородные металлы необходимо отделить до разделения.

Методика 24 [168]

В делительную воронку, содержащую 5 мл 0,1 М по соляной кислоте раствора палладия, родия и рутения, добавляют 2 мл 1%-ного водного раствора иодида трифенилметиларсония и затем 0,4 мл 3 М раствора хлорида натрия. Экстрагируют дважды хлороформом порциями по 5 мл. Хлороформенный экстракт содержит палладий, а водный слой — родий и рутений.

Слой хлороформа, окрашенный в красный цвет, переносят в делительную воронку, добавляют 5 мл 5%-ного раствора 8-оксихинолина в хлороформе и сильно встряхивают. Вынимают пробку и нагревают сосуд на водяной бане при 40° в течение 10 мин. Раствор фильтруют через бумажный фильтр, содержащий 2 г безводного сульфата натрия. Высушенный фильтрат собирают в мерную колбу на 50 мл и доводят до метки хлороформом. Светопоглощение этого раствора измеряют в кювете длиной 1 см при 430 мкм. Концентрацию палладия определяют по калибровочной кривой.

К водному слою после отделения палладия добавляют 5 мл 10%-ного хлороформенного раствора 8-оксихинолина и энергично встряхивают в течение 3 мин. Доводят pH водного раствора до 6,4 10%-ным раствором ацетата аммония, встряхивают еще 3 мин, дают отстояться и разделяют фазы. Добавляют еще 5 мл реагента к водному слою и повторяют экстракцию. Органические экстракты объединяют и сохраняют их для определения рутения. К водному слою добавляют 3 мл монобутилового эфира этиленгликоля и сильно встряхивают в течение 3 мин. Затем снова экстрагируют тремя порциями раствора 8-оксихинолина (по 5 мл) и хлороформенные экстракты объединяют с экстрактами, полученными ранее. Получают раствор А.

К водному слою объемом 5 мл, содержащему не менее 25 мкг родия, добавляют 6 мл 2%-ного раствора 8-оксихинолина в уксусной кислоте. Доводят pH до 6,0—8,0 10%-ным раствором ацетата аммония. Нагревают в течение 30 мин на кипящей водяной бане. Охлаждают и переносят в делительную воронку. Экстрагируют тремя порциями (по 5 мл) хлороформа до обесцвечивания водного слоя. Объединенные экстракты фильтруют через бумажный фильтр, содержащий около 2 г безводного сульфата натрия. Прозрачную жидкость собирают в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки хлороформом. Светопоглощение раствора измеряют при 425 мкм и определяют родий по предварительно построенной калибровочной кривой.

Объединенные хлороформенные и целлозольвные экстракты (раствор А) фильтруют через беззольный бумажный фильтр, содержащий около 2 г безводного сульфата натрия. Зеленый фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 50 мл и доводят до метки хлороформом. Измеряют светопоглощение раствора при 410 мкм в кювете длиной 1 см. Содержание рутения определяют по предварительно полученной калибровочной кривой.

Хроматографические и ионообменные методы разделения золота, палладия и платины

Ионообменные и хроматографические методы разделения всех благородных металлов появились совсем недавно. Предложенные до сих пор методы в основном разработаны эмпирическим путем, что в значительной степени обусловлено недостаточной изученностью ионных форм, образуемых благородными металлами в растворе, и до некоторой степени незнанием характерных особенностей механизма обмена. В конкретных случаях существенное значение могут иметь такие факторы, как кислотность раствора, содержание соли, температура, продолжительность взаимодействия, порядок добавления реагентов, форма сосудов, продолжительность пребывания раствора на воздухе и т. п. Хотя исследование соединений золота ведется очень давно, нельзя с уверенностью предсказать природу ионных форм золота в растворах различной кислотности. Этот недостаток сведений по химии элементов не позволяет осуществить не только научный подход к ионообменному разделению, но также задерживает поиски и изучение новых реагентов для спектрофотометрических и в некоторых случаях для хроматографических методов. Наглядным примером является ионообменное отделение золота.

Отделение золота методом ионного обмена

Возможно, что в самых старых методах для извлечения золота использовались некоторые виды угля. По-видимому, интерес к таким методам был вызван главным образом стремлением к расширению его запасов. Выделение золота из морской воды проводили путем адсорбции его на животном или древесном угле [169]. Механизм такой адсорбции обсуждался в работе Коха [170]. Автором найдено, что золото адсорбируется быстро, но скорость адсорбции определяется с трудом из-за нарушения равновесия вследствие восстановления некоторого количества золота до металла; лучшим адсорбентом был признан мелко раздробленный древесный уголь. Кропачев [171] для извлечения золота из морской воды и растворов, приготовленных из животных и растительных организмов, также рекомендовал древесный уголь.

Абрахамчик [155] для отделения золота и других тяжелых металлов в воде применял обменную реакцию с пермутитом и извлекал адсорбированные металлы раствором хлорида натрия. Для одновременной адсорбции катионов и анионов можно применять комбинацию смол. Извлечение адсорбированных металлов

можно проводить растворами дитизона в хлороформе или четыреххлористом углероде.

Недавно Фридман [172] сообщила о применении ионообменных смол для определения золота в отработанных цианистых растворах. Она использовала смолы АН-2Ф и ЭДЭ-10 в форме хлоридов; золото находилось в растворе в форме $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ в концентрации менее 0,2 мкг/мл. Способ заключается в следующем: в раствор золота (3 л) вносят 10 г анионита и перемешивают в течение 2 час. Реакция обмена протекает наиболее полно при значениях pH, равных 3—6 и 8—10. По мнению автора, этот метод обладает преимуществом по сравнению с осаждением золота цинковой пылью.

По-видимому, сведений о количественном отделении золота от сопутствующих неблагородных и благородных металлов недостаточно. Вероятно, золото наряду с платиной, палладием и родием, иридием и рутением можно отделить от некоторых неблагородных металлов на катионите, например дауэксе 50W-X8 или дауэксе 50W-X. Из опубликованных данных следует, что платиновые металлы можно отделить таким способом от очень больших количеств железа, меди и никеля, но присутствие железа неблагоприятно сказывается на отделении золота. В присутствии железа извлечение золота уменьшается на несколько процентов, что может быть обусловлено наличием в растворе солей железа(II), хотя одновременное применение различных окислителей лишь незначительно улучшает полноту извлечения золота.

Отделение золота от железа, меди и никеля на катионите

Для извлечения золота катионитом обычно необходимо создать pH 1,0—1,5. При более низком pH раствора одновременно с улучшением отделения анионов благородных металлов наблюдается прохождение через колонку некоторых неблагородных металлов; например, при pH меньше 1 можно ожидать некоторого загрязнения элюата следами железа и никеля. Концентрация хлорида должна быть примерно 0,2 М.

Раствор хлорида золота должен содержать 0,5—10 мг золота в 400 мл. Несомненно, пределы концентраций можно расширить. Обменная колонка диаметром 2,5 см должна содержать смолу в количестве, достаточном для удерживания 5 г неблагородных металлов. При отделении больших количеств неблагородных металлов длина колонки и количество смолы могут быть соответствующим образом увеличены.

Методика 25 [173]

Раствор, содержащий золото и неблагородные металлы, доводят до pH 1 соляной кислотой или раствором карбоната натрия. Переносят его в обменную колонку, содержащую смолу дауэкс 50W-X8, и собирают элюат в стакан емкостью 1 л. Смолу промывают ~500 мл воды, доведенной до pH 1 соляной кислотой. Элюат и промывные воды объединяют и выпаривают досуха, разрушают органические соединения 30%-ным раствором перекиси водорода и дымящей азотной кислотой. Добавляют 2 мл раствора хлорида натрия и выпаривают досуха. Удаляют азотную кислоту многократным выпариванием на паровой бане с несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты. Добавляют воду, кислоту и подготавливают раствор для спектрофотометрического или гравиметрического определения золота. Для гравиметрического определения рекомендуют метод осаждения гидроксидом (методика 105), для спектрофотометрического — определение золота в виде бромата (методика 16).

Разделение платиновых металлов методом ионного обмена

По мнению автора книги, метод ионного обмена найдет главное применение для отделения платиновых металлов от всех сопутствующих неблагородных металлов при анализе руд, концентратов, природных и искусственных сплавов. Применение этого метода для разделения элементов платиновой группы может привести к появлению новых методик, которые в общем не заменят в ближайшем будущем существующих химических и хроматографических методов. С другой стороны, возможно, что некоторые способы извлечения пробирным методом найдут в нем серьезного конкурента, в частности при анализе руд, в которых содержание платиновых металлов настолько мало, что требуются методы механического концентрирования.

Ионообменные методы разделения родия и иридия описаны выше.

В настоящее время еще мало эффективных ионообменных методов отделения каждого из платиновых металлов. Развитие таких методов происходит в направлении создания методов разделения ограниченных сочетаний платиновых металлов и отделения некоторых или всех платиновых металлов от неблагородных металлов. Однако разработано очень мало методов для избирательного извлечения платины и палладия. Палладий — единственный элемент среди благородных металлов, способный образовывать катионы, что можно использовать для его отделения. С другой стороны, это свойство палладия затрудняет выделение всех благородных металлов из растворов, содержащих неблагородные металлы: при использовании таких методов необходимы условия для образования анионов благородных металлов. Согласно некоторым из немногих относительно

эффективных ионообменных методов, вначале отделяют платину от сопутствующих платиновых металлов гидролизом.

Чтобы отделить платину от палладия, родия и иридия, Стивенсон и др. [174] добавляли азотную и хлорную кислоты к растворам четырех металлов и выпаривали их почти досуха. Выпаривание повторяли для удаления следов хлоридов. Конечный объем после выпаривания до паров хлорной кислоты составлял 0,2—0,5 мл. Раствор разбавляли до 10 мл и пропускали через колонку со смолой дауэкс-50. Платина в виде аниона проходила через колонку в фильтрат, а удерживаемые на смоле палладий, родий и иридий промывали дистиллированной водой для удаления всей платины. Палладий снимали с колонки 0,05—0,5 М соляной кислотой, затем медленно элюировали родий 2 М соляной кислотой и, наконец, удаляли иридий 4—6 М соляной кислотой. В описании методики не приведено никаких цифровых данных, но этот метод, очевидно, можно с успехом применять в тех случаях, когда для выделения осмия и рутения из сплавов благородных и неблагородных металлов применяют хлорную кислоту.

Отделение платины от палладия можно также осуществить с помощью пермутита (Е. Т.) в гидроксильной форме. Блазиус и Вахтель [175] применяли эту смолу для извлечения обоих металлов, затем элюировали палладий 1 М раствором гидроокиси натрия, а платину — 2,5 н. азотной кислотой. Таким же способом можно отделить хлорид платины(IV) от хлорида иридия(III); в этом случае иридий элюируют 1 М раствором гидроокиси натрия. Авторы применили этот метод для количественного отделения железа, меди и никеля, но снять платину и иридий с анионита им не удалось, и поэтому они рекомендовали прокаливание последнего для определения этих металлов.

Мак-Невин и Краммет [176, 177] применяли дауэкс-2 для адсорбции комплексных хлоридов палладия, платины, родия и иридия с последующим избирательным элюированием аммиачным раствором хлорида аммония; при этом палладий извлекался удовлетворительно, но разделить остальные металлы не удалось. Лучшие результаты были получены для аммиачных растворов четырех металлов на колонке с катионитом амберлит IR-100. По мнению авторов, платину следует вначале отделить гидролизом, затем избирательно адсорбировать палладий на катионите, а родий и иридий разделить электролизом. Палладий в виде его аммиачного комплекса можно отделить от комплексного аниона иридия, применяя амберлит IR-100.

Методы разделения элементов, о которых упоминалось выше, описаны в разд. II этой главы.

Хроматографические методы разделения благородных металлов

Второе важное достижение аналитической химии платиновых металлов — развитие хроматографических методов разделения. Соединение этих методов с катионо- и анионообменными и методами пробирного анализа может дать ряд относительно простых и точных методик извлечения и определения шести металлов. Несомненно, самая трудная проблема анализа этих металлов состоит в определении платиновых металлов в таких количествах, в которых они присутствуют в рудах, а как раз в этих случаях хроматографические методы могут оказаться наиболее эффективными.

В одном из первых хроматографических методов разделения платиновых металлов применяли колонки из угля. В прошедшем десятилетии использованию этого адсорбента уделялось только случайное внимание, но, по мнению автора книги, уголь можно с успехом применять при разделении. Очевидно, при непосредственной адсорбции платиновых металлов на угле избирательность достигается с трудом. Однако после взаимодействия платиновых металлов с некоторыми реагентами адсорбцией можно извлечь как аналитические, так и значительно большие количества.

Дабрисей [178] установил, что при пропускании разбавленного раствора солей благородных металлов через колонку из тонко измельченного угля металлы собираются в верхней части колонки, откуда их можно извлечь подходящими растворителями. Этот метод можно использовать только для приблизительной оценки содержания драгоценных металлов в разбавленных растворах, причем единственный результат, приведенный в работе, относился к серебру и указывал на не очень точное определение. Применению угля в качестве избирательного адсорбента для групповых разделений уделялось мало внимания. Бауэр и Нагель [179] получили патент на извлечение этим способом золота, серебра и платины из морской воды. Для выделения металлов из смеси золу обрабатывали обычными методами. Вентурелло и Санины [180] применяли для адсорбции окись алюминия и затем использовали различные реагенты для открытия платины, родия и иридия. Методику использовали с хорошими результатами для анализа разбавленных растворов металлов и их сплавов.

Шваб и Гхош [181] также использовали окись алюминия для разделения комплексных хлоридов иридия, платины, палладия и родия в указанном порядке. Рентгеноструктурный анализ и окраска различных фракций подтверждали результаты разделения. Ашицава [182] применял метод хроматографии на бумаге

для разделения палладия, никеля, кобальта и меди. Синевато-зеленая адсорбционная зона палладия, проявленная с помощью дитизона, находилась между зонами никеля и кобальта и позволяла определять 0,0005 мкг металла. Мешающие элементы предварительно удаляли химическими методами.

Наиболее важные из ранних сообщений об анализе платиновых металлов обсуждались в статье Ледерера [183], который применял хроматографию на бумаге для разделения серебра, меди, палладия, платины и золота. Он правильно предсказал успешное использование этого метода для анализа серебряного королька, отметив, что хроматографические методы могли бы заменить в этом случае другие методы разделения. Ледерер наносил на бумажный цилиндр раствор драгоценных металлов, опускал его в лодочку с бутанолом, насыщенным 1 М соляной кислотой, и все это помещал на 20—24 час в камеру, атмосфера которой насыщена соляной кислотой и бутанолом. Подробное описание метода приведено ниже (методика 48).

В более поздней статье Андерсон и Ледерер [184] описали применение электрохроматографического метода для отделения меди (до 20 мкг) от золота, платины и палладия. Согласно этому методу концы узких полосок бумаги, применяемой для хроматографии, погружали в солянокислый раствор хлорида калия. Между угольными электродами поддерживали напряжение 12 в и пропускали ток силой 0,2 а. Пробу наносили на бумагу и пятно помещали в анодное пространство. Бумагу, смоченную 1 М соляной кислотой, оставляли на ночь. Медь перемещалась к катоду в виде синей зоны. Метод, возможно, найдет ограниченное применение для отделения сопутствующих неблагородных металлов от платиновых. В третьей статье Ледерер [185] сообщал об изучении комплексов родия(III) методами электрофореза на бумаге и ионообменной хроматографии. Гидроокись родия с соляной, бромистоводородной или азотной кислотой дает неустойчивые малоподвижные промежуточные катионы. Используя эти комплексные соединения, родий хроматографически можно отделять от платины(IV) и палладия(II).

Маджумдар и Чакрабартти [186] указали на возможность некоторых групповых разделений платиновых металлов электрохроматографией. Применяя напряжение 150 в в течение 5 час, можно разделить микрограммовые количества по крайней мере четырех ионов. Авторы рассматривали последовательное разделение металлов в различных электролитах, но, к сожалению, никаких аналитических результатов не привели.

Интересный и, возможно, перспективный метод разделения платиновых металлов электрохроматографией на бумаге описан Мак-Невином и Дантоном [187]. На успешное исполь-

зование метода влияет тот факт, что скорость диффузии четырех металлов в методе нисходящей хроматографии и в горизонтальной электрохроматографии значительно изменяется при переходе от одного металла к другому. Таким способом можно разделить смеси из двух или трех металлов в количествах до 100 мкг. Однако для отделения родия требовалась слабокислая среда, в которой платина давала размытую зону, что не позволяло применить этот метод для разделения смесей, содержащих родий, платину, палладий и иридий. Для связывания иридия и палладия в комплексные соединения (во избежание их осаждения при pH 9) добавляли этилендиаминтетрауксусную кислоту. Бумагу для анализа размером 27,5 × 32,5 см закрепляли вертикально и в прорези, сделанные сверху и внизу, помещали платиновые электроды. К сожалению, в работе не приведены количественные результаты, за исключением нескольких данных, подтверждающих возможность разделения родия(III), палладия(II), платины(IV) и иридия(IV) методом горизонтальной электрохроматографии. В 0,1 М растворе EDTA при pH 9 родий оставался неподвижным.

Берсталь и др. [188] исследовали возможность применения хроматографии на целлюлозе для разделения различных металлов, включая все платиновые. Эта работа не содержала количественных данных, но послужила основанием для дальнейших более успешных исследований, о которых упоминается далее.

Фурнье [189] разделял платину, палладий и родий методом хроматографии, применяя в качестве растворителя бутанол в смеси с азотной и соляной кислотами.

Как следует из неопубликованных сообщений, наиболее значительных успехов в разделении платиновых металлов методом бумажной хроматографии добились Кембер, Уэллс и сотр. В кратком сообщении [190] они описали разделение микрограммовых количеств платины, палладия, родия и иридия и в какой-то степени затронули вопрос об отделении платиновых металлов от миллиграммовых количеств сопутствующих благородных металлов. Подробная методика приведена во II разд. главы (методика 49).

Рис-Эвенс, Райан и Уэллс [191] недавно сообщили о методе хроматографического разделения на колонке из целлюлозы четырех нелетучих платиновых металлов (содержание каждого металла 100 мкг) в присутствии ограниченных количеств сопутствующих неблагородных металлов. Для разделения применяли колонку из целлюлозы высотой 15—30 см, предварительно обработанную растворителями. В качестве растворителя применяли гексон, содержащий 3% концентрированной соляной кис-

лоты, а для извлечения иридия — гексон с двуокисью хлора в качестве окислителя. Испытуемый раствор соли металла выпаривали в присутствии хлорида цинка во избежание образования нерастворимых соединений, причем оказалось, что хлорид натрия затрудняет хроматографическое разделение. Результаты показали, что добавление меди, никеля и железа (по 20 мг каждого), 100 мг цинка и незначительных количеств хлорида ртути(II) не мешает последующему определению. Приведено подробное описание разделения различных двухкомпонентных систем, из которых наиболее применимо отделение родия от иридия. Для разделения платины, палладия, родия и иридия требуется удалить азотную кислоту выпариванием с соляной кислотой, добавляя хлор перед повторным выпариванием. В качестве растворителя применяется гексон. Платину и иридий собирали в одной фракции и затем разделяли на колонке в присутствии восстановителя, чтобы уменьшить подвижность иридия. После удаления смеси платины с иридием извлекали палладий. Оставшиеся родий и никель последовательно вымывали соляной кислотой. Железо(III), медь и цинк извлекались вместе с платиной, а хлорид ртути(II) — с иридием.

Авторы работы [191] пришли к заключению, что их метод имеет преимущества перед обычным химическим методом отделения неблагородных металлов от платиновых гидролизом в присутствии нитрита. По их мнению, нитритный метод отделения неблагородных металлов удовлетворителен, когда общее содержание платиновых металлов превышает содержание неблагородных металлов, но при обратном соотношении точность разделения ухудшается. Не говоря уже о том, что точность нитритного разделения не обязательно понижается в присутствии преобладающих количеств неблагородных металлов, предлагаемая авторами методика разделения на колонке была проверена именно при низких содержаниях неблагородных металлов, за исключением цинка, добавляемого в процессе работы. Хотя вопрос об относительной ценности обоих методов, как и следует ожидать, будет решен в результате применения их в лабораторной практике, автор книги не считает, что нужно отказываться от существующих методов разделения; скорее он верит, что существенные улучшения, вносимые хроматографическим методом, наряду с классическими химическими, пробирными и ионообменными методами дадут в конце концов простые и точные методы извлечения и разделения платиновых металлов. Подробная методика, рекомендуемая Рис-Эвенсом и др. [191], приведена в разд. II (методика 51).

РАЗДЕЛ II

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ В МЕТЕОРИТНОМ ЖЕЛЕЗЕ

При анализе метеоритов, типа найденных в Ущелье дьявола и содержащих железный шпат, применяют следующий метод.

Методика 26 [101]

Пробу метеорита весом 1 г помещают в колбу Эрленмейера и добавляют 10 мл 6*n*. серной кислоты. Нагревают до прекращения реакции. Сливают жидкость в стакан, а к остатку в колбе добавляют 10 мл горячей 6*M* соляной кислоты. Добавляют 10 мл 6*n*. серной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты. Выкристаллизовавшиеся соли растворяют в воде и снова выпаривают до паров серной кислоты. Добавляют 10 мл воды и нагревают; при этом все, кроме небольшого осадка, переходит в раствор. Сернокислый раствор из стакана и раствор из колбы переносят в подходящую перегонную колбу (прибор для отгонки см. в ч. 2, гл. 7, рис. 8). Добавляют до получения 1*n*. раствора по серной кислоте. Добавляют раствор перманганата калия до тех пор, пока 1 капля его избытка не окрасит раствор, при этом избегают попадания раствора перманганата на горло колбы. Добавляют 50 мг соли Мора для восстановления перманганата и высших окислов марганца. Объем раствора после восстановления — 35—40 мл. Добавляют несколько небольших зерен пемзы, соединяют колбу с холодильником и медленно нагревают раствор почти до кипения, чтобы убедиться в полном растворении высших окислов марганца. Погружают конец холодильника в срединный наполовину градуированный цилиндр на 100 мл, содержащий 10 мл соляной кислоты (1:1); свеженасыщенной двуокисью серы; для этой цели пригодна также большая склянка или пробирка с меткой на 20 мл. В перегонную колбу добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты и перегоняют с такой скоростью, чтобы в течение 10—15 мин собралось 10 мл дистиллата. Дистиллат переносят в мерную колбу на 25 мл и споласкивают холодильник и приемник несколькими миллилитрами воды. Добавляют 0,50 мл 10%-ного водного раствора тиомочевины и доводят до метки водой. Через 5 мин (более длительное стояние не вредит) определяют светопоглощение раствора, применяя зеленый светофильтр.

При построении стандартной кривой добавляют 0,25 и 50 мкг окиси осмия(VIII) к дистиллату, полученным из азотнокислого раствора, не содержащего осмия и сравнимого по составу со смесью, полученной при растворении метеоритного железа. Если содержание осмия меньше 10 мкг, дистиллат собирают в градуированный цилиндр на 25 мл, в котором находится 5 мл раствора соляной кислоты, насыщенного двуокисью серы. Добавляют 0,3 мл раствора тиомочевины, отмечают объем раствора в градуированном цилиндре (который для точности предварительно проверяется) и определяют светопоглощение, как описано выше.

Примечания. 1. Объем дистиллата, в котором нужно определять интенсивность окраски, может составлять 15—25 мл. В этом случае на фотоколориметре с зеленым светофильтром при толщине слоя 1 см минимально определяемая концентрация осмия составляет 1 или 2 мкг. (Слой раствора толщиной 1 см, содержащий 1 мкг осмия, имеет оптическую плотность около 0,015 при измерении с зеленым светофильтром.)

2. Применение визуального колориметрического метода приводит к менее удовлетворительным результатам по сравнению с фотометрическим методом, так как тиомочевина дает желтое окрашивание с раствором двуокиси серы.

3. Поскольку окись осмия (VIII) легко образуется при окислении осмия азотной кислотой, а метеоритное железо легко растворяется в азотной кислоте, может показаться, что прямую отгонку осмия из азотнокислого раствора осуществить нетрудно. Сендел [108] нашел, что использование 5 М азотной кислоты приводит к заниженным результатам определения осмия. Причины такой аномалии пока неизвестны.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ В СИДЕРИТОВЫХ МЕТЕОРИТАХ (И В ЖЕЛЕЗО-МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВАХ)

Метод, приведенный ниже, применим и для анализа сплавов, полученных пробирной плавкой, весом около 25 г, и для проб метеорита весом от нескольких миллиграммов до 100 г и более. Верхний предел веса образца определяется условиями перегонки, т. е. размерами пробы и колбы, объемом приемников и т. д. Для небольших проб хлорную кислоту берут в количестве, необходимом для растворения. Отгонку проводили только при определении миллиграммовых и микрограммовых количеств осмия и рутения. Большие количества этих металлов могут изменить свойства железных сплавов до такой степени, что хлорная кислота не сможет полностью растворить осмий и рутений. В таких случаях величина навески сплава должна быть уменьшена. В настоящее время коллектирование осмия и рутения в сплавах с благородными металлами рекомендуют только для аналитических целей и наилучшие результаты получают при анализе образцов, содержащих от 25 мкг до 20 мг осмия или рутения.

При окислении хлорной кислотой отделяются осмий и рутений; правильный выбор поглотителей (как указывалось в разд. I) облегчает последующее разделение этих двух металлов.

Методика 27 [105]

Применяют прибор для перегонки, указанный в ч. 2, гл. 7 (рис. 9). В ловушку добавляют 100 мл воды, в первый приемник наливают 30 мл 3%-ного раствора перекиси водорода, а в каждый из остальных двух приемников — по 10 мл. Приемники охлаждают льдом. Через холодильник пропускают холодную воду и через систему просасывают воздух, присоединяя теорита в перегонной колбе добавляют 100 мл 72%-ной хлорной кислоты и осторожно кипятят раствор на слабом пламени. Если реакция идет слишком бурно, нагревание прерывают. Кипятят раствор в течение 2 час. Чтобы обеспечить полную отгонку осмия и рутения, в перегонную колбу добавляют еще 50 мл хлорной кислоты и снова нагревают в течение 30 мин. Затем в ловушку прибавляют 15 мл хлорной кислоты и кипятят раствор в течение 30 мин. Жидкость из приемников, содержащую осмий и рутений, переносят в предварительно охлажденную вторую перегонную колбу по возможности быстро, чтобы предотвратить потерю осмия в результате улетучивания. Приемники и соединительные трубки тщательно промывают охлажденной 3%-ной серной кислотой. Тщательно промывают трубки и приемники водой для удаления серной кислоты.

В ловушку наливают 100 мл воды, в первый приемник добавляют 30 мл дважды перегнанной 48%-ной бромистоводородной кислоты, а в каждый из остальных приемников — по 10 мл той же кислоты. Приемники охлаждают льдом. В охлажденную перегонную колбу, содержащую дистиллат осмия и рутения, добавляют 40 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 5 мл концентрированной серной кислоты. Осторожно кипятят в течение 30 мин. В ловушку добавляют 15 мл хлорной кислоты и кипятят в течение 25 мин. Через систему медленно просасывают ток воздуха (приблизительно 3—5 пузырьков в 1 сек). Содержимое приемников выливают в стакан на 150 мл и споласкивают приемники и трубки 10%-ной бромистоводородной кислотой. Раствор выпаривают на паровой бане до 5 мл, переносят в стакан емкостью 30 мл и снова выпаривают до 0,5—1,0 мл. Раствор переносят в пробирку на 20 мл, смывают стакан водой и определяют осмий при помощи антрахиловой кислоты, как описано в методике 152.

При определении миллиграммовых количеств осмия дистиллат выпаривают, устанавливают необходимую кислотность и осаждают осмий тионалидом, как указано в методике 78.

Для отгонки рутения из раствора, находящегося в перегонной колбе, в ловушку наливают 100 мл воды, в первый приемник добавляют 30 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 1 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты, а в каждый из других двух приемников — по 10 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. Приемники охлаждают льдом. В перегонную колбу наливают 10 мл концентрированной серной кислоты и затем осторожно прибавляют избыток 10%-ного раствора бромата натрия (около 20 мл). Через систему медленно просасывают воздух и отгонку ведут осторожно на слабом пламени в течение 1 час. Затем в ловушку добавляют 15 мл хлорной кислоты и кипятят в течение 25 мин. Отсоединяют приемники от водяного холодильника, сохраняя соединенными оба приемника. В первый приемник добавляют 8 мл, а во второй — 4 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты. Раствор кипятят в течение 10 мин. Содержимое приемников переносят в стакан на 150 мл, трубки и приемники промывают 10%-ной бромистоводородной кислотой и объединенный раствор выпаривают до объема 5 мл. Если применяют спектрофотометрический метод, переносят 5 мл раствора в стакан на 30 мл и снова выпаривают до 0,5—1,0 мл. Остаток помещают в пробирку на 20 мл и определяют рутений антрахиловой кислотой, как описано в методике 148. Для определения рутения можно применять и другие методы.

Для определения миллиграммовых количеств выпаренный раствор (0,5—10 мл) подготавливают для осаждения рутения тионалидом (методика 72).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ И РУТЕНИЯ В СВИНЦОВЫХ СПЛАВАХ

Несмотря на то что физические и химические свойства свинца сильно отличаются от свойств благородных металлов и что свинец редко сопутствует им в природных материалах, этот металл — подходящая среда для высокотемпературной экстракции благородных металлов из расплавленной смеси руды и флюса. Однако, хотя извлечение свинцом может быть полным, последующее растворение свинцового королька* или штейна в азотной кислоте осложняется частичным взаимодействием

* Свинцовый сплав, коллектирующий благородные металлы, называют также свинцовым корольком или веркблсем. — Прим. ред.

некоторых благородных металлов с кислотой. Соответствующие методы анализа и трудности, связанные с частичным растворением каждого из металлов, обсуждаются в связи с методикой 28. Здесь следует отметить, что, хотя веркблей легко разделяется азотной кислотой и с помощью этой кислоты можно одновременно отогнать осмий (VIII), полного удаления осмия нельзя достигнуть. Если затем необходимо определить рутений, оставшуюся азотную кислоту следует разрушить. Обычно азотную кислоту разрушают выпариванием с серной кислотой до паров, что неосуществимо в присутствии больших количеств свинца. По этой причине при определении осмия и рутения свинцовые корольки удобнее растворять в хлорной кислоте и отгонять осмий и рутений одновременно в присутствии ее избытка. Здесь, как и в случае железо-медно-никелевых сплавов, о которых упоминалось выше, выбор поглотителей должен соответствовать требованиям, предъявляемым к растворам для разделения осмия и рутения. Для поглощения окислов обоих металлов можно применить охлажденный раствор перекиси водорода, который затем обрабатывают серной кислотой и перекисью водорода для избирательного отделения осмия.

В качестве поглотителя можно использовать также соляную кислоту, содержащую двуокись серы; в этом случае требуется выпаривание для удаления двуокиси серы перед второй отгонкой с азотной кислотой и другими методами, применяемыми для отделения осмия. При такой обработке азотную кислоту из раствора в перегонной колбе можно удалить выпариванием с соляной кислотой. В заключение при подготовке раствора к отгонке рутения добавляют серную кислоту и выпаривают до паров, чтобы удалить соляную кислоту.

В качестве поглотителя можно использовать также раствор гидроокиси натрия с последующей второй отгонкой четырехокиси осмия с помощью азотной кислоты, а оставшийся в колбе раствор обработать, как указано выше, для получения сернокислого раствора рутения.

Допустимы и другие сочетания поглотителей и окисляющих реагентов. Автор рекомендует использовать охлажденный раствор перекиси водорода для улавливания обеих четырехокисей при отгонке с хлорной кислотой.

Методика 28 [21, 102]

Приборы. Прибор для перегонки описан в ч. 2, гл. 7 (рис. 10).
Ход анализа. Свинцовый сплав (20—50 г) помещают в перегонную колбу и добавляют в ловушку 100 мл воды, в первый приемник 25 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и в каждый из двух других приемников по 5 мл того же раствора перекиси водорода. Охлаждают приемники льдом, про-

пускают воду через холодильник и просасывают воздух со скоростью 2—3 пузырька в 1 сек. Добавляют в перегонную колбу 75 мл 72%-ной хлорной кислоты и очень осторожно нагревают до полного растворения свинца и прекращения выделения водорода. Нагревание продолжают до исчезновения белых паров хлорной кислоты и обесцвечивания жидкости, стекающей по холодным стенкам перегонной колбы (см. примечание).

Раствор в перегонной колбе охлаждают приблизительно до 60° и добавляют 8 мл 36%-ной хлорной кислоты. Снова нагревают до удаления коричневых паров. Добавляют еще 8 мл 36%-ной хлорной кислоты, прерывая нагревание дважды, чтобы достигнуть полного отделения четырехокисей. Полная отгонка требует 0,5—1 час. Добавляют в ловушку 15 мл 72%-ной хлорной кислоты и кипятят раствор в течение 30 мин. Охлажденные растворы из приемников переносят в другую охлажденную перегонную колбу как можно быстрее, чтобы избежать потери осмия, и промывают приемники и соединительные трубки 3%-ной серной кислотой. Для удаления серной кислоты трубки и приемники промывают водой. Разделение осмия и рутения проводят как и в случае сплава осмия и рутения с железом (методика 27).

Примечание. При количествах рутения порядка 10 мг коричневая четырехокись рутения может оказаться сконденсированной в ловушке и на холодной стенке перегонной колбы.

Описанные ранее методы пригодны для отделения осмия и рутения от неблагородных металлов. Согласно этим методам, осмий и рутений собирают вместе в одном растворе. Подробное описание различных методов отделения осмия от рутения приведено в гл. 2, разд. 1.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ЮВЕЛИРНЫХ СПЛАВАХ

Ювелирные сплавы благородных металлов обычно не содержат осмия и рутения, поэтому в процессе растворения не требуется улавливать газообразные продукты.

Однако твердые сплавы могут содержать заметные количества иридия, рутения и осмия. Такие сплавы и сплавы с родием нуждаются в исключительно жесткой обработке, для которой предпочитают методы хлорирования в присутствии солей или мокрое хлорирование в запаянной трубке. Предназначенная для этого аппаратура обсуждается в гл. 1. В особых случаях методом растворения предшествует сплавление с оловом или цинком. Эти методы также описаны в гл. 1.

Сплавы с высоким содержанием платины, палладия и золота, в которых часто присутствуют такие сопутствующие металлы, как никель, медь, железо и серебро, непосредственно растворимы в кислотах.

В тех случаях, когда состав сплава неизвестен, перед анализом проводят качественное определение его компонентов. Для этой цели нет лучшего метода, чем тщательно выполненный спектральный анализ, с помощью которого при малом числе

опытов химик-аналитик в состоянии сделать разумное предположение относительно соотношений компонентов в сплаве. При больших количествах железа или никеля спектрограмма должна быть получена на приборе с соответствующей дисперсией; описание таких методов дано в гл. 6.

Приведенный ниже метод используют для анализа каждого из металлов в количествах порядка 50—200 мг; его не рекомендуют для количеств порядка нескольких миллиграммов.

Методика 29 [143]. (измененная)

Сплав (0,2—0,4 г) обрабатывают царской водкой до полного растворения или подвергают его хлорированию, используя соответствующий метод. Если после первой обработки достигают только частичного растворения, остаток отфильтровывают, сжигают и хлорируют снова. Полученный в результате кислый раствор помещают в стакан на 400 мл, добавляют 0,1 г хлорида натрия и затем выпаривают на паровой бане. Добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой повторяют до полного удаления азотной кислоты. Добавляют 50 мл воды и несколько капель концентрированной соляной кислоты и нагревают до растворения остатка. Фильтруют через фильтр диаметром 7 см из бумаги ватман № 42 и хорошо промывают водой. Переносят фильтр в тигель и озолотят. Добавляют несколько миллилитров царской водки и выпаривают в присутствии нескольких миллиграммов хлорида натрия. Добавляют несколько капель соляной кислоты и осторожно выпаривают досуха. Выпаривание повторяют один раз или дважды, затем прибавляют несколько миллилитров воды и каплю соляной кислоты, фильтруют в первоначальный раствор и промывают, доводя объем фильтрата примерно до 100 мл.

Осаждение золота и неблагородных металлов. Слабокислый фильтрат нагревают до 60° и добавляют по каплям насыщенный раствор нитрита натрия до прекращения выделения газа и до светлой желто-зеленой окраски раствора; недостаток нитрита приведет в последующем к осаждению родия. Смесь кипятят в течение 15—30 мин для коагуляции золота. На этой стадии осаждающаяся медь может загрязнить стенки стакана. Смесь охлаждают до 60°, добавляют несколько капель фенолфталеина и нейтрализуют 10%-ным раствором карбоната натрия до появления устойчивого розового окрашивания. Продолжают нагревание на водяной бане при 60° в течение 15 мин, затем фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42, предварительно промытый 1%-ным раствором нитрита натрия, нейтрализованным до появления синей окраски по тимоловому синему [144]. Осадок промывают 50 мл 1%-ного раствора нитрита натрия. Затем тщательно промывают теплой водой, чтобы удалить нитрит, который в присутствии кислоты может растворить некоторое количество золота. Фильтрат и промывные воды сохраняют для определения в них платиновых металлов. К осадку смеси золота и гидроокисей неблагородных металлов на фильтре добавляют 0,1 н. раствор азотной кислоты и дают стечь. Снова промывают горячей водой и повторяют избирательное растворение азотной кислотой до удаления неблагородных металлов. Азотно-кислый раствор можно использовать для определения неблагородных металлов общепринятыми методами. Осадок прокалывают и взвешивают металлическое золото.

Примечание. При желании фильтрование смеси золота и неблагородных металлов может быть выполнено при помощи пористых фильтрующих тиглей с приспособлением для собирания фильтрата. Следует заметить, что приведенная методика основана на предположении, что при осаждении нитритом полностью удаляется золото и отделяется палладий. Гилкрест [144] устано-

вил, что неустойчивость нитритного комплекса палладия при pH 8—9 приводит к удерживанию некоторого количества палладия гидроокисями неблагородных металлов. Более того, он установил, что избирательное растворение неблагородных металлов для отделения золота из смешанного осадка может привести к некоторому растворению золота, если осадок полностью не отмыт от нитрита.

Для отделения соосажденных платины, родия, палладия и золота от неблагородных металлов последние переосаждают, для чего осадок гидроокисей растворяют в кислоте, раствор выпаривают, разбавляют, устанавливают pH 1,5 (красно-оранжевая окраска тимолового синего), добавляют нитрит натрия и к кипящему раствору приливают едкий натр до pH 8 (синяя окраска тимолового синего). Фильтрат от повторного осаждения нитритом натрия и промывные воды объединяют с фильтратом от первого осаждения; объединенный раствор содержит платиновые металлы. При растворении переосажденных гидроокисей неблагородных металлов в кислоте можно обнаружить следы золота, которое добавляют к первому осадку, содержащему золото. Раствор переосажденного осадка неблагородных металлов в кислоте обрабатывают диметилглиоксимом, чтобы выделить палладий до определения таких неблагородных металлов, как железо, медь, цинк и никель.

После этого можно выбрать методы разделения и определения палладия, платины, родия и иридия.

Хольцер и Цауссингер [143] осаждали палладий диметилглиоксимом, а фильтрат разделяли на две части; одну часть обрабатывали броматом и гидролитическим методом отделяли платину. Осадок смеси гидроокисей родия и иридия прокалывали, восстанавливали и взвешивали смесь металлов. В фильтрате от гидролитического осаждения после разрушения бромата определяли платину, восстанавливая ее до металла.

Вторую часть фильтрата после отделения палладия подвергали гидролизу, как описано для первой части раствора, но окислы вместе с фильтром помещали в колбу и обрабатывали серной и азотной кислотами до полного растворения. Затем родий отделяли осаждением хлоридом титана(III) и переосаждали сероводородом. Описание упомянутых выше методов (несколько измененных) приведено ниже и сопровождается критическими замечаниями автора, которые помещены после соответствующего раздела методики.

После описания метода Хольцера и Цауссингера [143] приводится метод, предпочитаемый автором книги. Этот метод основан на способе Гилкреста [192], но с некоторыми изменениями.

Определение палладия. К фильтрату, полученному после осаждения золота и неблагородных металлов из раствора нитритов, добавляют 0,2 М соляную кислоту для разложения нитритов (на что указывает выделение газа). Осторожно кипятят, закрыв стакан часовым стеклом. Добавляют несколько капель 10%-ного раствора перекиси водорода, чтобы обеспечить окисление платины(II), которая в противном случае реагирует с диметилглиоксимом с образованием синего комплексного соединения, придающего зеленый оттенок смеси осадков (примечание 1).

К раствору, обработанному окислителем и нагретому до 60°, добавляют кипящий свежеприготовленный насыщенный водный раствор диметилглюксима. Охлаждают в проточной воде и дают осадку осесть в течение 30 мин. Фильтруют через беззольный фильтр, переносят в фарфоровый тигель и осторожно прокалывают. Остаток восстанавливают в водороде, охлаждают в двуокиси углерода и взвешивают (примечание 2). Фильтрат и промывные воды сохраняют для определения остальных платиновых металлов.

Примечания. 1. По имеющимся сообщениям, образования комплексного соединения платины(II) можно избежать, применяя водный, а не спиртовый раствор диметилглюксима, так как последний может содержать восстанавливающий альдегид. Можно сомневаться в правильности такого объяснения загрязнения осадка палладия платиной, но тем не менее в любом случае можно применять диметилглюксимат натрия. Преимущество использования водного раствора заключается в том, что при охлаждении смеси избыток реагента остается с осадком палладия; к недостаткам следует отнести невозможность прямого взвешивания осадка, так как из него трудно удалить осадитель.

2. Прокаливание почти неизменно дает заниженные результаты; наиболее благоприятные условия прокаливания обсуждаются в методике 40.

3. Хольцер и Цауссингер в случаях загрязнения диметилглюксимата палладия рекомендуют его переосаждение. Трудности, встречающиеся в этой операции, обсуждаются в методике 94.

Осаждение родия и иридия. Фильтрат после осаждения диметилглюксимата палладия кипятят с перекисью водорода для разложения органических соединений и затем разделяют на две половины. К первой половине добавляют карбонат натрия, нейтрализованный до pH 7, разбавляют до 200—400 мл и добавляют 20 мл 10%-ного раствора бромата натрия. Нагревают до 70° и добавляют по каплям 10—20 мл 10%-ного раствора бромид-натрия. Кипятят в течение ~30 мин и снова добавляют бромат и бромид (примечание 1). Раствор с осадком помещают на водяную баню на 30 мин (примечание 2).

Полученную смесь окислов фильтруют через бумажный фильтр и тщательно промывают горячим 1%-ным раствором нитрата аммония. Переносят в фарфоровый тигель и сушат при 110°. Тигель помещают в другой тигель, закрытый пластинкой из слюды, через которую пропускают ток водорода (этим требованиям удовлетворяет также тигель Розе с трубкой). Нагревают в водороде при 160—180° (примечание 3). В заключение прокалывают на воздухе, восстанавливают в водороде и охлаждают в двуокиси углерода. Осадок обрабатывают несколько раз разбавленным раствором соляной или азотной кислоты, смывают на маленький фильтр, хорошо промывают, прокаливают, восстанавливают, охлаждают в двуокиси углерода и взвешивают родий и иридий в виде смеси металлов.

Примечания. 1. В отсутствие брома доводят pH до требуемой величины и продолжают кипячение в течение 1 час для свертывания осадка, который быстро оседает.

2. Гидроокись иридия быстро образуется и коагулирует, а оливково-зеленая гидроокись родия образуется гораздо медленнее. Добавление нескольких капель 10%-ного раствора карбоната натрия сразу после прекращения выделения паров брома ускоряет ее образование. Затем раствор нейтрализуют разбавленной соляной кислотой (несколько капель) и снова кипятят. Хольцер и Цауссингер [143] считают, что такой метод достижения необходимой степени окисления элементов и кислотности раствора лучше способа Гилкрита [192]. Автор книги отдает предпочтение методу Гилкрита, который описан в методике 30.

3. Осторожное прокаливание в присутствии аммонийной соли, как это делает Гилкрит, также допустимо. Однако прокаливание в водороде позволяет получить более точные результаты.

Отделение родия и иридия. Это может быть выполнено во второй половине фильтрата после осаждения палладия. После отделения палладия родий и иридий осаждают гидролитическим методом, как описано выше для первой половины фильтрата; фильтрат и промывные воды сохраняют для определения платины. Промытый осадок окислов металлов вместе с фильтром переносят в колбу Эрленмейера на 500 мл. Добавляют 15 мл концентрированной серной кислоты и несколько капель концентрированной азотной кислоты. Нагревают до паров серной кислоты, охлаждают, разбавляют несколькими миллилитрами воды и снова нагревают до появления паров. Выпаривание повторяют до полного разложения органических соединений. Разбавляют до 200—300 мл, кипятят и приливают 20—30 мл хлорида титана(III). (Раствор хлорида титана готовят добавлением 100 мл 25%-ной соляной кислоты к 50 мл 20%-ного раствора хлорида титана(III), не содержащего железа. Кипятят 1 мин и затем прибавляют 1,5 л кипящей воды. Раствор сохраняют под двуокисью углерода и перед применением дают ему отстояться в течение 24 час.) Продолжают кипячение до коагуляции осажженного родия и добавляют несколько капель метиленовой сини, обесцвечивание которой указывает на присутствие избытка соли титана. Если необходимо, снова добавляют хлорид титана(III) и кипятят. Для вытеснения воздуха из колбы добавляют небольшое количество карбоната натрия. Колбу помещают на паровую баню и дают родию осесть. Фильтруют через бумажный фильтр, промывают горячей водой и переносят фильтр с осадком в стакан.

Разлагают органические соединения, растворяют остаток серной и азотной кислотами, как упомянуто выше, и повторяют осаждение хлоридом титана(III). Переосажденный осадок родия вместе с фильтром обрабатывают серной и азотной кислотами до полного растворения. Затем добавляют к раствору 20 мл соляной кислоты (1:1) и кипятят до появления ярко-розовой окраски (примечание 1). Разбавляют раствор до 200 мл и добавляют 2—3 г сульфосалициловой кислоты для связывания титана в комплексное соединение. Добавляют несколько капель бромкрезолового пурпурного, осторожно нейтрализуют кислоту карбонатом натрия и затем добавляют раствор карбоната натрия до изменения окраски индикатора. Раствор фильтруют и тщательно промывают фильтр, доводя объем фильтрата до 500—600 мл.

Стакан накрывают покровным стеклом с отверстием для пропускания сероводорода. Раствор нагревают до кипения и в него медленно пропускают сероводород в течение 30 мин. Смесь выдерживают на паровой бане 30 мин. Фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 11 см или равноценный ему и тщательно промывают горячей 0,05 н. серной кислотой. Фильтр с сульфидом родия переносят в тигель Розе и прокаливают в токе водорода. Охлаждают в двуокиси углерода, переносят содержимое тигля на беззольный фильтр диаметром 5 см и промывают горячей 0,05 М соляной кислотой. Фильтр с осадком переносят в другой тигель, прокаливают в токе водорода, охлаждают в двуокиси углерода и взвешивают металлический родий. Вычитают этот вес из суммарного веса родия и иридия, полученного как описано выше, и получают вес иридия (примечание 2).

Примечания. 1. Следует обратить внимание на улучшенный метод обработки раствора сульфата родия, приведенный в методике 87.

2. Необходимо заметить, что использование такого метода может привести к большому ошибкам, когда отношение родия к иридию мало. Вообще некоторые из методов разделения родия и иридия, изложенные в гл. 2, дают более точные результаты. Хольцер и Цауссингер считают, что, если нужно определить иридий, следует применять способ удаления титана купферроном, описанный Гилкристом [192].

Определение платины. Платину можно определять или в каждом из обоих фильтратов, полученных при гидролитическом отделении родия и иридия или при желании фильтраты можно объединить.

Фильтраты кипятят и добавляют соляную кислоту для удаления брома. Нейтрализуют раствор карбонатом натрия и для осаждения платины в виде металла добавляют хлорид гидразиния. Фильтруют через беззольный бумажный фильтр (11-см), хорошо промывают горячей водой и прокалывают осадок в токе водорода. Охлаждают в двуокиси углерода и обрабатывают горячей 0,05 М соляной кислотой. Снова прокалывают в водороде, охлаждают в двуокиси углерода и взвешивают платину в виде металла.

Примечание. Платину в фильтрате после удаления брома можно определить любым из методов осаждения, описанных в гл. 3. Рекомендуют сероводород или тиофенол.

ДРУГИЕ МЕТОДЫ

Для определения золота, палладия, платины, родия и иридия в смесях с неблагородными металлами предложены и другие методы. Один из применяемых [144] методов представляет собой вариант методики осаждения, приведенной выше, и предназначен для анализа используемых в стоматологии сплавов на серебро, олово, золото, индий, медь, цинк, никель, платину, палладий, родий и иридий в перечисленной последовательности. Метод, изложенный ниже, представляет собой видоизмененный метод, который только что был описан и который может быть использован для ряда материалов, не содержащих осмия и рутения.

Его не рекомендуют при значительно преобладающем содержании неблагородных металлов. Пределы соотношений металлов, очевидно, гарантировать нельзя. Однако количество платиновых металлов должно составлять 25—300 мг; неблагородные металлы должны содержаться приблизительно в таких же количествах.

Этот метод можно применять для анализа раствора после отгонки осмия и рутения из сернокислого раствора при помощи бромата или перхлората. В последнем случае перхлорат-ион следует удалить из раствора, для чего добавляют небольшое количество азотной кислоты и выпаривают досуха. Остаток обрабатывают царской водкой, а азотную кислоту разрушают повторным выпариванием с соляной кислотой. Этот процесс необходимо повторять до полного удаления хлорной кислоты. Выпаривать хлорную кислоту рекомендуют в камерах из нержавеющей стали, предназначенных для этой цели.

Сернокислый раствор, остающийся в перегонной колбе и содержащий бромат, следует обработать соляной кислотой для разложения бромата. Затем раствор выпаривают с серной кислотой до ее паров для удаления хлорида и разбавляют водой (см. методики 30 и 31).

Методика 30 [144]

Отделение золота. К солянокислому раствору металлов (примерно 100 мл) добавляют 0,1 М раствор едкого натра до получения красного окрашивания с тимоловым синим (рН 1,2—2,8). Нагревают до кипения и добавляют 10 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. Кипятят раствор для коагуляции золота и снова добавляют раствор едкого натра до восстановления красной окраски с тимоловым синим. Добавляют 20 мл 10%-ного раствора нитрита натрия и нейтрализуют горячий раствор гидроокисью натрия до синей окраски тимолового синего (рН 8—9,6). Смесь кипятят и, если необходимо, восстанавливают синюю окраску раствором гидроокиси натрия. Нагревают на паровой бане для осаждения золота и неблагородных металлов и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 11 см, предварительно промытый 1%-ным раствором нитрита натрия. Осадок отфильтровывают; промывают раствором нитрита натрия; фильтрат и промывные воды сохраняют для отделения платины от палладия, родия и иридия.

Осадок золота и неблагородных металлов промывают горячей водой для полного удаления нитрита натрия. Обрабатывают осадок горячей 0,1 М соляной кислотой, добавляя ее в количестве, достаточном для растворения неблагородных металлов. Обработку соляной кислотой продолжают до полного удаления неблагородных металлов и затем фильтр промывают горячей водой. Фильтр с золотом помещают в фарфоровый тигель.

В фильтрате проводят переосаждение неблагородных металлов по методу, описанному выше. Второй нитритный фильтрат объединяют с первым фильтратом и отделяют платину, как указано ниже. Осадок переосажденных неблагородных металлов обрабатывают соляной кислотой, как описано ранее, и присоединяют небольшой осадок золота к первому его осадку. Объединенные осадки прокалывают и взвешивают металллическое золото.

Для определения следов палладия, соосажденного с окислами неблагородных металлов, солянокислый раствор выпаривают, разбавляют, подкисляют и обрабатывают диметилглиоксимом, как описано далее. Осадок палладия присоединяют к палладию, выделенному после отделения платины.

Отделение платины. К фильтрату, содержащему платиновые металлы и нитрит натрия, в закрытом стакане осторожно добавляют 6 М соляную кислоту для разрушения нитрита. Раствор выпаривают досуха на паровой бане. Остаток обрабатывают несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты и выпаривают. Такую обработку повторяют до полного разрушения окислов азота. Добавляют 1 или 2 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют до 200 мл водой. Нагревают до кипения и прибавляют 20 мл 10%-ного раствора бромата натрия. Добавляют медленно 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия и после появления осадка в горячий раствор продолжают добавлять пипеткой раствор гидрокарбоната натрия. В процессе добавления наблюдают за изменением рН с помощью бромкрезолового пурпурного (0,04%-ный раствор), каплю которого время от времени наносят на палочку для перемешивания, имеющую на конце стеклянный шарик. После небольшой практики нетрудно определить переход от желтой окраски к синей (примечание 1). Далее прибавляют 5 мл раствора бромата натрия, кипятят несколько минут и устанавливают необходимое значение рН. Повторяют эту операцию до получения устойчивой синей окраски индикатора.

Фильтруют через фарфоровый тигель с пористым дном А2 и хорошо промывают горячим нейтральным 1%-ным раствором хлорида натрия. Фильтрат, содержащий платину, сохраняют для объединения в дальнейшем с фильтра-тами от переосаждения гидроокисей. Гидроокиси не следует количественно переносить из стакана, хотя осадок и стенки стакана нужно тщательно промыть для удаления платины. Фильтрующий тигель помещают в стакан, в котором проводилось осаждение. В тигель почти до краев наливают соляную

кислоту (1:1). Дают раствору стечь через пористое дно тигля. Добавляют в тигель несколько миллилитров воды и дают ей стечь в стакан. Тигель, поддерживаемый щипцами с платиновыми наконечниками, обмывают снаружи водой и помещают на держатель, установленный на маленькой колбе для отсасывания. Добавляют в тигель горячую соляную кислоту (1:1) и дают ей стечь. Снова промывают водой и повторяют это до полного удаления раствора платиновых металлов. Жидкость из колбы для отсасывания выливают в стакан, содержащий основной раствор гидроокисей, и тщательным образом промывают колбу небольшим количеством воды (примечание 2). Переосаждают гидроокиси платиновых металлов, как описано выше, и фильтруют через фильтрующий тигель (примечание 3).

Фильтраты, содержащие платину, объединяют, если только их общий объем не слишком большой, в противном случае раствор перед объединением выпаривают до нужного объема. К объединенному раствору прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха на паровой бане. Добавление соляной кислоты и выпаривание повторяют до полного разрушения бромата. К остатку после выпаривания добавляют несколько миллилитров соляной кислоты, разбавляют приблизительно до 100 мл и фильтруют. Промывают фильтр 200 мл 0,1 М соляной кислоты.

Раствор платины готовят для определения ее одним из методов осаждения, описанных в гл. 3. Для осаждения рекомендуют сероводород (методика 100) и тиофенол (методика 101).

Примечания. 1. Следует заметить, что процесс гидролиза сопровождается подкислением раствора. Успешное отделение платиновых металлов существенно зависит от скорости нейтрализации, и, если добавлять раствор щелочи с достаточной осторожностью, осаждение вполне удовлетворительное.

2. Фильтрование окислов через бумажный фильтр вызывает затруднения при последующем растворении иридия в соляной кислоте. Объяснения причины такого удерживания иридия бумагой пока нет.

3. Число переосаждений осадка гидроокисей, требуемое для отделения платины, зависит от соотношения и количеств платины, палладия, родия и иридия. Можно ожидать, что большие количества окислов последних трех металлов затрудняют анализ.

Определение палладия

Раствор хлоридов палладия, родия и иридия получают из смеси гидроокисей, собранных в фильтрующем тигле с пористым дном. Способ растворения гидроокисей описан выше.

Палладий можно избирательно осадить, используя реагенты и методы, приведенные в гл. 3; автор книги отдает предпочтение осаждению диметилглиоксимом, так как осадок можно прокалить или взвесить непосредственно. При прокаливании наиболее точные результаты получают по видоизмененной методике, согласно которой проводят быстрое сжигание на горелке Меркера. Этот способ подробно описан в методике 94.

Обычно диметилглиоксимат палладия взвешивают непосредственно. Для этой цели можно использовать тигли Гуча с асбестовым фильтрующим дном (лучше фарфоровый с пористым дном).

Разделение и определение родия и иридия

Методы отделения родия от иридия описаны в гл. 2, разд. I, а методы, применяемые для их определения, изложены в соответствующих главах. Лучшим методом разделения миллиграммовых количеств автор книги считает отделение родия от иридия избирательным осаждением металлической медью с последующим удалением меди из фильтрата, содержащего иридий, при помощи катионита (подробное описание приведено в методике 8). В основном метод заключается в добавлении порошка металлической меди, свежеприготовленной из окиси меди, к 1 М по соляной кислоте раствору смеси хлоридов металлов. Для отделения родия от меди осажденный металл растворяют в царской водке, если необходимо, хлорируют и пропускают через колонку с катионитом для отделения меди. Фильтрат готовят для определения родия гравиметрическим или спектрофотометрическим методом. В первом случае рекомендуют в качестве реагента тиобарбитуровую кислоту (методика 82), а во втором — олово(II) (методика 158).

Фильтрат, содержащий хлориды иридия и меди, также пропускают через катионит для отделения меди; иридий в фильтрате определяют гравиметрическим методом, применяя 2-меркаптобензотиазол (методики 89 или 90), или спектрофотометрически, используя хлорид олова(II) в бромистоводородной кислоте (методика 163).

Приведенные выше методы разделения родия и иридия позволяют определять как макро-, так и микроколичества металла. При анализе микрограммовых количеств потребовалось бы некоторое изменение метода. Для количеств 10—100 мкг наиболее быстрым и простым из всех опубликованных методов следует считать экстракционный метод (методика 14). По этому методу комплексное соединение родия с бромидом олова(II) избирательно экстрагируют изоамиловым спиртом. Определение иридия в водном растворе не вызывает затруднений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ, РУТЕНИЯ, ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ, РОДИЯ И ИРИДИЯ

Приведенный ниже метод разработан специально для микроколичеств. Он испытан как для миллиграммовых, так и для микрограммовых количеств осмия и рутения, но оказался пригодным только для определения микрограммовых количеств палладия, платины, родия и иридия. Краткая схема анализа дана на рис. 2.

Схема разделения

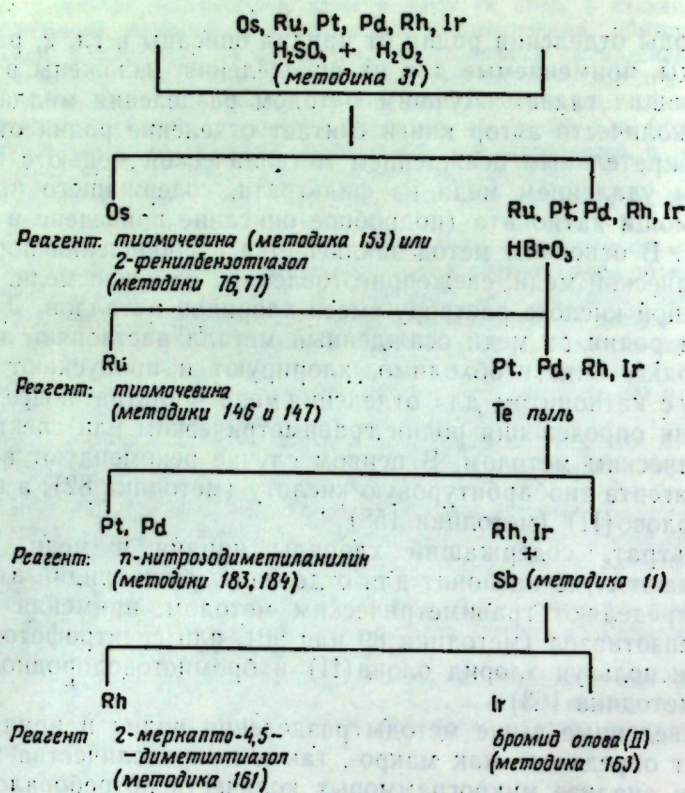


Рис. 2. Схема разделения платиновых металлов [53].

Методика 31 [53]

Аппаратура. Прибор для перегонки описан в ч. 2, гл. 7 (рис. 9).

Реагенты

Бромноватая кислота. Кислоту получают при взаимодействии стехиометрического количества серной кислоты с горячим почти насыщенным раствором бромата бария. Последний [193] готовят, смешивая два горячих раствора, один из которых содержит 345,7 г бромата натрия в 700 мл воды, а другой 253 г дигидрата хлорида бария в 400 мл воды. Охлаждают и декантируют раствор с кристаллов. Кристаллы промывают несколько раз холодной водой порциями по 100 мл. Выход должен составлять примерно 410 г.

Порошок теллура. Осадок теллура растирают в тонкий порошок в агатовой ступке. Частицы должны быть достаточно мелкими, чтобы образовывать суспензию в кипящем растворе.

Ход анализа

Отделение осмия. Смесь растворимых солей платиновых металлов или раствор этих солей переносят в перегонную колбу. Если количества осмия достаточны для гравиметрического определения, добавляют в три приемника

15,5 и 5 мл 40%-ной бромистоводородной кислоты. Если нужно определять осмий спектрофотометрическим методом, добавляют в приемники 15,5 и 5 мл 5%-ного раствора тиомочевин в соляной кислоте, содержащей этанол (1:1). Жидкости в приемниках необходимо охлаждать льдом. В ловушку добавляют 5 мл 70%-ной хлорной кислоты (х. ч.) и затем наливают в перегонную колбу 30 мл 18 н. серной кислоты. Колбу нагревают и добавляют по каплям 10%-ный раствор перекиси водорода. Когда температура достигнет 115°, продолжают кипячение, добавляя по каплям раствор перекиси водорода еще в течение 15 мин. Рекомендуют вводить всего около 30 мл раствора перекиси водорода. В течение последних 15 мин раствор хлорной кислоты в ловушке кипятят с обратным холодильником для переведения осмия в приемники. Охлаждают перегонную колбу до 30 или 40°, добавляют 25 мл воды и затем 5 мл 30%-ного раствора перекиси водорода. Кипятят растворы в колбе и ловушке в течение 30 мин.

Для гравиметрического определения осмия споласкивают охлажденные приемники, содержавшие бромистоводородную кислоту, разбавленной бромистоводородной кислотой (1:4) в стакан на 250 мл. Добавляют 0,2 г хлорида гидроксиламмония и помещают стакан на паровую баню на 30 мин. Осмий осаждают 2-фенилбензотиазолом, прибавляя его в количестве, достаточном для получения жидкости над осадком, содержащей не менее 0,8 мг/мл реагента. Осадок отфильтровывают не ранее чем через 24 час; восстанавливают и взвешивают (методика 76).

При спектрофотометрическом окончании охлажденный раствор тиомочевин из приемников переносят в мерную колбу на 50 мл и споласкивают солянокислым раствором, содержащим этанол (1:1). Доводят тем же раствором до метки и фильтруют через бумажный фильтр диаметром 11 см в кювету для измерения оптической плотности. В качестве фона используют соляную кислоту, содержащую этанол (1:1). Осмий для стандартных растворов отгоняют так же, как и в случае анализа пробы. Спектрофотометрическое определение осмия описано в методике 153.

Определение рутения. После отгонки осмия охлаждают раствор в ловушке и разбавляют его в 3 раза водой. Добавляют в ловушку 10 мл серной кислоты (1:1) и в три приемника 15,5 и 5 мл соляной кислоты, содержащей этанол (1:1). Приемники охлаждают льдом. Раствор в перегонной колбе кипятят для разрушения перекиси водорода. Добавляют 5 мл 5%-ной бромноватой кислоты, кипятят 15 мин, затем добавляют еще 5 мл бромноватой кислоты в перегонную колбу и столько же в ловушку. Растворы в колбе и ловушке кипятят в течение 15 мин. Несколько секунд кипятят растворы в трех приемниках, пропуская через них ток воздуха. Для восстановления брома и получения окрашенного комплексного соединения рутения в первый приемник наливают 8 мл, а во второй и третий приемники — по 2 мл 5%-ного раствора тиомочевин в соляной кислоте, содержащей этанол (1:1). Каждый из приемников погружают в стакан с водой (на 600 мл), имеющей температуру 85°, и нагревают растворы в течение 15 мин. Растворы из приемников переносят в колбу на 50 мл и доводят до метки соляной кислотой, содержащей этанол (1:1). Фильтруют в кювету длиной 2 см и определяют рутений, как описано в методиках 146 или 147.

При гравиметрических определениях растворы из приемников выпаривают до нескольких миллилитров, фильтруют и устанавливают кислотность раствора и его объем, как требуется при осаждении тионалидом (методика 72).

Разделение платины и палладия. Раствор из перегонной колбы после удаления осмия и рутения переносят в стакан и выпаривают до объема 1 мл. Раствор при этом нельзя перегревать, иначе платина образует такое прочное комплексное соединение, что при осаждении теллуrom заметные количества ее будут оставаться в растворе. Раствор охлаждают и добавляют 1 мл воды. Приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты, накрывают стакан

стеклом и кипятят в течение 30 мин, добавляя соляную кислоту до постоянного объема. Покровное стекло снимают и снова осторожно выпаривают раствор до появления слабых паров серной кислоты. Раствор разбавляют до 10 мл, охлаждают, добавляют около 50 мг теллура в виде порошка и энергично кипятят в течение 10 мин. Нагревание продолжают до объема 8 мл, добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты, несколько кристаллов метабисульфита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ и 1 каплю 1%-ной соляной кислоты для осаждения теллура, платины и палладия (примечание 1).

Смесь платины, палладия и теллура перемешивают в течение 15 мин и добавляют еще несколько кристаллов метабисульфита натрия. Металлы отфильтровывают декантацией на бумажный фильтр диаметром 4 см и хорошо промывают 0,2%-ным раствором метабисульфита натрия в 3 М соляной кислоте, чтобы воспрепятствовать пептизации осадка теллура.

Фильтрат сохраняют для определения родия и иридия.

Фильтр с осадком переносят в кварцевый тигель емкостью 5 мл и сжигают на маленьком пламени. Затем тигель с осадком помещают в подходящую трубку для сжигания из стекла викор и нагревают на пламени горелки Мекера в течение 15 мин в токе водорода (примечание 2). Продолжают нагревание осадка смеси металлов на воздухе. Охлажденный тигель и его содержимое переносят в стакан и добавляют в тигель несколько миллилитров царской водки. Нагревают до растворения осадка и затем осторожно, стараясь не потерять раствор, палочкой удаляют промытый тигель из стакана. Стакан, содержащий раствор металлов в царской водке, ставят на паровую баню, добавляют 40 мг хлорида натрия и выпаривают раствор. Выпаривание повторяют трижды, добавляя по несколько миллилитров соляной кислоты. Сухой остаток растворяют в нескольких миллилитрах воды.

Платину и палладий при одновременном присутствии в растворе определяют колориметрическим методом, используя аддитивность оптической плотности и применяя в качестве реагента *п*-нитрозодиметиланилина. Для этого кислотность раствора доводят до pH 2,2 и разбавляют его до 10 мл. Описание метода дано в методике 185 (примечание 3).

Примечания. 1. Последние два реагента добавляют к раствору для осаждения теллура, а также платины и палладия, с тем чтобы избежать их мешающего влияния при последующих определениях родия и иридия. Восстановление теллура сульфитом катализируется иодидом; если иодид-ионы присутствуют в количествах больших, чем следы, они будут мешать при дальнейшем определении родия. Избыток иодида может также привести к образованию в растворе сероводорода в результате восстановления серной кислотой.

2. Время прокаливания должно быть достаточным для удаления примеси теллура, иначе он будет мешать при определении палладия и платины.

3. Для повышения чувствительности можно применить водный раствор *п*-нитрозодиметиланилина вместо этанольного раствора. Более высокой чувствительности достигают путем повышения устойчивости окраски. Вследствие низкой растворимости реагента его растворяют в горячей воде, в результате чего позже при охлаждении выделяются кристаллы. Следовательно, для каждой партии реагента нужно готовить стандарт (см. методику 184).

Для приготовления водного раствора 165 мг *п*-нитрозодиметиланилина растворяют в 100 мл кипящей воды, перемешивают в течение 30 мин и фильтруют.

4. На отделение платины и палладия от родия и иридия теллуrom может оказать неблагоприятное влияние высокое содержание палладия. По-видимому, в этих условиях палладий катализирует осаждение иридия. Метод проверки для количеств палладия порядка 20 мкг. При больших количествах палладия отделяют экстракцией диметилглиоксимата палладия хлороформом, как описано в методике 40, или осаждают его, как указано в методике 94.

В этих случаях фильтрат, содержащий платину, родий и иридий, необходимо выпарить и разрушить органические соединения. Этого можно достигнуть выпариванием с азотной кислотой и 30%-ным раствором перекиси водорода или с серной кислотой и несколькими каплями азотной кислоты. При использовании последней смеси выпаривание надо проводить очень осторожно, избегая чрезмерного выделения паров. Кроме того, конечный сернокислый раствор следует прокипятить с несколькими миллилитрами концентрированной соляной кислоты. Необходимо отметить, что способ предварительной обработки раствора платиновых металлов оказывает существенное влияние на последующее определение, особенно на определение родия.

Определение родия (см. также методику 11). Фильтрат после осаждения платины и палладия теллуrom выпаривают. Нагревают только до появления паров, не выше 200°. Раствор охлаждают и разбавляют до 8 мл. Добавляют 75 мг сурьмы в виде тонкого порошка, что позволяет получить гомогенную смесь при кипячении. Кипятят энергично в течение 30 мин, добавляя воду до постоянного объема. Фильтруют через бумажный фильтр диаметром 4 см и промывают 5 мл воды. Фильтрат сохраняют для определения иридия. Фильтр с осадком переносят в стакан, в котором проводили разделение, и помещают его в муфельную печь. Нагревают до 400–450° в течение 10 час; за это время должно произойти полное сгорание. Охлаждают и размельчают остаток стеклянной палочкой. Добавляют 0,5 мл концентрированной серной кислоты, 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Накрывают стакан рифленным покровным стеклом и выпаривают до 1 мл (примечания 1 и 2).

Добавляют к этому раствору 10 мл концентрированной соляной кислоты и обрабатывают, как описано в методике 161, исключая двукратное добавление реагента, кипятят раствор в течение 2 час. Окрашенный раствор перед измерением светопоглощения фильтруют (примечание 3).

Примечания. 1. Для спектрофотометрического определения родия применяют 2-меркапто-4,5-диметилтиазол (методика 161) вместо хлорида олова(II), так как последний вызывает незначительное потемнение раствора вследствие присутствия небольшой примеси теллура в родии. Если смеси дают постоять, теллур коагулирует, и его можно отделить фильтрованием через плотный бумажный фильтр.

2. Метод определения родия хлоридом олова(II) (методика 157) можно применять при условии, что калибровочная кривая построена по результатам испытания образцов, содержащих те же количества растворенной сурьмы, которые использовали для отделения родия, поскольку абсорбционные характеристики комплексного соединения родия с хлоридом олова(II) изменяются в присутствии сурьмы. Если применяют хлорид олова(II), 1 мл раствора после выпаривания нужно обработать 1 мл соляной кислоты и затем разбавить до 5 мл. Плотный осадок оксихлорида сурьмы вновь растворяется при нагревании.

3. Следует подчеркнуть, что ошибка холостого опыта велика, если раствор не фильтруют перед определением светопоглощения. Такая ошибка не должна превышать 0,4 мкг.

Определение иридия. Фильтрат после осаждения родия сурьмой помещают в колбу на 250 мл, снабженную капельницей и термометром. Через колбу пропускают ток азота и нагревают содержимое колбы до появления паров. После того как температура достигнет 160–200°, добавляют по каплям 75 мл концентрированной соляной кислоты; при этом хлорид сурьмы легко удаляется (примечание 1). Выпаривают раствор до 1 мл и добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты, содержащей несколько капель раствора перекиси водорода. Для определения иридия рекомендуют бромид олова(II) (методика 163).

Примечания. 1. Нагревание выше 200° приведет к заниженным результатам определения иридия.

2. При взаимодействии с бромидом раствор может приобрести интенсивную красную окраску. Эта окраска должна исчезнуть при разбавлении раствора до 50 мл. Разбавление способствует диссоциации бромидных комплексов.

3. Когда количество подлежащего определению иридия велико и для определения требуется относительно небольшая aliquотная часть раствора, мешающее влияние сурьмы также уменьшается и ее можно не отгонять.

Следует подчеркнуть, что, если какой-либо из платиновых металлов отсутствует, в приведенный выше метод можно внести некоторые изменения. Эти изменения необходимы при отсутствии такого элемента, как иридий. Химик-аналитик может также ввести другие методы разделения родия и иридия. Здесь, в частности, можно с успехом использовать разделение медью (методика 8) или экстракционный метод разделения с помощью бромида олова(II) (методика 14).

В любом случае определение шести или семи благородных металлов — длительная процедура, удовлетворительное выполнение которой требует большой тщательности.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СЕРЕБРЯНОМ КОРОЛЬКЕ*

Методы, приведенные ниже, рекомендуются только для сплавов благородных металлов с серебром, содержащих не менее 15 ч. серебра на 1 ч. суммарного количества платиновых металлов. При значительно меньшем содержании серебра не произойдет избирательного растворения серебра в азотной или серной кислотах.

Избирательное растворение сплава

Серебряный корольек, содержащий платиновые металлы и золото, для разделения металлов рекомендуют обрабатывать серной или азотной кислотой. Успешное использование азотной кислоты для разделения требует предварительного знания состава королька. Если содержание золота выше содержания палладия, то вместе с серебром в азотной кислоте различной концентрации может раствориться большая часть палладия. Присутствие золота, по-видимому, способствует растворению палладия и платины в азотной кислоте.

* Сплав благородных металлов с серебром называют «серебряным корольком». При обработке королька кислотами, часто называемой «разваркой королька», происходит его избирательное растворение. — *Прим. ред.*

Иридий, родий и рутений могут мешать растворению платины и палладия в растворе азотной кислоты. В корольках, содержащих значительные количества плохо растворимых платиновых металлов (соотношение суммарного количества платиновых металлов и серебра равно 15:1), даже три последовательных купелирования и обработка кислотами не всегда приводят к полному растворению платины. Корольки, содержащие только серебро и палладий в соотношении 15:1, требуют только одной обработки азотной кислотой для полного растворения палладия. Присутствие в корольке платины понижает эффективность растворения палладия при первой обработке азотной кислотой.

Ограниченная растворимость присутствующей в серебряных корольках платины в азотной кислоте приводит к образованию коллоидной суспензии, а не истинного раствора. Это можно доказать, наблюдая за азотнокислым раствором, содержащим платину, из которого через некоторое время выделяется коричневый осадок.

Обычно для полного отделения платины и палладия остаток от кислотной обработки нужно сплавить два или три раза с серебром для образования королька, у которого на 15 ч. серебра приходится 1 ч. платиновых металлов, а затем обработать кислотой. Даже при этих условиях родий и иридий могут мешать полному отделению платины и палладия. Обычно золото, родий и иридий не растворяются в азотной кислоте. Это не означает, что микрограммовые количества родия не будут растворяться. В отсутствие заметных количеств родия и иридия царская водка извлекает золото, платину и палладий из остатка после обработки королька азотной кислотой.

Избирательное растворение азотной кислотой — один из наиболее широко применяемых способов аналитической обработки серебряного королька, содержащего платиновые металлы. Однако, по мнению автора книги, этот способ более громоздок и неточен по сравнению с методом отделения серной кислотой при высокой температуре либо с измененным сернокислотным методом, описание которого приведено ниже. Обычно азотную кислоту применяют в тех случаях, когда рассчитывают на полное растворение серебра, платины и палладия. С этой целью в рекомендуемые методы включают многократную обработку кислотой с промежуточным квартованием* с серебром. Табл. 11,

* Термин *квартование* относится в действительности к сплавлению 3 ч. серебра с 1 ч. золота. Автор пользуется в дальнейшем этим термином для обозначения процесса сплавления серебра и благородных металлов независимо от их соотношений.

Таблица 11

СОДЕРЖАНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ПЕРВОМ
АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ [194]

Проба	Взято, мг		Найдено серебра, мг	Потери серебра, мг	Содержание благородных метал- лов в азотнокислом растворе, мг
	серебра	других благородных металлов			
1	675,0	30,0 Au	633,9	41,1	13,9 Pt
2	255,0	2,0 Ru	242,7	12,3	6,3 Pt
3	255,0	2,0 Rh	245,4	9,6	7,9 Pt
4	255,0	2,0 Ir	246,8	8,2	8,6 Pt
5	255,0	2,0 Pd	240,6	14,4	9,5 Pt, 1,5 Pd
6	255,0	—	241,8	13,2	7,0 Pt
7	450,0	15,0 Pd	436,9	13,1	10,7 Pt, 13,9 Pd
8	675,0	30,0 Pd	656,0	19,0	7,1 Pt, 28,6 Pd
9	450,0	15,0 Au	437,2	12,8	12,2 Pt
10	255,0	2,0 Au	241,5	13,5	9,4 Pt
11	255,0	—	213,0	12,0	6,8 Pt
12	675,0	30,0 Au	651,2	23,8	12,2 Pt
13	450,0	15,0 Ir	425,0	24,5	5,6 Pt
14	450,0	15,0 Rh	433,6	16,4	3,8 Pt
15	450,0	15,0 Ru	430,0	20,0	5,1 Pt
16	275,0	15,0 Au	263,1	11,9	12,8 Pt

Примечание. В каждом опыте добавляли по 15,0 мг платины.

Таблица 12

СОДЕРЖАНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ ВО ВТОРОМ
АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ [194]

Проба	Количество благородных металлов после первой обра- ботки HNO ₃ , мг	Серебро, мг			Содержание благородных металлов в азотно- кислом растворе, мг
		взято	найденно	потери	
1	31,1	455,0	451,5	3,5	1,0 Pt
2	10,7	170,0	164,4	5,6	5,4 Pt
3	9,1	140,0	129,1	10,9	4,3 Pt
4	8,4	140,0	132,6	7,4	4,0 Pt
5	6,0	95,0	88,4	6,6	3,2 Pt, 0,5 Pd
6	8,0	120,0	107,7	12,3	4,5 Pt
7	5,4	95,0	91,8	3,2	3,6 Pt, 1,0 Pd
8	9,3	155,0	137,5	17,5	4,7 Pt, 1,2 Pd
9	17,8	270,0	258,0	12,0	2,6 Pt
10	7,6	130,0	123,8	6,2	3,7 Pt
11	8,2	125,0	118,7	6,3	5,6 Pt
12	32,8	495,0	483,9	11,1	2,8 Pt
16	17,2	85,0	82,2	2,8	2,1 Pt

Таблица 13

СОДЕРЖАНИЕ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ В ТРЕТЬЕМ
АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ [194]

Проба	Количество благородных металлов после второй обра- ботки HNO ₃ , мг	Серебро, мг			Содержание благородных металлов в азотнокислом растворе, мг	Общее количество Pt и Pd после трех обработок HNO ₃ , мг
		взято	найденно	потери		
2	5,3	85,0	82,8	2,2	3,4 Pt	15,1 Pt
3	4,8	72,0	65,7	6,3	0,1 Pt	12,3 Pt
4	4,4	66,0	65,0	1,0	0	12,6 Pt
5	2,3	71,0	70,0	1,0	2,2 Pt	14,9 Pt
					0,0 Pd	2,0 Pd
6	3,4	55,0	50,8	4,2	3,4 Pt	14,9 Pt
7	0,8	12,0	9,6	2,4	0,7 Pt	15,0 Pt
					0,0 Pd	14,9 Pt
8	3,4	80,0	76,6	3,4	1,8 Pt	13,6 Pt
					0,0 Pd	29,8 Pt
10	3,9	25,0	24,2	0,8	1,0 Pt	14,1 Pt
11	2,6	40,0	38,2	1,8	2,0 Pt	14,1 Pt

12 и 13 показывают поведение платины и палладия при раство-
рении в азотной кислоте серебряного королька, содержащего
различные благородные металлы.

Обработка азотной кислотой серебряного королька,
содержащего благородные металлы

Методика 32 [194]

Серебряный корольок должен содержать не менее 15 ч. серебра на 1 ч. общего количества благородных металлов.

При помощи пинцета погружают корольок в 6 н. уксусную кислоту и затем в воду. Повторяют это до тех пор, пока поверхность королька не освободится от неметаллических загрязнений. Очищенный корольок переносят в маленький стакан или большой фарфоровый тигель. Добавляют 25 мл азотной кислоты (1 : 4) и дают реакции закончиться, что определяют по прекращению выделения газа. Дают осадку осесть и сливают кислоту в стакан на 200 мл. К остатку добавляют 25 мл азотной кислоты (1 : 1), слабо нагревают в течение 15 или 20 мин и снова сливают кислоту с осадка в стакан на 200 мл. Повторяют обработку 25 мл азотной кислоты (2 : 1). Объединенные растворы от трех обработок кислотой выпаривают на паровой бане до объема 10 мл. Осадок, содержащий все золото, практически весь родий и иридий и небольшие количества платины и палладия, отфильтровывают и квартовуют с 15 ч. серебра на 1 ч. осадка. Повторяют обработку азотной кислотой по методике, приведенной выше. Для лучшего разделения квартование, купелирование и обработку кислотой повторяют. Фильтраты сохраняют.

Примечание. В результате такой обработки получают осадок золота, родия и иридия, не содержащий платины и палладия, а также два азотнокислых фильтрата, содержащих серебро, платину и палладий, что вместе с первоначальным азотнокислым раствором дает в общем три фильтрата. Обработка этих фильтратов для извлечения серебра описана ниже. Для получения максимальной точности каждый из трех осадков хлорида серебра необходимо растворить и переосадить, чтобы отделить от платины и особенно от палладия. Химик-аналитик может затем объединить все шесть фильтратов после осаждения хлорида серебра и выпарить их или выпарить каждый до малого объема и затем смешать растворы. Осадок золота, родия и иридия обрабатывают, как описано далее.

Отделение серебра. К азотнокислому фильтрату добавляют разбавленную соляную кислоту в количестве, достаточном для осаждения хлорида серебра. Дают раствору постоять, фильтруют скоагулировавший хлорид серебра через бумажный фильтр диаметром 7 см и промывают небольшим количеством горячей воды. Фильтрат сохраняют (№ 1). Переносит фильтр с хлоридом серебра в стакан на 100 мл, добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают, чтобы обуглить бумагу. Немного охлаждают и добавляют несколько капель дымящей азотной кислоты. Осторожно нагревают до обугливания, охлаждают и снова добавляют несколько капель азотной кислоты. Эту процедуру повторяют до получения прозрачного и бесцветного раствора. Нагревание до паров серной кислоты продолжают до получения влажного остатка, избегая очень высоких температур, которые помешают последующему отделению платины. К влажному остатку сульфата серебра добавляют около 100 мл горячей воды и снова осаждают хлорид серебра. Фильтруют и добавляют этот раствор к фильтрату № 1. Высушивают хлорид серебра при 140° и при желании взвешивают. Объединенные фильтраты выпаривают почти досуха, а при необходимости отдымливают серную кислоту до нескольких миллилитров при возможно низкой температуре. Добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты и выпаривают. Выпаривание повторяют 3 раза. Добавляют 50 мл воды и по каплям отфильтрованный 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия, применяя в качестве индикатора бромфеноловый синий. Способ осаждения описан в методике 30. Прибавляют 2 мл отфильтрованного 10%-ного раствора бромата натрия и кипятят в течение 15 мин. Добавляют раствор гидрокарбоната натрия до pH 6, что определяют по индикатору бромкрезоловому пурпурному.

Кипятят примерно 15 мин и отфильтровывают гидроокиси палладия, свинца (следы) и железа и т. д. через бумажный фильтр диаметром 7 см. Осадок растворяют в 4 мл горячей соляной кислоты (1:1) и фильтр промывают. Если необходимо, кислотную обработку и промывание повторяют. Повторяют осаждение гидроокиси палладия. Второй фильтр объединяют с первым фильтратом от осаждения гидроокисей и в полученном растворе определяют платину.

Определение палладия. Коричневую окись палладия растворяют в 4 мл горячей соляной кислоты (1:1), фильтр хорошо промывают и разбавляют фильтрат до 100 мл водой. Палладий осаждают диметилглиоксимом, как описано в методике 94.

Определение платины. Оба фильтрата от осаждения гидроокисей палладия выпаривают на паровой бане и добавляют концентрированную соляную кислоту для разрушения броматов. Обработку кислотой продолжают до удаления брома и в заключение добавляют 150 мл воды. Раствор фильтруют и доводят его кислотность до необходимой для осаждения тиофенолом или сероводородом, как описано в методиках 100 и 101.

Определение золота. К нерастворимому остатку от нескольких обработок кислотой добавляют около 5 мл царской водки. Нагревают для растворения золота. Извлечение повторяют один или два раза и растворы в цар-

ской водке объединяют. Выпаривают для удаления окислов азота и подготавливают раствор для осаждения золота гидрохиноном, как указано в методике 105.

Разделение и определение родия и иридия

Отделение родия и иридия в принципе может казаться относительно простой операцией. Действительно, родий в некоторых формах, а именно в мелкодисперсном состоянии, довольно легко растворим в горячей концентрированной серной кислоте. Однако родий, извлеченный из материалов пробирной плавкой со свинцом и затем подвергнутый купелированию, с трудом растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте и сплавляется с гидросульфатом натрия.

Иридий растворяется в царской водке только в особых условиях. Эта смесь кислот не оказывает заметного действия на подвергнутый купелированию иридий в смеси с родием. Таким образом, царская водка не растворяет иридий. Ни один из упомянутых методов не дает результатов, даже приближающихся к избирательному разделению. Различные эффективные методы растворения родия и иридия описаны в гл. 2. Для количественного растворения нерастворимого остатка, полученного в результате обработки серебряного королька кислотами, пригодны следующие методы:

1. Мокрое хлорирование в запаянной трубке.
2. Хлорирование в запаянной трубке в присутствии хлорида натрия.

3. Сплавление с перекисью натрия в серебряном тигле.

Автор книги с успехом применял метод сплавления. Детали этого метода включены в описание способа растворения корольков в серной кислоте (методика 34), но в основном метод заключается в сплавлении при температуре красного каления с перекисью натрия в специальном толстостенном серебряном тигле, извлечении азотной кислотой синего соединения иридия и обработке коричневого соединения родия вместе с фильтром серной и азотной кислотами. Объединенные растворы выпаривают и осаждают родий и иридий в виде гидроокисей при pH 6; серебро при этом остается в растворе.

Разделение 100—200 мг родия и иридия можно выполнить по методикам 8, 12 и 29. Для микроколичеств рекомендуют разделение медью (методика 8), порошком сурьмы (методика 11) и экстракцией (методика 14).

Родий можно определить гравиметрически сероводородом (методика 87) или тиобарбитуровой кислотой (методика 82). Для определения иридия гравиметрическим методом используют 2-меркаптобензотиазол (методики 89 и 90).

Для колориметрического определения родия рекомендуют хлорид олова(II), а для иридия — хлорид олова(II) в бромистоводородной кислоте. Описание методов приведено в методах 157 и 163 соответственно.

Второй метод разварки королька в азотной кислоте

Для разварки королька, содержащего платину и палладий, Джеймс [195] применял азотную кислоту, а затем проводил хроматографическое разделение элементов и их спектрофотометрическое определение. Предварительно необходимо провести стандартную пробирную плавку. Метод можно применять для определения нескольких микрограммов платины и палладия. Так, он применим к королькам, полученным при сплавлении пробирной тонны руды (см. стр. 208), содержащей 1,5552 г платины на тонну руды.

Методика 33 [195]

Реагенты

Концентрированная азотная кислота.

Соляная кислота. Кислоту (х.ч.) пропускают через колонку с амберлитом IRA-410 для отделения железа и разбавляют до необходимой концентрации. *Хлорат натрия.* 2%-ный водный раствор соли (ч.д.а.).

Хлорид олова. Растворяют 11,25 г хлорида олова (ч.д.а.) в 100 мл 3,5 М соляной кислоты.

Тиогликолевая кислота. 2,5%-ный водный раствор.

Растворители для хроматографии. Пентанол, 10%-ный раствор (по объему); соляная кислота (уд. вес 1,18), 30%-ный раствор (по объему); гексон, 60%-ный раствор (по объему).

Бумага. Полоски фильтровальной бумаги ватман № 1 шириной 2,5 см. *Аппаратура.* См. ч. 2, гл. 7, рис. 26.

Ход анализа. Корольки помещают на шлифовальный блок из твердой стали и осторожно, ударяя по нему чистой поверхностью молотка, разбивают его. Кусочки помещают в реторту сосуда М, описанного в ч. 2, гл. 7 (рис. 26).

В реторту добавляют 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и помещают ее на нагретую песчаную баню, избегая нагревания горлышка реторты. После разложения королька снимают реторту на некоторое время с песчаной бани и добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты через узкую часть отводной трубки. Реторту поворачивают для перемешивания растворов и растворения платиновых металлов. Снова ставят ее на песчаную баню и выпаривают раствор до объема менее 0,5 мл, что устанавливают по объему раствора в узком градуированном конце трубки, дав раствору войти в него. Реторту снимают с бани и сразу, не дав ей остыть, добавляют 0,5 мл 2%-ного раствора хлората натрия и осторожно перемешивают. Затем переносят раствор без осадка в градуированную часть реторты. Помещают сосуд вертикально в подходящий штатив и высушивают реторту инфракрасной лампой. Добавляют 2—5 М соляную кислоту до метки 1 мл. Вращая и наклоняя реторту, растворяют ее содержимое.

Хроматографическое разделение. Обычно для работы удобно заготавливать большие листы бумаги для графиков с поперечными линиями, которые указывали бы концы бумажных полос, положение пятен и место перегиба, за которое следует поддерживать бумагу при ее подвешивании. Основные градуировочные отметки на бумаге для графиков должны быть проинumerованы, начиная с нулевого положения пятен. Это облегчает последующее чтение данных, относящихся к фронту растворителя и перемещению зоны. Листы бумаги затем прикрепляют к чистому рабочему столу и покрывают листом полиэтиленовой пленки.

Для каждой пробы, которую необходимо разделить, в определенном положении закрепляют по две полоски фильтровальной бумаги ватман № 1 (25 × 45 см). На концах этих полос, удаленных от места, на которое наносят пятно, делают пометки карандашом, чтобы отличить одну полосу от другой. Раствор из реторты (0,05 мл) наносят на бумажную полосу в виде пятен, распределяя их по возможности ровнее по ширине каждой полоски; раствор, попавший на полиэтиленовую пленку, вновь полностью впитывается бумагой. Конец бумаги сгибают и высушивают ее в подвешенном состоянии на штативе. При влажной погоде необходимо высушивать бумагу в эксикаторе.

Каждую полосу после высушивания закрепляют индивидуальным держателем (рис. 26, гл. 7).

Комплект полос помещают в высокий цилиндр или высокую банку (Р на рис. 26). Помещают на дно банки слой смеси растворителей высотой около 1,3 см. Банку накрывают крышкой и запечатывают резиновой лентой. Помещают банку в камеру с постоянной температурой, равной 25°.

Хроматограммам дают расплыться в течение ночи. Держатель вместе с полосками вынимают и отмечают фронт растворителя карандашом. После подвешивают для сушки и обрызгивают одну пару полос хлоридом олова(II), чтобы выяснить положение зоны платины (желтая) и зоны палладия (фиолетово-красная).

Накладывают обе полоски на бумагу для графиков, чтобы получить необходимую информацию о фронте растворителя, о перемещении и ширине зоны. Вырезают зоны и переносят в стакан на 5 мл. Обрызганную зону, содержащую платину, можно использовать для ее определения.

В стакан с полоской бумаги, содержащей платину, добавляют 2 мл 2—5 М соляной кислоты; в стакан с палладием — 2 мл 0,5 М соляной кислоты. Накрывают стаканы и помещают их на паровую баню на 15 мин. Растворы фильтруют с отсасыванием через воронки с фильтрующим дном в мерные колбы на 5 мл. Полное извлечение осуществляют следующим образом.

Для платины. Стакан ополаскивают последовательно 1 мл хлорида олова и 1 мл воды, каждый раз пропуская промывную жидкость через плотный фильтр, и доводят до метки водой.

Для палладия. Стакан ополаскивают последовательно 1 мл раствора тиогликолевой кислоты и 1 мл воды, пропуская промывную жидкость через фильтр, и доводят до метки водой.

Каждый из растворов помещают в чистую кювету для спектрофотометрирования и измеряют его светопоглощение, используя в качестве фона раствор реагента. Применяют кюветы длиной 1 см. Светопоглощение измеряют для платины при 403 мкм и для палладия при 325 мкм. Содержание металла в каждом растворе рассчитывают по калибровочной кривой и выражают в мкг на 5 мл раствора.

Примечание. Если брали пробу в одну пробирную тонну, результаты в граммах на тонну можно получить, умножив значение, полученное по калибровочной кривой, на 0,62.

Избирательное растворение серебряного королька, содержащего благородные металлы, в серной кислоте

В результате обработки серебряного королька горячей концентрированной серной кислотой и выполнения всех необходимых условий растворяется большая часть серебра и некоторое количество палладия, но не растворяются другие металлы. В литературе описаны два метода разделения и определения палладия и серебра. В более старом классическом методе вначале отделяют хлорид серебра. При этом происходит адсорбция палладия — единственный недостаток этого способа. При больших содержаниях палладия в значительных количествах адсорбируется на осадке хлорида серебра. Хотя переосаждение хлорида серебра с последующим растворением его в аммиаке может показаться эффективным методом очистки серебра от палладия, практически применение его связано с накоплением солей в растворе и с обычными трудностями, обусловленными наличием аммиака в растворе солей платиновых металлов. Метод, описанный ниже, состоит в обработке королька серной кислотой и первоначальном отделении палладия из сернокислого раствора в виде гидроокиси.

Первый способ обработки серной кислотой

Предложено два способа обработки королька серной кислотой. В одном из них сернокислый раствор кипятят и применяют повторную обработку для полного растворения как серебра, так и палладия. Затруднения, возникающие при этом, связаны с одновременным растворением некоторого количества родия, платины и иридия и иногда невозможностью отделения серебра и палладия от основной массы родия, иридия и платины. Следовательно, необходимо предусмотреть удаление малых количеств четырех платиновых металлов как из раствора кислоты, так и из нерастворимого остатка. В присутствии рутения разделение еще более осложняется. Изредка в серебряном корольке находят следы осмия, возможно, в виде сплава с иридием и т. д. При больших содержаниях осмия происходит бурное разложение серебряного королька. По методике, приведенной ниже, можно растворить минимальные количества палладия, большую часть серебра и обычно совсем незначительные количества родия, платины и иридия.

Методика 34 [115, 142]

К чистому корольку, помещенному в стакан на 250 мл, добавляют 30—40 мл 95%-ной серной кислоты и нагревают до равномерного и быстрого растворения (в течение 4—7 мин, так как полного растворения серебра не тре-

буется). Охлаждают, разбавляют до 175 мл горячей водой, фильтруют через беззольный фильтр и хорошо промывают горячей водой (примечание 1).

Фильтрат выпаривают до объема 4—5 мл и затем разбавляют до 200 мл. Добавляют 3 мл отфильтрованного 10%-ного раствора бромата натрия и кипятят в течение 25 мин. Доводят кислотность раствора до ~pH 4 гидрокарбонатом натрия. Добавляют 5 мл раствора бромата натрия. Кипятят 10—15 мин и снова добавляют раствор гидрокарбоната натрия до pH 6, применяя в качестве индикатора бромкрезоловый пурпурный, как описано в методике 88. Раствор кипятят до осаждения и коагуляции коричневой гидратированной двуокиси палладия. Фильтруют, промывают свежереприготовленной дистиллированной водой с pH 6 и переносят осадок с фильтром в стакан на 125 мл, закрытый покровным стеклом. Добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты и несколько миллилитров концентрированной азотной кислоты (лучше дымящей) и нагревают до появления паров триоксида серы. Охлаждают, еще раз добавляют азотную кислоту и выпаривают до появления паров серной кислоты, чтобы разрушить органическое вещество. Для этой операции достаточно около 5 мин. Охлаждают, разбавляют до 40 мл водой и добавляют по каплям соляную кислоту для осаждения хлорида серебра. Осадок отфильтровывают и промывают. Если в корольке присутствуют большие количества палладия или если температура, при которой проводили кислотную обработку, очень высока, то хлорид серебра может содержать адсорбированный палладий. В таком случае осадок снова растворяют в серной и азотной кислотах и переосаждают, как описано в методике 32.

Фильтрат после осаждения хлорида серебра не должен содержать более 4 мл серной кислоты на 100 мл раствора. Осаждают палладий в виде его диметилглиоксимата и фильтруют. Промытый осадок вместе с фильтром сохраняют и объединяют с диметилглиоксиматом палладия, полученным из нерастворимого при кислотной обработке остатка (подробнее о методе осаждения см. методику 94). Остаток после обработки королька серной кислотой тщательно промывают уксусом аммония и водой для удаления сульфатов свинца и т. д. Промывные воды отбрасывают.

Промытый осадок с фильтром переносят в стакан на 125 мл, накрытый покровным стеклом. Добавляют 30 мл царской водки и помещают на паровую баню на 2 час. Раствор разбавляют до 20 мл, фильтруют и промывают горячей водой. Остаток сохраняют для определения в нем родия и иридия (примечание 2).

К раствору в царской водке добавляют 100 мг хлорида натрия и выпаривают почти досуха на паровой бане. Добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и выпаривают для удаления азотной кислоты. Такую обработку повторяют несколько раз; в отсутствие избытка соляной кислоты в течение 5 мин можно провести три обработки. Добавляют 25 мл воды и фильтруют для отделения хлорида серебра.

Отсутствие навыков иногда приводит к тому, что при выпаривании выделяется небольшое количество золота. Если это случилось, сжигают хлорид серебра с фильтром, остаток обрабатывают царской водкой, раствор выпаривают трижды с соляной кислотой, разбавляют водой, отфильтровывают и объединяют с первым фильтратом от осаждения хлорида серебра. Объединенный фильтрат (50—60 мл) подкисляют и подготавливают для осаждения золота гидрохиноном, как указано в методике 105.

Примечания. 1. Осадок содержит, по существу, всю платину, родий, иридий, золото, большую часть палладия, если содержание этого металла велико, и небольшое количество серебра. Фильтрат содержит палладий и серебро.

2. Раствор в царской водке должен содержать практически все золото и платину, а также палладий, не растворившийся в серной кислоте.

Определение палладия. В фильтрате, содержащем гидрохинон, после осаждения золота обычно можно осаждать диметилглиоксимат палладия.

Осадок отфильтровывают на бумажный фильтр, на котором был собран глиоксимат палладия, осажденный из сернокислого раствора. Подробное описание дано в методике 94.

Примечание 3. Следует напомнить, что, когда палладий присутствует в микрограммовых количествах, добавление диметилглиоксима непосредственно к фильтрату после осаждения золота может не всегда вызывать осаждение палладия. В этом случае палладий можно выделить после растворения платины, как описано ниже.

Иногда при осаждении палладия наблюдается соосаждение платины вместе с палладием. Когда требуется высокая точность, нельзя пересаживать палладий после окисления смеси комплексных соединений царской водкой. Фильтр с осадком нужно обработать, как обычно, серной и азотной кислотами. Если в осадок попадает много платины, она иногда выделяется в виде металла после разрушения в растворе органических веществ. В этом случае осадок отфильтровывают, фильтр сжигают, а остаток обрабатывают царской водкой. Азотную кислоту затем удаляют одно- или двукратным выпариванием с соляной кислотой и добавляют воду. После фильтрования раствор присоединяют к основному раствору палладия и разбавляют до 175 мл. Палладий осаждают диметилглиоксимом, осадок пересаживают.

Определение платины. Фильтрат и промывные воды после осаждения палладия выпаривают досуха и удаляют серную кислоту. Остаток озолотят в стакане на горелке Мекера в течение 1 мин. В охлажденный стакан добавляют несколько миллилитров царской водки и нагревают до растворения платины. Раствор выпаривают досуха и добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты. Выпаривание повторяют, чтобы удалить азотную кислоту. Добавляют около 25 мл воды, фильтруют и промывают до объема фильтрата 100 мл. Если на фильтре обнаружена нерастворенная металлическая платина, фильтр с осадком сжигают, остаток обрабатывают царской водкой, удаляют азотную кислоту, разбавляют водой, фильтруют и присоединяют фильтрат к основному раствору, содержащему платину.

Если в фильтрате после осаждения золота гидрохиноном палладий не будет обнаружен при помощи диметилглиоксима, испытание на присутствие палладия в растворе, содержащем платину, проводят следующим образом.

Отбирают пипеткой каплю раствора платины, разрушают органическое вещество и удаляют азотную кислоту, как обычно. Переносят на пластину для проведения капельной пробы и добавляют несколько капель насыщенного этанольного раствора 5-л-диметиламинобензилдиэтилендиамина. При появлении отчетливой малиново-красной окраски раствор платины необходимо обработать диметилглиоксимом для удаления небольших количеств палладия, на присутствие которого указывает проведенная реакция.

Платину определяют гравиметрически сероводородом (методика 100) или тиофенилом (методика 101).

Разделение и определение родия и иридия. Помещают нерастворимый в царской водке остаток в серебряный тигель и осторожно сжигают.

Серебряные тигли. Серебряные тигли, имеющиеся в продаже, часто содержат медь; их готовят из прокатного серебра, и они выдерживают примерно 12 плавов с перекисью натрия. При сплавлении с 1,5 г перекиси натрия в течение 5 мин корродирует 0,5 г или более серебра. Толстоственные тигли можно изготовить плавлением чистого серебра в никелевом тигле подходящего размера. Металл затем медленно охлаждают и высверливают отверстие для плавления. Приготовленный таким образом тигель может выдержать более 50 плавов. Для обычной работы рекомендуются следующие размеры: высота 2 см, диаметр верхнего отверстия 2,4 см, диаметр дна 2,1 см, толщина стенки 0,4 см.

К черному прокаленному остатку в серебряном тигле добавляют 3 г перекиси натрия и выдерживают при температуре слабо-красного каления в

течение 10 мин (при использовании тонкостенных тиглей требуется меньше времени для растворения остатка). Тигель охлаждают и помещают в стакан на 250 мл с крышкой. В тигель добавляют воду. После растворения плава тигель промывают водой и осторожно переносят в небольшую кювету; очищают тигель 6 н. азотной кислотой и хорошо промывают водой. Переносят жидкость из кюветы в основной раствор плава и добавляют азотную кислоту для растворения окиси серебра.

Если тяжелый коричневатый осадок окиси родия не растворяется, его отфильтровывают и переносят осадок с фильтром в стакан. Обрабатывают 6—7 мл серной кислоты и несколькими каплями дымящей азотной кислоты, чтобы разрушить бумагу. Раствор переносят в стакан, в котором растворяли плава.

При небольшом содержании родия добавляют 6—7 мл концентрированной серной кислоты прямо в стакан и выпаривают до 4 мл. Добавляют 175 мл горячей воды и осаждают гидраты двуокиси родия и иридия, как указано выше для отделения палладия из сернокислого раствора; pH раствора не должен превышать 6, иначе может выделяться гидроокись серебра (примечание 5).

Окислы растворяют в соляной кислоте, как указано для случая растворения двуокиси палладия (примечание 4).

Примечание 4. Здесь можно столкнуться с затруднениями, связанными обычно с удалением иридия с бумажного фильтра. Для удаления иридия достаточно тщательно промыть фильтр небольшими порциями горячей разбавленной соляной кислоты. При желании окись можно отфильтровать на пористый фильтрующий тигель А2.

5. При пользовании пипеткой для переноса индикатора на стеклянную палочку надо избежать попадания сернокислого раствора в склянку с индикатором; при этом может выделяться соль серебра.

Определение родия. Химик-аналитик может выбрать один из методов разделения и определения родия и иридия. Обычно для отделения родия рекомендуют избирательное осаждение его медью и последующее отделение меди на катионите. Однако оба метода анализа серебряных королек, приведенные выше, рекомендуются только в случае общего содержания платиновых металлов порядка 10—200 мг, поэтому можно использовать также осаждение родия хлоридом титана(III) и косвенное определение иридия, о котором речь пойдет ниже. Метод, изложенный ниже и с успехом примененный автором по существу представляет собой метод Гилкриста [119].

Солянокислый раствор родия и иридия разбавляют до 100 мл. Переносят 50 мл полученного раствора в стакан, разбавляют до 100 мл и кипятят. Добавляют по каплям 20%-ный раствор хлорида титана(III) до тех пор, пока жидкость над осадком не приобретет розовую окраску. Продолжают кипячение в течение 2 мин и фильтруют. Осадок на фильтре промывают охлажденной 1 н. серной кислотой. Фильтр с осадком переносят в стакан на 50 мл и добавляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты и несколько капель дымящей азотной кислоты. Сжигают бумагу обычным способом и выпаривают до тяжелых паров серной кислоты. Обработку азотной кислотой и выпаривание повторяют до получения прозрачного раствора. Стенки стакана смывают небольшим количеством воды и снова выпаривают до паров серной кислоты. Разбавляют до 100 мл и повторяют осаждение хлоридом титана(III). Фильтруют, промывают и вновь растворяют родий вместе с фильтром, для чего, как указано ранее, добавляют 2,5 мл концентрированной серной кислоты и дымящую азотную кислоту. Тщательно обмывают стенки стакана несколькими миллилитрами воды и снова выпаривают до паров серной кислоты. Добавляют 20 мл воды, 2 мл концентрированной соляной кислоты, кипятят 15 мин и фильтруют. Если на фильтре обнаружен родий, снова обрабатывают серной и азотной кислотами и т. д. (примечание 6).

Определяют родий гравиметрически сероводородом или тиобарбитуровой кислотой (методика 87 или 82).

Примечание 6: Если присутствуют очень малые количества родия (случай довольно обычный для руд и т. п. материалов), розовая окраска, характерная для родия, может не появиться.

Определение иридия. Если требуется высокая точность, описанный ниже косвенный метод определения иридия нельзя рекомендовать при его содержании менее 2 или 3 мг.

Ко второй порции раствора (50 мл), содержащего родий и иридий, добавляют 5 мл 10%-ного раствора бромата натрия. Кипятят в течение 20 мин (примечание 7). Доводят pH раствора до 4 отфильтрованным 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, применяя в качестве внешнего индикатора бромфеноловый синий. Добавляют несколько миллилитров раствора бромата натрия и кипятят. Доводят pH до 6 раствором гидрокарбоната, применяя в качестве индикатора 0,04%-ный раствор бромкрезолового пурпурного. Кипятят раствор до коагуляции гидратов двуокисей родия и иридия и фильтруют через бумажный фильтр или фарфоровый тигель с фильтрующим дном. Промывают горячим 1%-ным раствором хлорида аммония. Если применяют фарфоровый фильтрующий тигель, добавляют насыщенный раствор хлорида аммония к отфильтрованным и промытым окислам. При применении бумажного фильтра переносят фильтр с окислами в фарфоровый тигель и смачивают насыщенным раствором хлорида аммония. Очень осторожно прокалывают, подбирая подходящую скорость нагревания, чтобы в процессе нагревания получить слабую струю паров хлорида аммония (примечание 8). Окончательно прокалывают на воздухе, затем в водороде. Обрабатывают смесь металлов 2M соляной кислотой, переносят осадок на фильтр и промывают горячей водой. Сушат, прокалывают на воздухе, затем в водороде, охлаждают в водороде и взвешивают.

Вес иридия определяют по разности между весом суммарного количества металлов и весом родия (примечание 9).

Примечания. 7. Если исходный раствор был синим, он приобретает янтарную окраску. Природа частиц в синем растворе неизвестна.

8. Хлорид аммония применяют для предупреждения вспышки гидратированных двуокисей.

9. Как и следовало ожидать, при большом содержании родия могут получиться большие ошибки. Метод пригоден, когда металлы присутствуют примерно в одинаковых количествах.

Второй метод избирательного растворения королек в серной кислоте

Бэрфут и Бимиш [196] предложили новый метод определения платины, палладия и золота в серебряных корольках. В методе используются обычные способы определения каждого из металлов, но порядок отделения серебра, золота и палладия обратный. После обработки королька серной кислотой по видоизмененному способу (методика 34) палладий выделяют из сернокислого раствора в виде диметилглиоксимата палладия, затем, если требуется, отделяют серебро. Остаток после обработки серной кислотой растворяют в царской водке, выделяют палладий диметилглиоксимом, затем осаждают золото гидроксидом,

ном, а платину — цинком. Нерастворимый в царской водке остаток, содержащий родий и иридий, можно подвергнуть хлорированию согласно методике 8 и разделить эти элементы, используя методику 8 или 14. Для повышения точности желательно провести одновременное сплавление серебра со свинцом и получить «пустой» серебряный королёк. Пустой королёк нужно провести через все стадии методики и внести затем необходимые поправки в основной опыт. Этот холостой опыт поможет рассчитать:

1) содержание золы в фильтрах, образующейся при их сжигании;

2) количество двуокиси кремния, извлекающейся в результате разрушения лабораторной стеклянной посуды реактивами, применяемыми в анализе;

3) наличие небольших количеств примесей в реактивах.

Время, требующееся для полного анализа, можно сократить, подготовив серию взвешиваний, а не проводя каждое из них в отдельности.

Методика 35 [196]

Очищают серебряный королёк мягкой кистью и погружают его затем в уксусную кислоту, как описано в методике 32. Помещают королёк в стакан на 50 мл, добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают на горячей плитке до прекращения бурного выделения пузырьков газа и появления оранжевой окраски раствора, что указывает на присутствие палладия. Избегают продолжительного нагревания, которое может привести к частичному растворению платины. Снимают стакан с горячей плитки и охлаждают до комнатной температуры. Добавляют 25 мл холодной воды и фильтруют через 7-сантиметровый фильтр из бумаги ватман № 42. Осадок переносят на фильтр и промывают 50 мл горячей воды. Промывные воды и фильтрат объединяют и выливают в стакан на 150 мл. Этот раствор А сохраняют для определения палладия. Остаток после обработки серной кислотой промывают 5 раз горячим 20%-ным раствором ацетата аммония и затем 3 раза горячей водой. Промывные воды отбрасывают.

Палладий. Фильтрат А разбавляют до 100 мл дистиллированной водой, содержащей хлора. Добавляют 3 мл 1%-ного водного раствора диметилглиоксимата натрия, немедленно охлаждают до $\sim 10^\circ$ и дают постоять в течение 30 мин. Диметилглиоксимат палладия сразу переносят на фильтр из бумаги ватман № 42 (7 см) и промывают 75 мл горячей воды. Сушат фильтр под лампой, переносят в фарфоровый микротигель и обрабатывают 6 каплями смеси кислот, приготовленной сливанием 3 объемов концентрированной азотной кислоты, 3 объемов азотной кислоты и 2 объемов воды. Такая обработка осадка позволяет затем прокалывать его без потери палладия. Медленно нагревают тигель в муфельной печи до обугливания осадка. Затем подогретым нагревают тигель в течение 30 мин. Охлаждают, снимают температуру до 800° и прокалывают в азоте и взвешивают палладий в виде металла. Из полученного веса вычитают вес холостой пробы.

Примечания. 1. Палладий может содержать микрограммовые количества серебра, что учитывается при холостом опыте. Эта примесь может появиться вследствие наличия хлоридов в дистиллированной воде.

2. При желании в сернокислом растворе после отделения палладия можно определить серебро. Этот способ предпочитают обычно первоначальному осаждению серебра с последующим выделением палладия диметилглюксимом, поскольку хлорид серебра легко загрязняется палладием.

3. Количество палладия, которое не осаждается приведенным выше методом, не должно превышать нескольких микрограммов.

Обработка нерастворимого в серной кислоте остатка. Фильтр с нерастворимым в серной кислоте частично подсушенным остатком переносят во взвешенный фарфоровый микротигель. Медленно нагревают в муфельной печи при температуре около 500° в течение 1,5 час. Охлаждают, нагревают в водороде в течение 5 мин, охлаждают в азоте и взвешивают (примечание 4). Осадок переносят в стакан емкостью 50 мл, добавляют 5 мл царской водки, стакан накрывают и нагревают на паровой бане в течение 1 час. В тигель добавляют 5 капель царской водки, помещают его в стакан, стакан накрывают и нагревают на паровой бане в течение 30 мин. После такой обработки смывают содержимое тигля в основной раствор в царской водке и разбавляют до 15 мл. Фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см и сохраняют фильтр в стакане на 50 мл. Осадок переносят на фильтр и промывают 10—15 мл горячей воды. Промывные воды присоединяют к основному фильтрату. Фильтр с осадком Б сохраняют и обрабатывают, как описано ниже.

К фильтрату добавляют 0,1 г хлорида натрия и выпаривают на паровой бане до влажного остатка, избегая высушивания или спекания. Влажные соли 4 раза обрабатывают 3 или 4 каплями концентрированной соляной кислоты, осторожно выпаривая после каждого добавления кислоты. Соли растворяют в 10 мл 0,1 М соляной кислоты и 10 мл воды и нагревают на паровой бане для коагуляции небольшого количества хлорида серебра. Отфильтровывают его на фильтр, содержащий осадок Б, и промывают 50 мл воды. Фильтр с осадком Б помещают в тигель, в котором проводили прокалывание, и нагревают медленно до 600°. Тигель охлаждают, прокалывают в водороде, охлаждают в азоте и взвешивают, как прежде. Вычитают вес холостой пробы. Полученный в результате этих операций вес осадка складывается из веса серебра и веса родия и иридия, находившихся в нерастворимом остатке после обработки серной кислотой и не растворившихся в царской водке. Вычтя этот вес из общего веса нерастворимого осадка, полученного при растворении королька в серной кислоте, находят общий вес палладия, золота и платины, не растворившихся при обработке королька серной кислотой. Прибавляют вес палладия, найденного в сернокислом растворе, и получают общий вес платины, золота и палладия в корольке (примечание 5).

Примечания. 4. После вычитания веса холостой пробы полученный вес складывается из веса платины, золота, родия, иридия, нерастворенного палладия, серебра и небольших количеств других нерастворимых веществ.

5. Как показывают опыты, этот способ, дает точные результаты для образцов, содержащих известное количество солей.

Отделение палладия от золота и платины. К фильтрату после осаждения хлорида серебра медленно и при помешивании добавляют 10 мл 0,1 М соляной кислоты, 1 каплю азотной кислоты и 2 мл 1%-ного водного раствора диметилглюксимата натрия. Охлаждают в течение 30 мин при 10°, затем быстро фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см. Фильтрат сохраняют в стакане на 250 мл. Диметилглюксимат палладия промывают 80—90 мл горячей воды и присоединяют промывные воды к фильтрату. Палладий определяют, как описано ранее. В палладии может присутствовать только незначительная примесь золота (но не платины).

Разделение золота и платины. К фильтрату после отделения палладия сразу добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты на 100 мл фильтрата. Раствор должен быть 0,1 М по соляной кислоте. Нагревают до кипения

Таблица 14

АНАЛИЗ СЕРЕБРЯНЫХ КОРОЛЬКОВ НА ПАЛЛАДИЙ, ЗОЛОТО И ПЛАТИНУ [196]

Номер опыта	Взято ^б , мг			Найдено, мг			платины	
	палладия	золота	платины	палладия		золота	по анализу	по разности
				в кислоте	в остатке	всего		
1	2,98	—	—	2,98	—	2,98	—	—
2	2,71	—	—	2,70	—	2,70	—	—
3	2,33	—	—	2,27	—	2,27	—	—
4	—	2,13	3,86	—	—	Общий вес Au + Pd → 6,58		
5	—	0,85	1,23	—	—	Общий вес Au + Pd → 2,28		
6 ^а	—	2,89	4,25	—	—	2,84	—	—
7 ^а	—	1,41	1,24	—	—	1,41	—	—
8 ^а	1,30	1,65	2,97	0,79	—	Общий вес Pt, Au и Pd в остатке → 5,05		
9 ^а	1,07	1,48	3,01	0,65	—	Общий вес Pt, Au и Pd в остатке → 4,89		
10 ^а	1,42	0,75	2,37	0,28	—	0,74	2,42	—
11 ^а	0,74	1,07	1,64	0,22	—	1,42	1,64	—
12	0,71	0,98	1,99	—	—	0,76	2,04	—
13	0,71	0,98	1,99	—	—	0,75	2,09	—
14	0,71	0,98	1,99	—	—	0,74	1,00	—
15	0,71	0,98	1,99	—	—	0,72	0,99	—
						0,75		

Ошибка = +0,59

Ошибка = +0,20

4,21

1,17

Ошибка = -0,08

Ошибка = -0,02

2,43

1,62

^а В серебряном корольке присутствует 0,1 мг родия и иридия.
^б Во всех опытах, за исключением опытов 1—11, навеска серебра составляла 0,1 г.

и добавляют по каплям 3 мл свежеприготовленного 1%-ного водного раствора гидрохинона при непрерывном перемешивании. Кипятят в течение 15 мин, ставят на паровую баню на 30 мин для коагуляции осадка золота, охлаждают и быстро фильтруют через двойной фильтр, состоящий из бумажного фильтра диаметром 5,5 см (ватман № 44), наложенного на фильтр (ватман № 42) диаметром 7 см. Золото переносят на фильтр небольшим кусочком фильтровальной бумаги. Осадок промывают 40 мл горячей воды, фильтрат и промывные воды сохраняют для определения платины. Немного подсушенный фильтр с осадком помещают во взвешенный микроигель и прокалывают в муфельной печи. Охлаждают, взвешивают и вычитают вес холостой пробы. В золоте можно обнаружить только небольшую примесь платины.

Определение платины. Фильтрат после осаждения золота выпаривают до 80 мл и доводят pH до 1,3 при помощи 1 н. раствора гидроокиси натрия. Платину определяют, как описано в методике 103.

Примечание 6. Как указывалось ранее, вес платины можно определить по разности; однако, если имеются какие-либо сомнения в точности результатов определения золота и палладия, необходимо провести определение платины. В табл. 14 приведены данные, показывающие, какой точности можно достичь, пользуясь данным методом; оп. 12—15 представляют результаты анализа раствора, содержащего палладий, золото и платину и приготовленного смешиванием известных объемов стандартных растворов.

Определение родия и иридия. В опубликованной методике не указан способ определения родия и иридия. Однако эти элементы легко определить путем хлорирования с последующим разделением, как описано в методике 8. Следует обратить внимание на характер примесей, содержащихся в остатке, нерастворимом в царской водке. Сопутствующие неблагородные металлы, например медь, железо и никель, легко извлекаются (методика 8): соответствующей обработкой осадка после хлорирования можно удалить двуокись кремния.

Экстракция золота, палладия, платины и серебра дитизоном

Для последовательного определения палладия, золота, платины и серебра в серебряном корольке Янг [156] использовал сочетание экстракционного и титриметрического методов. Его метод заключается в обработке королька серной кислотой или царской водкой и избирательной экстракции диметилглиоксимата палладия хлороформом из полученного кислого раствора с последующим определением палладия титрованием дитизоном в четыреххлористом углероде. Раствор, полученный в результате обработки нерастворимого в серной кислоте остатка царской водкой, подготавливают для определения золота титрованием дитизоном в четыреххлористом углероде с последующим определением платины (II) тем же способом.

Метод, предложенный Янгом, требует мало времени и дает удовлетворительную точность. Он применим для анализа корольков, содержащих микрограммовые количества золота, палладия и платины; однако его не следует применять во всех случаях. Хотя установлено, что остальные платиновые металлы не реагируют с дитизоном, их присутствие в корольке в значитель-

ных количествах может привести к заметным ошибкам, поскольку растворимость платины и палладия в царской водке зависит от состава нерастворимого остатка. Большая часть точных методов анализа серебряного королька или веркблея требует полного растворения составных частей королька до разделения элементов.

Определение дитизоном золота, палладия и платины в серебряных корольках

Методика 36 [156]

Реагенты

Растворы дитизона. а) Основной концентрированный раствор. Тщательно перемешивают 45 мг порошка дитизона (дифенилтиокарбазона) с 200 мл четыреххлористого углерода и фильтруют в делительную воронку на 250 мл. Сверху наливают 30—40 мл раствора сернистой кислоты.

б) Разбавленный стандартный раствор. Основной раствор дитизона разбавляют в 10 раз четыреххлористым углеродом и определяют его титр по взвешенным количествам золота, палладия и платины по методикам, описанным ниже. Удобны растворы, содержащие 0,01—0,02 мг золота, палладия или платины в 1 мл; 1 мл разбавленного стандартного раствора дитизона будет соответствовать 0,01 мг золота или платины и 0,05 мг палладия.

Стандартные растворы металлов можно приготовить растворением металлов в царской водке, выпариванием их досуха, обработкой соляной кислотой и разбавлением до подходящих объемов с таким расчетом, чтобы концентрация соляной кислоты составляла около 1%.

Хлорид олова. Растворяют 80 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 180 мл теплой соляной кислоты и добавляют 300 мл воды. В склянку вносят кусочек олова для сохранения олова в растворе в восстановленном состоянии.

Ход анализа. Если необходимо знать вес серебра, серебряный корольек взвешивают; в этом случае его вес определяют по разности между общим весом золота, платины и палладия и весом королька. Корольек помещают в стакан на 50 мл, добавляют 5 мл серной кислоты (1:1) и нагревают до появления густых паров серной кислоты на горячей плитке. В некоторых случаях палладий и серебро растворяются, а золото и платина остаются в остатке. Если растворение неполное, применяют другой метод, описанный ниже.

Раствор охлаждают, осторожно разбавляют водой и отделяют растворенные серебро и палладий от остальных металлов декантацией раствора в делительную воронку на 100 мл. Нерастворившийся остаток промывают водой декантацией. Если золото и нерастворимые платиновые металлы настолько мелкодисперсны, что их невозможно отделить и промыть декантацией, то фильтруют раствор через небольшой фильтр из бумаги ватман № 40, содержащий бумажную пулпу; промывают, сушат и прокалывают фильтр с осадком в небольшом фарфоровом тигле.

К раствору (50 мл), содержащему серебро и палладий и находящемуся в делительной воронке, прибавляют 2 мл 1%-ного водного раствора диметилглиоксимата натрия. Дают постоять в течение 10 мин, встряхивая делительную воронку для ускорения реакции. Экстрагируют диметилглиоксимат палладия двумя порциями хлороформа по 4—5 мл и сливают нижний слой в стакан на 50 мл. Хлороформ удаляют выпариванием в стакане, поставленном на край горячей плитки, добавляют 3—4 мл соляной кислоты, 2—3 мл азотной кислоты и выпаривают досуха.

Остаток, содержащий палладий, растворяют в 5 мл соляной кислоты при слабом нагревании, раствор охлаждают и переносят в делительную воронку на 50 мл. Стакан промывают 15 мл воды, чтобы конечная концентрация соляной кислоты в растворе стала 25%. Добавляют 0,2 мл раствора хлорида олова и приливают небольшими порциями стандартный раствор дитизона из бюретки на 10 мл, встряхивая раствор после каждого добавления, и удаляют нижний слой из делительной воронки. После извлечения всего палладия слой четыреххлористого углерода изменяет свою окраску от бледной оливково-зеленой, обусловленной дитизонатом палладия, до отчетливой яркой изумрудно-зеленой окраски дитизона.

Примечания. 1. По объему раствора дитизона, необходимому для экстракции палладия, вычисляют количество присутствующего в растворе палладия.

Если при титровании палладия окраска изменяется от оливково-зеленой до желтой вблизи точки эквивалентности, это говорит о том, что весь хлорид олова израсходован и образуются окрашенные в желтый цвет продукты окисления дитизона. Добавление одной или двух капель хлорида олова восстановит зеленую окраску дитизона или серо-зеленую окраску дитизоната палладия.

2. Титр дитизона определяют по раствору с известным содержанием палладия тем же методом. Необходимо соблюдать обычные меры предосторожности в отношении чистоты стеклянной посуды и реагентов, используемых во всех операциях с дитизоном.

3. Видоизменив приведенный выше метод, палладий можно определять не только в присутствии серебра, но также в присутствии золота и платины. Это важно, например, в том случае, когда при разложении пробы или разварке королька золото, платина и большая часть палладия остаются нерастворенными.

Смесь металлов растворяют в разбавленной царской водке и к полученному раствору, содержащему серебро, золото, платину и палладий, а также другие элементы и примерно 0,2 мл соляной кислоты и 0,1 мл азотной кислоты в объеме 10 мл, добавляют 2 мл раствора диметилглиоксима и поступают, как описано ранее. Присутствие небольшого количества азотной кислоты препятствует осаждению золота и соосаждению платины с диметилглиоксимом палладия. После двух экстракций хлороформом в оставшемся в делительной воронке верхнем слое определяют золото и платину, как описано ниже.

Золото. Остаток, полученный при разварке королька и содержащий золото и платину, растворяют в царской водке, раствор выпаривают досуха и растворяют хлориды в минимальном количестве соляной кислоты. Этот раствор или раствор золота и платины, из которого палладий удален экстракцией хлороформом в виде диметилглиоксимата, разбавляют, как описано ранее, до 10—15 мл в делительной воронке на 50 мл, добавляют 0,2 мл соляной кислоты и 0,1 мл 10%-ного раствора бромида натрия (примечание 4) и титруют стандартным раствором дитизона (примечание 6), как при определении палладия. Дитизон добавляют порциями по 0,2 мл, время от времени энергично встряхивая (примечание 5); до тех пор, пока нижний слой не окрасится в желтый цвет дитизоната золота, и затем отделяют этот слой, как и в случае палладия. Продолжают добавление дитизона, встряхивание и разделение слоев до тех пор, пока слой дитизона не станет зеленым. Это указывает на полное извлечение золота.

4. Добавление бромида натрия устраняет мешающее влияние серебра, в присутствии которого дитизон также окрашивается в желтый цвет.

5. Слишком длительное встряхивание может вызвать уменьшение интенсивности окрашивания дитизона в точке эквивалентности при титровании золота; при этом вещества, способные восстанавливать платину(IV), должны отсутствовать.

6. Титр дитизона определяют по раствору с известным содержанием золота в тех же условиях.

Платина. После отделения золота, как описано выше, и удаления избытка дитизона из делительной воронки добавляют соляную кислоту в количестве, достаточном для получения 25%-ного раствора по соляной кислоте, затем добавляют 0,2—0,3 мл раствора хлорида олова, встряхивают и дают постоять несколько минут. Определяют платину титрованием стандартным раствором дитизона, как описано выше, добавляя его до тех пор, пока не исчезнет ярко-желтое окрашивание слоя четыреххлористого углерода, обусловленное присутствием дитизоната платины. Титр раствора дитизона определяют по раствору с известной концентрацией платины при тех же условиях.

7. В материалах, подобных королькам, содержание серебра обычно определяют по разности между первоначальным весом королька и весом остатка после растворения в кислоте. Другие платиновые металлы (осмий, рутений, родий и иридий) не реагируют с дитизоном в условиях, описанных выше. Сохранение их можно определить, вычитая из веса нерастворимого остатка после растворения королька вес золота и платины (см. далее описание анализа нерастворимого остатка).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ В ПРИСУТСТВИИ СВИНЦА

При любом методе избирательного растворения серебряных корольков, содержащих благородные металлы, получают нерастворимый остаток. Часто, не приводя доказательств, утверждают, что в этот нерастворимый остаток входит иридоосмин, или осмистый иридий. Если вообще этот минерал присутствует, в нерастворимом остатке может содержаться и любой из остальных платиновых металлов, так как они обычно присутствуют в большинстве видов осмистого иридия. Во всяком случае, точное определение платиновых металлов в рудах и концентратах должно включать полное растворение нерастворимого остатка, лучше до определения платиновых металлов (см. обсуждение перед методикой 39). Обычно нерастворимый остаток содержит родий и иридий и, возможно, следы других платиновых металлов, сопутствующих одному или обоим из этих двух металлов. Кроме платиновых металлов, могут содержаться следы свинца вследствие неполного его удаления купелированием. Свинец отделяется с трудом, и обычные методы осаждения не дают хороших результатов. Гилкристу удалось отделить 100 мг свинца приблизительно от 100 мг платины или такого же количества палладия, добавив в кипящий раствор хлорида свинца, содержащий нитрит, гидрокарбонат натрия до pH 8. В выпаренных фильтратах с помощью сероводорода свинец не был обнаружен. Бэрфут и др. [197] этим способом не смогли отделить 1 мг свинца от 10 мг иридия. В данном случае не наблюдалось никаких признаков осаждения свинца. Для отделения 2 мг свинца от не менее 10 мг иридия рекомендуют следующий метод (методика 37). Его можно также применить для отделения свинца от

платины, палладия и родия. Однако при содержании каждого из платиновых металлов в количестве 25 мг или менее ошибки гидролитического осаждения могут быть значительными.

Методика 37 [197]

Для растворения металлического иридия, содержащего примеси, используют какой-либо из методов, рекомендованных в гл. 1. Автор рекомендует или сухое хлорирование, или хлорирование в растворе в запаянной трубке.

Солянокислый раствор загрязненного иридия разбавляют до 20 мл водой; при этом pH раствора будет около 1 или меньше. Нагревают до кипения и добавляют 5 мл 10%-ного раствора нитрита натрия на каждую пробу весом 10 мг или менее. Доводят pH горячего раствора до 6. 10%-ным раствором гидрокарбоната натрия, используя в качестве внешнего индикатора 0,01%-ный раствор бромкрезолового пурпурного. Добавляют 1 мл 0,1%-ного раствора гидрофосфата натрия на 1 мг свинца и кипятят 5 мин. Для коагуляции мелкодисперсного фосфата свинца раствор охлаждают и добавляют 10 мл 95%-ного этанола и 1 каплю 0,5%-ного раствора хлорида кальция. Выдерживают на паровой бане в течение 2—3 час.

Фильтруют через беззольный фильтр диаметром 7 см и промывают несколько раз 1%-ным раствором нитрита натрия, имеющего pH 6. Фильтрат и промывные воды сохраняют. Фосфат свинца на фильтре обрабатывают 2 мл 6M соляной кислоты, дают раствору стечь и промывают фильтр несколько раз водой. Раствор собирают в стакан, в котором проводили осаждение, и переосаждают свинец, добавляя 5 мл раствора нитрита натрия и половину ранее использованного объема раствора гидрофосфата натрия. Фильтруют и оба фильтрата от осаждения фосфата свинца объединяют. Добавляют 1 мл 12M соляной кислоты и выпаривают фильтраты почти досуха на паровой бане. Добавляют 6 мл 6M соляной кислоты и снова выпаривают до влажного остатка. Добавляют 2 г хлорида натрия (ч. д. а.) и 6 мл 6M соляной кислоты и вновь выпаривают досуха. Остаток нельзя перегревать, чтобы не было потерь иридия при его последующем осаждении.

Остаток растворяют в нескольких миллилитрах воды, добавляют не-

Таблица 15
ОТДЕЛЕНИЕ СВИНЦА ОТ ИРИДИЯ ГИДРОФОСФАТОМ НАТРИЯ [197]

Номер опыта	Взято, мг		Число определений	Найдено иридия, мг	Среднее отклонение, мг	Ошибка определения среднего значения, %	Испытание фильтрата, полученного при гидролитическом осаждении ^а
	иридия	свинца					
1	10,28	1	8	10,03	±0,11	-2	Сильно окрашен
2	2,50	1	2	2,50		0	Не окрашен
3	5,00	1	3	4,95	±0,02	-1	То же
4	5,00	2	1	5,04		+1	»
5	5,00	3	1	4,68		-6	Сильно окрашен
6	4,99	1	2	4,96		-1	Слабо окрашен
7	4,99	2	4	4,99	±0,02	0	То же

^а Применяли реакцию с хлорной кислотой в растворе, содержащем сульфат лития.

сколько капель 6M соляной кислоты и прогревают на паровой бане для коагуляции двуокиси кремния. Фильтруют через небольшой бумажный фильтр и промывают стенки стакана и осадок шесть раз 0,1M соляной кислотой. Иридий осаждают в виде гидратированной двуокиси, как описано для родия в методике 88.

Метод, приведенный выше, позволяет отделить от иридия весь свинец, за исключением следов, определяемых спектральным методом. В табл. 15 приведены данные, указывающие, с какой точностью можно осаждают миллиграммовые количества иридия в виде гидратированной двуокиси и взвешивать в виде металла.

Другой метод определения иридия в присутствии свинца состоит в осаждении иридия 2-меркаптобензотиазолом. Метод описан в методиках 89 и 90.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ

Сплавы иридия и платины с трудом растворяются в царской водке. В методику, основанную на хлорировании или сплавлении, вводится обычно химическое разделение и определение обоих компонентов сплава. Хотя оба металла можно легко окислить, получив соли, в которых степень окисления этих металлов IV, и избирательно осадить иридий в виде гидратированной двуокиси, такой метод требует много времени и экспериментальных навыков.

Один из лучших известных методов определения иридия в присутствии платины и других платиновых металлов впервые был изложен в классических работах Девилля и Стаса в середине XIX столетия. Эти методы состояли в приготовлении свинцового сплава путем сплавления благородных металлов со свинцом в графитовом тигле при температуре около 1000°. Затем сплав растворяли в азотной кислоте, остаток обрабатывали царской водкой, а нерастворимый остаток сплавляли с гидроокисью калия и нитратом калия. Из расплавленной смеси вначале отгоняли рутений и затем гидролитическим методом выделяли иридий, железо, двуокись кремния и золото. Иридий очищали обычными способами. Этот метод был детально проверен Национальным бюро стандартов и видоизменен Гилкристом [198]. Найдено, что обработка свинцового сплава, содержащего иридий, царской водкой почти всегда приводит к некоторому растворению иридия, количества которого в растворе нельзя предсказать, но которые достаточно малы и ими можно пренебречь в большинстве аналитических определений. Для повышения точности определе-

ния иридий следует выделить из раствора, полученного при обработке нерастворимого в азотной кислоте остатка царской водкой. Отношение азотной кислоты к воде не должно быть предельным. Сильно кислые растворы дают мелкодисперсный, трудно фильтруемый осадок; применение очень разбавленной кислоты (1 : 8) удлинит время растворения королька.

Свинец — классический коллектор благородных металлов в пробирном анализе, поэтому наблюдаемый разброс результатов связан только с поведением благородных металлов на стадии обработки сплава, содержащего очень большое количество свинца, кислотой или царской водкой.

Установлено, что при таких методах анализа небольшие изменения времени плавления и содержания свинца незначительно влияют на результаты определения благородных металлов. Недостаточная продолжительность плавления приводит к неоднородным и очень большим королькам (35—40 г), дающим мелкодисперсные нерастворимые остатки при обработке кислотой. В этом случае наблюдается повышенная растворимость таких остатков в азотной кислоте или царской водке. Если свинцовые сплавы приготовлены правильно, обработка нерастворимого остатка царской водкой обычно приводит к растворению платины, палладия, золота и таких неблагородных металлов, как медь, никель и т. д. При обработке царской водкой корольков, полученных при пробирном анализе, извлекаются также небольшие количества рутения, осмия или родия. Гилкрист [198] нашел, что родий отделяется от иридия царской водкой. Возможно, это различие в полученных данных объясняется характером соединений родия в сплаве и различиями в составе нерастворимых остатков после растворения свинцовых сплавов, полученных сплавлением природных и искусственно приготовленных материалов. Во всяком случае, анализ сплавов свинца с благородными металлами, содержащих не только платину и иридий или палладий, платину и иридий или осмий, лучше заканчивать купелированием для отделения свинца.

Метод, приведенный ниже, рекомендуется только для определения иридия в сплавах с платиной или палладием; его не рекомендуют, когда наряду с иридием надо определять и два последних благородных металла. Отделение свинца от платины или палладия — не простая аналитическая задача, и для ее решения имеются лучшие методы анализа. Обычно автор для анализа сплавов, содержащих 20% или менее иридия, с успехом применял метод, описанный ниже.

Этот метод хорош для анализа компактных форм сплавов, таких, как листы, проволока и др.

Методика 38 [198]

Тигли. Графитовые тигли можно изготовить из стержней (поперечное сечение 5×5 см и длина около 7,5 см), просверленных на глубину 3,75 см и суженных к основанию.

Ход анализа. Помещают 0,2—1 г сплава платины с иридием в графитовый тигель и покрывают свинцом; для этого достаточно 10 г гранулированного или фальцованного листового свинца. Плавят в течение 1 час при красном калении, вынимают тигель и охлаждают его на медном блоке. Переносят сплав, очищенный кистью из верблюжьей шерсти, в стакан на 200 мл. Добавляют 75 мл 2 н. азотной кислоты и нагревают на паровой бане до полного растворения верблея. Добавляют равный объем воды и дают осадку осесть. Декантируют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 11 см и обрабатывают нерастворимый остаток порциями горячей воды, декантируя через фильтр каждую порцию. Если в фильтрате присутствуют мелкие частицы осадка, раствор вновь фильтруют. Фильтр с осадком переносят в стакан, содержащий основную массу нерастворимого остатка, и добавляют 20 мл воды, 6 мл соляной кислоты и 2 мл концентрированной азотной кислоты. Смесь нагревают на паровой бане в течение 2 час, за это время осадок в стакане должен стать серым. Добавляют равный объем воды и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см. Хорошо промывают горячей водой, горячей 0,1 М соляной кислотой и затем снова горячей водой. Фильтр с металлом переносят в фарфоровый тигель, осторожно прокалывают на воздухе и затем в водороде, охлаждают в водороде и взвешивают металлический иридий.

Примечание. В отсутствие железа получают несколько заниженные результаты, что установлено после растворения сплава путем сплавления со щелочью и последующего анализа мокрым методом. В присутствии железа образуется нерастворимый сплав с иридием. Для получения наиболее точных результатов иридий следует перевести в раствор и определить железо мокрым методом. Это легко осуществить хлорированием и последующим определением иридия, как описано в методике 8.

АНАЛИЗ ОСМИСТОГО ИРИДИЯ

Прежде чем приступить к анализу осмистого иридия, химик-аналитик должен ознакомиться с немногими сведениями о физических и химических свойствах, содержащих его минералов. Данных о минералогическом составе осмистого иридия очень мало.

С точки зрения анализа нужно быть готовым к определению всех семи благородных металлов, а также и таких неблагородных металлов, как железо, медь, никель и т. д. Обычно преобладают платиновые металлы, такие, как иридий, осмий и рутений. Ниже дано подробное описание применяемого метода и, поскольку некоторые виды минерала, например тасманский осмистый иридий, исключительно устойчивы к действию растворятелей, способ их растворения описан особенно подробно.

Аппаратура описана в ч. 2, гл. 7 (рис. 11).

Методика 39 [51]

Несколько миллиграммов хлорида натрия вносят в реакционную трубку в положение К (см. схему прибора на рис. 2 и 11). Соль расплавляют и вращают трубку для образования покрытия так, как указано на упомянутых

рисунках. Пробу помещают в положение В при помощи шпателя и покрывают тонко измельченным хлоридом натрия.

В первый приемник добавляют 10 мл воды и в каждый из остальных приемников добавляют концентрированную соляную кислоту в таком количестве, чтобы получился столбик раствора высотой 3 см. Через трубку (отверстие М) пропускают хлор, вначале быстро, а затем медленнее, со скоростью 1—3 пузырька в 1 мин. Через отверстие М', указанное на схеме (рис. 11), быстро пропускают двуокись серы, чтобы удалить хлор из всех приемников: недостаточная скорость приведет к понижению давления и засасыванию жидкости из второго и третьего приемников в первый приемник. Затем уменьшают ток двуокиси серы примерно до 5 пузырьков в 1 мин или до скорости, обеспечивающей избыток двуокиси серы в растворе.

Трубку нагревают до 700—720° и поддерживают эту температуру в течение нескольких часов. Охлаждают систему и вытесняют газы азотом.

Отсоединяют резиновую трубку, ведущую к источнику хлора, и отделяют второй и третий приемники. Наклоняют реакционную трубку в сторону первого приемника и промывают ее разбавленной соляной кислотой, собирая промывную жидкость в первый приемник. Кислоту вводят через отверстие Р при помощи резиновой груши. Трубку, частично заполненную промывной жидкостью, нагревают, чтобы растворить или размельчить трудно растворимый субlimат. Нагревание и промывание повторяют до полного удаления твердых веществ. Если необходимо, дополнительно промывают трубку, отсоединенную от колбы.

Жидкость из второго и третьего приемников переносят в стакан, выпаривают до нескольких миллилитров и добавляют остаток к содержимому первого приемника. Вливают раствор, содержащий соли благородных металлов, в перегонную колбу, показанную на схеме прибора (рис. 9), и кипятят при пониженном давлении для удаления большей части двуокиси серы. Отделяют осмий окислением перекисью водорода в сернокислой среде, собирают окись осмия (VIII) в бромистоводородную кислоту или в этанольный раствор соляной кислоты, содержащий тиомочевину. Затем отгоняют рутений из сернокислой среды с помощью бромноватой кислоты и собирают его летучий окисел в раствор, содержащий смесь этанола и соляной кислоты. Описание этих методов [53] дано в методике 31.

Раствор, оставшийся в колбе после отгонки осмия и рутения, содержит остальные благородные металлы и сопутствующие им неблагородные металлы. Среди последних могут находиться медь, никель, свинец, железо, олово, кобальт, серебро и др. Для анализа раствора находящегося в перегонной колбе, существуют различные методы. Для проб с большим содержанием благородных металлов можно применить метод, предложенный Хольцером и Цауссингером [143] (методика 29) или Гилкристом [144, 192] (методика 30). Эти методы заключаются в отделении золота и неблагородных металлов гидролизом в присутствии нитрита; в таких условиях четыре платиновых металла образуют комплексные соединения. Методика 30, предложенная Гилкристом, обеспечивает отделение серебра и олова, совместное отделение золота, меди, цинка и никеля и затем определение платиновых металлов. Способ, примененный Хольцером и Цауссингером, в некотором отношении проще и подробно описан в методике 29.

Химику-аналитику следует изменять метод в зависимости от типа подлежащего анализу осмистого иридия.

Оба вышеупомянутых метода [143, 144] не проверены на пробах весом в несколько миллиграммов или менее.

Для анализа нескольких миллиграммов пробы осмистого иридия, содержащего платиновые металлы наряду с железом,

медью и никелем, успешно применили следующий видоизмененный метод (путевую отгонку осмия и рутения проводят, как описано ранее).

Сернокислый раствор из перегонной колбы переносят в стакан на 50 мл и выпаривают на паровой бане или при умеренном нагревании на плитке приблизительно до 1 мл. Добавляют 3 мл воды, 5 мл концентрированной соляной кислоты и кипятят 30 мин. При нагревании добавляют соляную кислоту, чтобы объем раствора оставался постоянным. В заключение кипятят раствор до получения объема 3 мл, добавляют 1,5 г хлорида натрия и добавляют до 30 мл. Раствор переносят в маленькую ионообменную колонку с иононом дауэкс 50 и поступают, как описано во втором способе разделения методом ионного обмена (методика 47).

Элюат выпаривают приблизительно до 20 мл и определяют платину, палладий, родий и иридий, как указано в методике 31. Колонку промывают 2 М соляной кислотой и, если необходимо, определяют железо, медь и никель обычными методами.

Что касается упомянутого выше метода хлорирования, то, как было найдено, из всех платиновых металлов осмий легче всего подвергается действию хлора. Реакция начинается при низкой температуре и протекает быстро. Миллиграммовые количества металла можно прохлорировать полностью в течение нескольких минут при 575—600°. Субlimат осмия оседает на различных расстояниях от печи. Та его часть, которая оседает ближе к источнику нагревания, часто трудно растворима в воде, но если нагреть реакционную трубку с водным промывным раствором, налет растворяется. Синий-черный субlimат осмия полностью растворяется в горячем сернокислом растворе, применяемом для отгонки. Количественное переведение рутения в растворимые хлориды зависит от того, удастся ли избежать конденсации хлорида на более горячей поверхности стекла. Это означает, что слой хлорида натрия должен оставаться целым и стекло не должно обнажаться в зоне субlimации. Это условие выполняется, если придерживаться размеров, указанных на схеме прибора (рис. 2 гл. 7, ч. 2), и в том случае, если количество рутения невелико.

Покрытие внутренней части трубки слоем хлорида натрия позволяет избежать образования нерастворимого дихлорида платины. Методом хлорирования можно перевести в растворимые соли большие количества платины, чем рутения. Хотя упомянутый выше метод хлорирования рекомендуется только для малых количеств платиновых металлов, по-видимому, изменив технику эксперимента, можно применить этот метод и для больших количеств платиновых металлов. Более широкому использованию этого метода могло бы способствовать приспособление для нагревания, позволяющее замедлять изменение температуры вдоль трубки, а также более плотный слой хлорида натрия.

ВЫДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ИЗ СВИНЦОВЫХ СПЛАВОВ

Вызывает удивление тот факт, что не имеется ни одного проверенного мокрого метода определения всех платиновых металлов в свинцовом корольке, несмотря на возможность количественного коллектирования в нем осмия и более высокую точность определения по крайней мере менее растворимых платиновых металлов, не сплавляющихся в корольке с серебром. Серебро — неудовлетворительный коллектор для осмия. Даже небольшие количества окиси осмия (VIII) выделяются из серебряного королька со взрывом, а большие количества вызывают полное разрушение королька.

В процессе обработки свинцового королька азотной кислотой растворяется большая часть палладия и следы платины. О степени растворения этих и других платиновых металлов не сообщалось; можно предполагать, что количества металлов, перешедших в раствор, будут зависеть от метода обработки кислотой, концентрации кислоты и способа получения каждого сплава. Свинцовый корольек обычно содержит небольшие количества железа, меди и никеля. Независимо от способа растворения в азотной кислоте растворяются заметные количества палладия, которые всегда необходимо отделять от больших количеств свинца.

При содержании палладия в количествах 10^{-3} — 10^{-6} г можно использовать экстракцию хлороформом с последующим спектрофотометрическим определением. Для больших количеств можно применять избирательное осаждение салицилальдоксимом. Проведению экстракции не мешают платина, никель, медь. Однако присутствие только 3 мг железа препятствует экстракции 60% палладия из раствора пробы, содержащей 250 мкг палладия. Железо маскируют, добавляя EDTA (0,5 г EDTA связывает в комплекс 50 мг железа).

Методика 40 [158]

Чистый корольек помещают в стакан на 250 мл, добавляют 90 мл азотной кислоты (1:2) и ставят на паровую баню для полного разваривания. Выпаривают досуха и добавляют 100 мл воды, содержащей 3 или 4 капли концентрированной азотной кислоты. Раствор переносят в грушевидную делительную воронку на 250 мл и добавляют 0,5 г EDTA и 3 мл 1%-ного водного раствора диметилглиоксимата натрия. Хорошо встряхивают и дают постоять в течение 1 час. Экстрагируют четырьмя порциями хлороформа по 50, 25, 15 и 10 мл (примечание 1). Хлороформенный экстракт собирают в коническую колбу емкостью 125 мл и выпаривают на паровой бане.

Добавляют 12 мл смеси концентрированных азотной и серной кислот (1:1) и выпаривают на горячей плитке до появления паров трехокиси серы. Добавляют несколько миллилитров воды и выпаривают; повторяют это три раза. Добавляют 25 мл воды, охлаждают и фильтруют в мерную колбу на

100 мл. Фильтр хорошо промывают водой. К фильтрату добавляют 1 мл нодида калия (500 г нодида калия и 5 мл концентрированного аммиака на 1 л) на 100 мкг палладия. Приливают 5 мл раствора сульфата натрия (1,5 г безводного сульфата натрия в 250 мл воды). Разбавляют до метки водой (примечание 2). Светопоглощение измеряют при 408 мкм. При работе с кюветами в 1 см оптимальная область концентраций лежит в пределах 1—10 мкг/мл палладия (примечание 3).

Калибровочную кривую строят, пользуясь растворами, полученными из пустых свинцовых корольков, или растворами нитрата свинца, эквивалентными королькам по содержанию в них свинца.

Примечания. 1. Обычно достаточно трех экстракций; четвертая введена из предосторожности. При содержании палладия более 25 мг может образоваться осадок диметилглиоксимата палладия, который не мешает экстракции.

2. Сульфит обычно препятствует образованию нодида в кислых растворах нодида. Раствор нодида при этом устойчив до 18 час и более.

3. Обычно нодидный метод не рекомендуют в качестве спектрофотометрического метода, поскольку многие из компонентов будут способствовать выделению нодида. Однако этот метод очень удобен для определения следов палладия в свинцовом корольке. После экстракции максимальное развитие окраски происходит очень быстро для количеств палладия до 1 мг.

ГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В СВИНЦОВЫХ СПЛАВАХ

Этот метод рекомендуют только при анализе свинцовых сплавов с большим содержанием палладия. В обычных свинцовых корольках, полученных из руд или концентратов, содержатся микрограммовые количества палладия, и для его определения рекомендуется только спектрофотометрический метод.

Методика 41 [158]

Свинцовый сплав помещают в стакан на 250 мл, добавляют 90 мл азотной кислоты (1:2) и ставят на паровую баню до полной разварки. Добавляют 50 мл воды и фильтруют еще горячий раствор через бумажный фильтр диаметром 11 см. Хорошо промывают горячей водой, фильтрат и промытые воды выпаривают досуха на паровой бане. Добавляют 100 мл воды, содержащей несколько капель концентрированной азотной кислоты. Фильтруют еще теплым для удаления двуокиси кремния (двуокись кремния всегда присутствует, если свинцовый сплав — это корольек, полученный при пробирной плавке).

Добавляют 10 мл салицилальдоксима к горячему фильтрату. Реагент готовят насыщением горячего водного раствора, который фильтруют перед употреблением. Дают осадку постоять на паровой бане 1 час. Охлаждают в течение 30 мин и фильтруют через фильтр диаметром 7 см. Хорошо очищают стакан небольшим кусочком фильтра, который добавляют к осадку на фильтре. Фильтр с осадком подсушивают лампой накаливания, осторожно складывают и завертывают сложенный фильтр в другой фильтр диаметром 5,5 см. Переносят в фарфоровый тигель (Coors 00000), который помещают в большой тигель. Прокаливают на сильном пламени горелки Мекера, не допуская обычного предварительного обугливания. Восстанавливают остаток в водороде на горелке Мекера, пропускают азот и охлаждают в нем. Тигель

с содержимым переносят в стакан на 125 мл, добавляют 50 мл царской водки и затем хорошо промывают водой. Раствор выпаривают досуха, добавляют несколько миллилитров царской водки и снова выпаривают. Выпаривание повторяют. Азотную кислоту удаляют трехкратным выпариванием с соляной кислотой и в заключение растворяют остаток в 8 мл соляной кислоты (1:32).

Разбавляют 25 мл воды, фильтруют раствор еще теплым и хорошо промывают остаток горячей водой. Фильтрат и промывные воды разбавляют до 100 мл и переосаждают, как указано выше.

Салицилальдоксимат палладия отфильтровывают на пористый фильтрующий тигель А2, сушат при 115° и взвешивают.

РАЗДЕЛЕНИЕ МЕТОДАМИ ИОННОГО ОБМЕНА

Новые методы разделения платиновых металлов приобретают все большее значение. Они основаны главным образом на использовании функциональных специфических групп для шести платиновых металлов. В настоящее время получили широкое развитие методы отделения родия от иридия с помощью анионного и катионного обмена; несколько довольно хороших методов было описано ранее. Предложены различные методы для количественного отделения родия на катионите в присутствии платины, палладия и иридия [127].

Отделение платины и палладия от родия и иридия методом ионного обмена

Метод разделения родия, иридия, палладия и платины с помощью амберлита IRA-400* был предложен Берманом и Мак-Брайдом [128]. Металлы применяли в виде хлоридов и селективно элюировали различными кислотами. Трехвалентные родий и иридий элюировали 2 М соляной кислотой и затем 9 М соляной кислотой смывали палладий. Попытки элюировать платину 2,4 М хлорной кислотой привели к заниженным результатам. Потери возникают вследствие частичного перехода платины в двухвалентное состояние при восстановлении иридия, причем платина может быть найдена в элюате вместе с палладием. Таким образом, указанный метод пригоден для разделения смесей, содержащих родий, иридий, платину или палладий. Последующее отделение родия от иридия описано ранее в методике 12.

Для отделения платины и палладия от родия и иридия можно применять следующий метод (методика 42), который

* В приложении указаны смолы различных типов, выпускаемые в Советском Союзе, и их соответствие некоторым маркам смол, упоминаемых автором. — Прим. ред.

пригоден для определения миллиграммовых количеств четырех металлов и включает предварительное отделение платины с помощью видоизмененного гидролитического метода. Метод был испытан для определения каждого из четырех платиновых металлов в количествах порядка нескольких сотен микрограммов, однако данные о возможности его использования для определения нескольких микрограммов не приведены. Применение церия (IV) в качестве коллектора облегчает коллектирование оксидов родия, иридия и палладия.

Методика 42 [128]

Раствор, содержащий микрограммовые количества каждого из платиновых металлов, помещают в стакан на 30 мл. Добавляют 6 мг хлорида натрия и выпаривают досуха на паровой бане. Сухой остаток растворяют в 1 мл 2 М соляной кислоты и разбавляют раствор до 5 мл водой. Нагревают до кипения и добавляют сначала 5 мг сульфата церия (IV), а затем 5 мл профильтрованного 10%-ного раствора бромата натрия. Добавляют отфильтрованный 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия до тех пор, пока не начнет выделяться исчезающий осадок, и затем еще 5 мл бромата натрия. Добавляют гидрокарбонат до полного выделения осадка, затем еще 5 мл бромата натрия и кипятят в течение 10 мин. Охлаждают, дают отстояться и фильтруют через фарфоровый тигель А2. Промывают осадок 0,1 М раствором хлорида натрия.

Фильтрат кипятят с небольшим количеством соляной кислоты для разложения бромата и определяют платину спектрофотометрически с помощью методов, описанных в гл. 4. Наиболее удобно определять по методике с хлоридом олова (II) (179).

Фильтрующий фарфоровый тигель помещают в стакан на 150 мл, добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты. Раствору, содержащему палладий, родий и иридий, дают стечь и снова добавляют соляную кислоту. Тщательно промывают тигель горячей дистиллированной водой, содержащей несколько капель соляной кислоты, удаляют тигель, а раствор платиновых металлов упаривают досуха на паровой бане. Приливают 1 мл воды и восстанавливают иридий, добавив несколько капель 1%-ного раствора хлорида гидроксилламония. Раствор пропускают через 3-сантиметровый слой амберлита IRA-400, помещенного в колонку внутренним диаметром 5 мм. Амберлит должен иметь размер частиц 100 меш; более мелкие частицы отделяют, взбалтывая его с 2 М соляной кислотой, и сливают мелкие частицы (см. примечание). Слой поглотителя промывают 80 мл 2 М соляной кислоты для удаления родия и иридия. Полученный раствор упаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 2 мл 0,001 М раствора сульфата церия (IV) в 0,8 М соляной кислоте. Пропускают этот раствор по каплям через маленькую колонку, содержащую 3-сантиметровый слой амберлита IRA-400 (см. примечание), предварительно промытого указанным выше раствором церия (IV). Этим же раствором церия с колонки смывают родий, после чего со смолы удаляют иридий экстракцией в аппарате Сокслета. Все детали описаны в методике 12.

После удаления родия и иридия извлекают палладий 50 мл 9 М соляной кислоты. Полученный раствор упаривают досуха в присутствии хлорида натрия и определяют палладий одним из известных спектрофотометрических методов.

Примечание. Слой смолы промывают 2 М соляной кислотой и переводят в форму хлорида перемешиванием с 2 М соляной кислотой в течение нескольких часов.

Отделение палладия от иридия методом ионного обмена

Мак-Невин и сотр. предложили ряд методов выделения палладия и родия из смеси платиновых металлов. Несмотря на то что предложены многие методы разделения, сочетание ионообменных методов с другими методами может разрешить ряд вопросов разделения.

Вначале Мак-Невин и Краммет [176] обрабатывали концентрированным аммиаком растворы, содержащие анионные хлорокомплексы палладия, платины, родия и иридия, и пропускали их через катионит амберлит IR-100. Палладий поглощается количественно в виде $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; родий, иридий и платина количественно проходят через колонку, не задерживаясь на ней. После обработки этого раствора кислотой его пропускают через анионит дауэкс 2 и поглощают остальные три платиновых металла в виде хлоридов. Раствор хлорида аммония и аммиака (концентрация каждого из них 0,025 М) одновременно элюирует платину и родий; иридий при этом остается на смоле. Для поглощения родия, иридия и платины можно также использовать амберлит IRA-400, после чего элюировать родий и иридий 2 М соляной кислотой, как это было предложено Мак-Брайдом (методика 42).

Ниже приведен метод разделения миллиграммовых количеств палладия и иридия; этот же метод с некоторыми изменениями можно использовать для других разделений.

Методика 43 [177]

Образец должен содержать не более 10 мг каждого из металлов.

Раствор хлоридов упаривают досуха и растворяют сухой остаток в соляной кислоте. Операцию повторяют несколько раз. При последнем выпаривании стараются избежать перегрева. Добавляют 20 мл воды и 5 мл концентрированного раствора аммиака, перемешивают и пропускают раствор через амберлит IR-100 со скоростью 10 мл/мин (примечание 1).

Колонку промывают раствором аммиака в хлориде аммония; для удаления всего иридия вполне достаточно 50 мл этого раствора (примечание 2).

Раствор, содержащий иридий, выпаривают и подготавливают для осаждения металла 2-меркаптобензотиазолом. Осаждение детально описано в методике 89. Чтобы снять со смолы палладий, в колонку приливают 50 мл 1 М раствора соляной кислоты, затем промывают ее 50 мл воды. Раствор палладия выпаривают и подготавливают для осаждения одним из реагентов, описанных в гл. 3.

Примечания. 1. Смолу перед употреблением оставляют на ночь в растворе 0,2 М соляной кислоты. Смесь взбалтывают и переносят на колонку, предварительно наполненную дистиллированной водой, с поглощающим слоем размером 1 см² × 10 см.

2. По окраске элюата можно судить о полноте удаления иридия. Если для промывания колонки взять в два раза больший объем раствора, чем это требуется для исчезновения окраски иридия, можно быть вполне уверенным, что весь иридий смыт полностью.

Отделение родия от платины, палладия и иридия

Метод отделения родия от платины, палладия и иридия основан на том, что родий легко переходит в катионную форму. Считают, что розовые растворы родия содержат анионные формы, а желтые — катионные формы. Мак-Невин и Мак-Кей [127] получали желтый хлорид, добавляя к розовому раствору хлорида родия концентрированный раствор гидроокиси натрия и доводя затем pH раствора с помощью соляной кислоты до 3,5.

В этих условиях платина и иридий остаются в виде анионов, в то время как палладий в щелочной среде вначале частично образует катионы, которые при стоянии раствора еще до подкисления снова переходят в анионы. Рассматривая каждый отдельный случай отделения родия от палладия, платины и иридия, можно заметить, что некоторое количество его теряется. Это происходит, вероятно, вследствие образования небольшого количества розовой анионной формы, которая не удерживается катионитом. Если к кислому раствору гидрата двуокиси родия добавить гидрохинон, то образуются комплексы, которые количественно поглощаются катионитом дауэкс 50X-8 размером 20—50 меш. Предложенный метод отделения родия от платины, палладия и иридия был проверен на растворах, содержащих примерно по 10 мг каждого металла, однако подробного описания разделения и определения палладия, платины и иридия в элюате не приведено.

Методика 44 [127]

Раствор родия, палладия, платины и иридия помещают в стакан на 150 мл и выпаривают с хлоридом натрия; остаток растворяют в соляной кислоте. Добавляют около 100 мл 1%-ного водного раствора гидрохинона до тех пор, пока окраска раствора не перестанет изменяться. Приливают 5 мл 1%-ного раствора EDTA, кипятят и подщелачивают концентрированным раствором гидроокиси натрия. Суспензию охлаждают до комнатной температуры и 3 М соляной кислотой доводят кислотность раствора до pH 2,8. Для окисления иридия до четырехвалентного состояния через раствор в течение 10 мин пропускают газообразный хлор. Раствор пропускают через колонку размером 50 см × 14 мм, заполненную 20 г катионита дауэкс 50X-8 в водородной форме. Для удаления платины, палладия и иридия промывают смолу 50 мл 10%-ной хлорной воды, смывают родий 3 М соляной кислотой и определяют его с помощью тиобарбитуровой кислоты (методика 82):

Приведенный метод отделения родия заслуживает более подробного изучения.

Коуфалик и Швах [199] разработали аналогичный метод отделения родия от платины. Родиево-платиновый сплав растворяют в кислоте, после чего добавляют 20%-ный раствор гидроокиси натрия до образования не исчезающего осадка. Спустя 10 мин подкисляют раствор разбавленной соляной кислотой до pH 3,5. После этого раствор пропускают через колонку, наполненную сильноосновным анионитом ОНЛ, который предварительно выдерживают 24 час в воде и переводят соляной кислотой в Cl-форму. Скорость пропускания 2 мл/мин. Родий элюируют 0,2 М соляной кислотой и определяют с помощью хлорида олова(II). Метод пригоден для обычных массовых определений, хотя в среднем с его помощью можно определить только около 96% родия.

Ионообменное разделение в растворах хлорной кислоты

Определение платины, палладия, родия и иридия в растворах хлорной кислоты представляет собой важную проблему, так как хлорная кислота — один из наилучших реагентов, позволяющих одновременно отделять осмий и рутений от остальных платиновых металлов. Однако до сих пор отсутствуют методы анализа растворов, остающихся после отгонки осмия и рутения. Хотя удаление хлорной кислоты из раствора вполне осуществимо и можно не опасаться взрыва в присутствии азотной кислоты, проблема удаления паров кислоты и последующего определения и разделения металлов не решена.

Один из первых методов, в котором была сделана попытка применить ионный обмен для разделения платины, палладия, родия и иридия, был основан на переводе хлоридов этих металлов в перхлораты для получения всех металлов, кроме платины, в форме катионов. Стивенсон и др. [174] для удаления ионов галогена выпаривают раствор с азотной и хлорной кислотами и отдымливают последнюю до объема 0,2—0,5 мл. Затем раствор разбавляют и пропускают через смолу дауэкс 50, после чего ее промывают, чтобы удалить раствор, содержащий платину. Палладий снимают 0,05—0,5 М соляной кислотой, после чего медленно элюируют родий 2 М соляной кислотой и иридий 4—6 М соляной кислотой. К сожалению, подробные данные не приведены. Однако можно надеяться, что исследования в этом направлении будут продолжены.

Использование метода ионного обмена для отделения платины от палладия, родия, иридия и сопутствующих неблагородных металлов

Блазиус и Вахтель [175] использовали основной ионообменник пермутит ES в ОН-форме для отделения миллиграммовых количеств платины от каждого из платиновых металлов — палладия, родия, иридия — и от железа, меди и никеля. Для количеств металлов порядка 25—50 мг вполне достаточно 6—8 г пермутита ES в ОН-форме.

Для отделения платины от палладия 10—20 мл раствора металлов в виде комплексных хлоридов пропускают через смолу со скоростью 15—20 капель в минуту. Палладий элюируют 250—300 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия, после чего смолу промывают 50 мл дистиллированной воды. Платину элюируют 300 мл 2,5 н. азотной кислоты и снова промывают смолу водой. Платину и палладий определяют гравиметрически с помощью известных методов.

Для отделения иридия от платины Блазиус и Вахтель [175] обрабатывали разбавленный солянокислый раствор оксалатом натрия для восстановления иридия до трехвалентного состояния. Иридий элюировали 250 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия, а платину 2,5 н. азотной кислотой. Затем каждый металл определяли гравиметрически. Для определения иридия автор книги рекомендует 2-меркаптобензотриазол (методика 89). Для иридия перед определением этим реагентом элюат нужно выпарить в присутствии соляной кислоты.

Довольно простое элюирование иридия(III) и отделение его от палладия и платины обсуждали Краус и др. [200]. Авторы пользовались смолой дауэкс 1 с размером зерен 200—230 меш. Оказалось, что иридий(IV) хорошо поглощается в среде 0,1—11,5 М соляной кислоты, в то время как иридий(III) в тех же условиях поглощается незначительно. По некоторым данным, можно ожидать отделения платины и палладия от иридия(III).

Для разделения платины и родия [175] комплексный хлорид родия переводят с помощью смолы в ОН-форме в гидроокись, которую затем элюируют 1 н. раствором гидроокиси натрия и извлекают платину азотной кислотой. Родий можно легко превратить в розовый хлорид и осадить тиобарбитуровой кислотой (методика 82). Отделение родия от иридия неполное.

Блазиус и Вахтель [175] использовали тот же анионит для отделения платины от железа, меди и никеля. Приведены результаты определения цветных металлов. Этот метод пригоден для более широкого применения, и его возможности нужно исследовать.

РАЗДЕЛЕНИЕ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ [201]

Разделение	Применяемые соединения	Среды	Ионообменная смола	Реакция на ионообменнике	Элюент
Rh—Pd	Комплексные хлориды	0,1 н. HCl	Амберлит IRC-50 (Na ⁺); (NH ₄ ⁺)	Pd осаждается в виде гидроокиси в фильтрате	1 н. HCl
			Амберлит IRC-50 (H ⁺) Салицилальдоксим	Pd осаждается в виде органического комплекса в фильтрате	Конц. HCl
	Комплексные гидроксохлориды	0,1 н. NaOH	Амберлит IR-4B (Cl ⁻)	Pd осаждается в виде гидроокиси Rh осаждается в виде гидроокиси	Диметилглюксим + NH ₃ 1 н. CH ₃ COOH
			Амберлит IRC-50 (NH ₄ ⁺)	Pd поглощается в виде комплексного аммина в фильтрате	1 н. HCl
Rh—Ir	Комплексные нитриты	Нейтральная	Пермутит ES (OH ⁻) нормальной влажности	Pd поглощается в виде комплексного нитрита Rh поглощается в виде комплексного нитрита	NH ₃ 1 н. HNO ₃
			Амберлит IR-4B (Cl ⁻)	Rh осаждается в виде гидроокиси Ir поглощается в виде комплексного гидроксохлорида	1 н. CH ₃ COOH 1 н. NaOH
Rh—Pt	Комплексные хлориды	0,1 н. HCl	Пермутит ES (Cl ⁻) нормальной, погл., слабой влажности	Rh поглощается в виде комплексного хлорида Pt поглощается в виде комплексного хлорида	2 н. HCl Na ₂ SO ₃ — 7 н. HCl
Pd—Ir	Комплексные хлориды	0,1 н. HCl	Амберлит IRC-50 (Na ⁺) NH ₄ ⁺	Pd осаждается в виде гидроокиси Ir — в фильтрате	1 н. HCl
			Амберлит IRC-50 (H ⁺) Салицилальдоксим	Pd осаждается в виде органического комплекса Ir — в фильтрате	7 н. HCl
	Комплексные нитриты	Нейтральная	Амберлит IR-4B (Cl ⁻)	Pd поглощается в виде комплексного хлорида Ir поглощается в виде комплексного хлорида	Диметилглюксим + NH ₃ 1 н. NaOH
			Амберлит IRC-50 (NH ₄ ⁺)	Pd поглощается в виде комплексного аммина Ir — в фильтрате	1 н. HCl
Pd—Pt	Комплексные хлориды	0,1 н. HCl	Амберлит IRC-50 (Na ⁺) NH ₄ ⁺	Pd осаждается в виде гидроокиси Pt — в фильтрате	1 н. HCl
			Амберлит IRC-50 (H ⁺) Салицилальдоксим	Pd осаждается в виде органического комплекса Pt — в фильтрате	7 н. HCl
	Комплексные нитриты	Нейтральная	Пермутит ES (OH ⁻) нормальной влажности	Pd поглощается в виде комплексного нитрита Ir поглощается в виде комплексного нитрита	NH ₃ 1 н. HNO ₃
			Амберлит IRC-50 (Cl ⁻)	Pd осаждается в виде гидроокиси Pt — в фильтрате	1 н. HCl
Ir—Pt	Комплексные нитриты	Нейтральная	Пермутит ES (Cl ⁻) нормальной, погл., слабой влажности	Pd поглощается в виде комплексного аммина Pt — в фильтрате	1 н. HCl
			Амберлит IR-50 (NH ₄ ⁺)	Pd поглощается в виде комплексного хлорида Pt — в фильтрате	FeSO ₄ — 7 н. HCl Na ₂ SO ₃ — 7 н. HCl

Позже Блазиус и Рексин [201] в результате дальнейших исследований разработали быстрые методы отделения некоторых металлов — палладия, родия, и иридия. Нужно отметить, что ни в одном описании метода разделения не приведены результаты определения. Концентрация каждого из платиновых металлов составляла 2—4 мг на 1 мл раствора. По существу такие методы основаны на поглощении не только за счет электростатического обмена, но также на поглощении осадка в момент образования и переведении его на ионообменнике из анионной и нейтральной формы в катионную.

В некоторых методах разделения, например при отделении палладия от родия и иридия или платины, амберлит IRC-50 в Н-форме предварительно обрабатывали салицилальдоксимом, после чего образовавшийся комплекс палладия элюировали 7 М соляной кислотой. Раствор родия и иридия или платины после пропускания через смолу содержал следы палладия. Авторы статьи применяли следующие ионообменные смолы:

1. Амберлит IR-4В — слабоосновной анионит, обеспечивающий наилучшее поглощение анионов.

2. Пермутит ES и дауэкс I — два сильноосновных анионита. У этих двух ионообменников поглощение анионов только частично зависит от заряда аниона. На поглощение также оказывает большое влияние величина частиц смолы.

3. Амберлит IRC-50 — слабокислый катионит, который в Н-или NH_4 -форме поглощает палладий и способствует старению гидроокиси родия, что приводит к его потере. Если предварительно перевести платину, палладий, родий и иридий в нейтральные комплексные аммины или амминонитриты, амберлит в NH_4 -форме поглощает из растворов только палладий. Кроме того, эта смола, обработанная предварительно салицилальдоксимом, может селективно поглощать палладий.

4. Пермутит RS — катионит, который подобно амберлиту IRC-50 может поглощать палладий и родий в виде гидратированных окислов.

В табл. 16 приведены возможности аналитического применения различных ионообменников.

Значительное число приведенных методов требует дальнейшего исследования. Некоторые методы ионообменного разделения систем из двух платиновых металлов имеют немного преимуществ по сравнению с методами осаждения. Некоторые из предложенных методов не обеспечивают полного разделения, как, например, отделение платины от родия или иридия с помощью пермутита ES.

Отделение родия от иридия

Методика 45 [201]

Ионообменные колонки. Применяют противоточные колонки длиной 10—15 см, имеющие диаметр 1—2 см, с пористой пластинкой.

Основной раствор комплексных хлоридов должен быть 0,1 М по соляной кислоте.

Комплексные нитриты получают нагреванием основного раствора с 25%-ным раствором нитрита натрия из расчета 2 мл на 10—20 мг соответствующего металла. Для получения комплексных гидроксохлоридов к солянокислому раствору добавляют 1 н. раствор гидроокиси натрия до тех пор, пока его концентрация не станет равной 0,1 н. Методы количественного определения, использовавшиеся авторами, непригодны, и автор книги рекомендует применять методы, которые описаны в гл. 3.

Для отделения родия от палладия или иридия рекомендуют амберлит IR-4В в Cl-форме. Раствор готовят так же, как и комплексные гидроксохлориды, в 0,1 н. гидроокиси натрия.

Ход анализа. Пропускают 15—20 мл раствора гидроокиси натрия, содержащего два металла, через колонку, наполненную амберлитом IR-4В в Cl-форме. Затем элюируют родий 100 мл 1 н. уксусной кислоты. Если в разделяемой паре второй металл иридий, то его элюируют 100 мл 1 н. раствора гидроокиси натрия.

Примечание. Иридий содержит следы родия.

Отделение палладия от родия, иридия или платины можно осуществить путем переведения их из комплексных хлоридов в комплексные нитриты, как описано выше. Амберлит IRC-50 в NH_4 -форме применяется для селективного поглощения палладия, который затем элюируют 100 мл 1 М соляной кислоты.

Второй метод отделения палладия от родия и иридия (но не от платины) основан на поглощении палладия пермутитом ES в OH-форме из нейтрального раствора в виде нитритокомплексов. Со смолы палладий элюируют раствором аммиака, а родий или иридий — азотной кислотой.

Такое же разделение можно осуществить, применяя водородную форму катионита IRC-50, если его предварительно обработать раствором салицилальдоксима в этаноле. При этом поглощается только палладий, который элюируют 7 М соляной кислотой, и некоторое его количество теряется.

Блазиус и Рексин [201] предложили метод разделения палладия, иридия и платины с помощью амберлита IRC-50 (в Н-или NH_4 -форме) или слегка влажного пермутита ES в Cl-форме. Палладий поглощают на катионите и элюируют 1 М соляной кислотой. Раствор родия и иридия, прошедший через катионит, пропускают через анионит — пермутит ES. Иридий элюируют с последнего раствором сульфата железа(II) в 7 М соляной кислоте, а платину — раствором сульфата натрия в 7 М соляной кислоте.

Указанные иониты также применяют для разделения родия, палладия и платины.

Для разделения родия, иридия и палладия авторы применяли аннионит — амберлит IR-4B в Cl-форме. Комплексные хлориды платиновых металлов переводили в комплексные гидроксохлориды действием 0,1 н. раствора гидроокиси натрия. Первым элюировали родий 1 н. уксусной кислотой, затем иридий 1 н. гидроокисью натрия и, наконец, палладий аммиачным раствором диметилглиоксима.

Ни один из методов, предложенных Блазиусом с сотрудниками, нельзя рекомендовать без оговорок. Несмотря на отсутствие данных, подтверждающих эти методы, некоторые из них могут найти применение, правда с некоторыми изменениями, внесенными в методику приготовления «питающих» растворов или растворов для элюирования.

Применение методов катионного обмена для отделения платиновых металлов от неблагородных металлов

Пшеницын и сотр. [202] применили катионит КУ-1 в H- или Na-форме для отделения миллиграммовых количеств хлоридов железа, меди, никеля и свинца от комплексных хлоридов платиновых металлов. Авторы особенно рекомендовали этот метод для отделения родия и иридия от неблагородных металлов. Золото, платину и палладий осаждают каломелью, рутений отделяют отгонкой с броматом натрия, и, наконец, родий и иридий отделяют от меди, железа, никеля и свинца, пропуская через катионит КУ-1. Предложено также несколько методов для отделения и определения родия и иридия. Статья содержит много полезных сведений; один из методов, разработанный для определения платиновых металлов в бедных шламах*, приведен ниже.

Аналитическая методика представляет своеобразное сочетание эффективных новых методов с малоэффективными, устаревшими методами. Платиновые, так же как и неблагородные, металлы содержались в миллиграммовых количествах, и точность их определения недостаточно высока. Авторы отметили, что в свежеприготовленных растворах родия преобладают анионные комплексы, которые при продолжительном стоянии переходят в катионные и поглощаются катионитом; они также указали на трудность поглощения никеля катионитом. Для прове-

* Автор, цитируя работу советских авторов, неправильно перевел термин «бедный шлам» как «хвосты». В цитируемой статье речь идет именно о «бедных шламах», получаемых электролизом. — Прим. перев.

дения реакции обмена на катионите раствор предварительно выпаривают с соляной кислотой в присутствии хлорида натрия при pH 1—2. Ниже приведена методика совместного определения платины, палладия и родия в бедных шламах.

Методика 46 [202]

Навеску шлама 1—2 г помещают в стакан на 400 мл, обрабатывают 50—70 мл соляной кислоты (1:1) и нагревают до слабого кипения. Полученный раствор декантируют через беззольный фильтр. Раствор сохраняют. Фильтр озоляют при возможно более низкой температуре, остаток обрабатывают новой порцией соляной кислоты (1:1). Раствор снова декантируют через фильтр и объединяют с первой порцией. Операцию повторяют 4 раза.

К объединенному раствору добавляют цинк (см. методику 103) и сохраняют осадок (А) для объединения с нерастворимым остатком (В), полученным после обработки царской водкой. К нерастворимому остатку добавляют 10 мл царской водки (3:1), нагревают на паровой бане, фильтруют через маленький беззольный фильтр и промывают горячим 0,1 М раствором соляной кислоты. Раствор в царской водке (М) сохраняют. Фильтр озоляют и прокалывают осадок. Помещают осадок в золотой тигель и обрабатывают фтористоводородной кислотой для удаления двуокиси кремния. Осадок смывают горячей водой на фильтр и объединяют этот осадок (В) с осадком, выделенным цинком из солянокислой вытяжки (А). Осадок сушат, озоляют и перетирают в агатовой ступке с 5-кратным по весу избытком перекиси бария. Помещают осадок в корундовый тигель и выдерживают 2 час при температуре 750—800°. Охлаждают и растворяют спек в разбавленной (1:1) соляной кислоте. Если необходимо, спекание повторяют.

Раствор объединяют с раствором в царской водке (М) и упаривают с концентрированной соляной кислотой для коагуляции кремневой кислоты. Выпаривание с соляной кислотой повторяют для удаления окислов азота. Раствор отфильтровывают от кремневой кислоты, фильтр промывают, к раствору добавляют соляную кислоту так, чтобы ее концентрация составляла 5% по объему. Проводят осаждение, пропуская сероводород через кипящий раствор в течение 30—40 мин. Осадок сульфидов отфильтровывают, промывают 0,1 М соляной кислотой и растворяют в минимальном количестве царской водки. Раствор выпаривают на паровой бане в присутствии 1 г хлорида натрия. Остаток смачивают 0,85 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл. Величину pH раствора проверяют с помощью метилового фиолетового; она должна находиться между 1 и 2. Раствор пропускают со скоростью 4—5 мл/мин через катионит КУ-1 в H- или Na-форме с размером зерен 0,5—1 меш, который помещают в колонку длиной 35 см и диаметром 1 см.

Колонку промывают и выделяют из элюата платину, палладий и родий в виде сульфидов; суммарное количество металлов взвешивают после восстановления водородом.

Примечание. Описаны два варианта этого метода. В одном из них раствор после колонки обрабатывают хлоридом ртути(II) для совместного осаждения платины и палладия, после чего из фильтрата выделяют родий в виде сульфида.

В другом варианте, предложенном для бедного шлама, навеску обрабатывают для удаления окиси кремния так, как указано выше, добавляют серную кислоту и сульфат натрия и выпаривают до паров серной кислоты. Осаждают тиомочевинной платину, палладий, родий и медь в виде сульфидов

(см. методику 91). Осадок растворяют в царской водке и после определенной подготовки пропускают через катионит для удаления меди. Затем определяют три платиновых металла, как указано в первом варианте.

Отделение платиновых металлов от избытка неблагородных металлов с помощью катионита

Анисимов и др. [203] предложили применять катионит КУ-2 для отделения меди, железа, никеля, свинца и цинка от платиновых металлов. Анализируемый материал обрабатывают царской водкой и затем выпаривают с соляной кислотой. Добавляют хлорид натрия и пропускают раствор со скоростью 50—60 капель в минуту через колонку высотой 20 см и диаметром 15 мм, содержащую 2 г катионита.

Брукс и Аренс [204] подробно обсуждают детали ионообменных операций, обеспечивающих концентрирование благородных металлов для их спектрального определения. Породы, содержащие следы платиновых металлов, вначале обрабатывают минеральными кислотами, затем полученный раствор пропускают через колонку с катионитом. Смола сжигают и анализируют спектральным методом. Количественные данные в работе не приведены, однако она представляет интерес, так как в ней сделана попытка определять платиновые металлы, не прибегая к пробирным методам.

В ряде работ показано, что с помощью катионита дауэкс 50X-8 (Н-форма) можно отделять большие количества неблагородных металлов (меди, железа, никеля) от платины, палладия, родия, иридия и рутения, находящихся в растворе в виде комплексных хлоридов. Этот метод, в частности, был применен в новом методе коллектирования платиновых металлов при помощи пробирной плавки с неблагородными металлами. Подробно эта плавка описана в методике 60. Навеска сплава весом до 35 г, содержащая неблагородные металлы, разлагается кислотами, и в растворе, полученном после пропускания через колонку, можно обнаружить с большой точностью микрограммовые количества платиновых металлов. Присутствие в корольке осмия не создает трудностей, так как для разложения пользуются вначале соляной, а затем азотной кислотой; при этом осмий удаляют в виде четырехоксида. Принято считать, что поглощение ионообменниками рутения или осмия не полное. Это относят за счет того, что соли этих металлов легко восстанавливаются и гидролизуются. Кажется маловероятным, что гидролиз служит основной помехой для ионообменного разделения. Количественное осаждение гидратированных оксидов рутения и осмия происходит при pH 4. Некоторые данные указы-

вают, что раствор хлоридов рутения, имеющий pH 1,5 частично задерживается катионитом дауэкс 50. На основании многочисленных опытов показано, что в этих условиях удастся определить более 95—98% рутения. Недавно с помощью этого же ионообменника и применения свежеприготовленных растворов при pH около 1 удалось количественно отделить рутений и осмий от неблагородных металлов. Вероятно, рутений полностью проходит через катионит, если его раствор предварительно выпарить в присутствии соляной кислоты и хлорида натрия. Это мнение совпадает с мнениями и результатами других авторов [202]. Тот факт, что из раствора сплава рутения с железом, никелем и медью на катионите не задерживается ощутимых количеств рутения, можно, вероятно, отнести за счет присутствия в растворе большого количества хлоридов неблагородных металлов. Все эти данные можно объяснить уменьшением способности рутения к гидролизу.

Из сообщений, которые, однако, нельзя отнести к систематическим исследованиям, можно заключить, что для поглощения рутения из смесей используют как катионообменные, так и анионообменные колонки. Раствор, полученный после обработки золы Бикини, собранной на борту корабля, пропускали через катионит дауэкс 50 [205]. Анионит дауэкс 1 также использовали для отделения рутения от теллура, цезия и редкоземельных элементов [206].

Приведенная ниже методика отделения пяти платиновых металлов от неблагородных металлов объединяет ряд следующих методов: методику Кобурна и др. [207] для отделения железа, меди и никеля; Маркса и Бимиша [208] для отделения родия и иридия от неблагородных металлов; Пламмера и Бимиша [107] для отделения платины и палладия; Захарнасена [209] для отделения рутения.

Если в растворе наряду с платиной, палладием, родием, иридием, рутением и большими количествами железа присутствует золото, то его полное отделение катионитом представляет некоторые трудности. Катионит дауэкс 50 количественно пропускает золото, если оно находится в виде чистого хлорида; в присутствии железа около 1% золота задерживается. Это связано с восстановлением до металла в присутствии железа(II), если оно участвует в сложной системе равновесий, установившихся в растворе. Причина небольших потерь золота пока не ясна.

Можно ожидать, что методика, приведенная ниже, позволит успешно применить катионный обмен в различных аналитических операциях, таких, как выделение благородных металлов из руд, концентратов, железных метеоритов, минералов и других материалов, содержащих малые или большие количества

благородных металлов в смеси с неблагородными металлами. Поведение осмия еще не ясно, но, очевидно, осмий можно количественно отделить, так же как и остальные благородные металлы. Немногие данные подтверждают общее мнение, что осмий очень быстро восстанавливается при прохождении через ионообменник. При проведении ионного обмена надо избегать тех солей осмия, в которых он находится в высших степенях окисления, так как соли низших степеней окисления осмия более устойчивы к восстановлению по сравнению с солями рутения.

Методика 47 [209]

Сплав благородного металла с железом, медью и никелем весом не более 35 г помещают в стакан на 600 мл. Добавляют 200 мл концентрированной соляной кислоты, накрывают часовым стеклом и ставят на паровую баню так, чтобы стакан не соприкасался с паром и реакция не шла слишком бурно. Оставляют стоять в течение ночи, после чего на 24 час помещают непосредственно на паровую баню. Осторожно добавляют 5 мл концентрированной азотной кислоты, если нужно — по каплям, чтобы избежать разбрызгивания. После замедления реакции добавляют еще 5 мл азотной кислоты. Как только бурная реакция закончится, на край стакана вешают стеклянные крючки, кладут на них стекло и выпаривают раствор досуха на паровой бане. Остаток охлаждают, добавляют 8 мл концентрированной соляной кислоты и затем для полного растворения небольшими порциями приливают воду — по 10 мл за один прием. Доводят объем раствора до 250 мл, отфильтровывают в склянку емкостью 2 л и разбавляют до объема 1,5 л; при этом pH раствора должен быть 1,2—1,5. Этот раствор пропускают через колонку, заполненную катионитом дауэкс 50X, размер зерен которого равен 20—50 меш. Высота столба раствора, полученного после растворения 25 г корольки, должна доходить до отметки 70 см в колонке диаметром 4 см, заполненной ионообменником, вес которого во влажном состоянии составляет около 700 г. Скорость прохождения раствора 1,5 л/час. Ионообменник промывают водой, раствор, прошедший через колонку, и промывные воды собирают в стакан емкостью 4 л, подкисляют раствор соляной кислотой до pH 1,5 и выпаривают на паровой бане примерно до 50 мл. Раствор переносят в стакан на 150 мл и выпаривают досуха на паровой бане в присутствии 3—4 мл 2%-ного раствора хлорида натрия. Сухие соли растворяют в 30 мл воды, подкисляют соляной кислотой до pH 1,5 и пропускают раствор через маленькую колонку высотой 4 см и диаметром 10 мм, заполненную смолой дауэкс 50X. Колонку промывают водой, подкисленной до pH 1,5. Пропущенный раствор и промывные воды собирают в стакан соответствующего объема и выпаривают досуха в присутствии нескольких граммов хлорида натрия. Затем разлагают органические соединения, выпаривая раствор досуха после прибавления концентрированной азотной кислоты и 30%-ной перекиси водорода. Обработку повторяют 3 раза. Добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и выпаривают досуха. Эту операцию также повторяют 3 раза, после чего разбавляют раствор до нужного объема. Палладий, платину, родий и иридий можно определять различными методами. В отсутствие рутения микрограммовые количества можно определять хроматографически по методике 50. Для миллиграммовых количеств можно рекомендовать методику 51. Вообще каждый может выбрать то сочетание методов, которое наиболее подходит для данного частного случая анализа.

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ

Хроматографическое разделение золота, платины, палладия и серебра

Методика 48 [183]

В капле раствора, содержащего благородные металлы, должно находиться примерно 0,1 мг каждого из металлов.

Навеску сплава помещают в мерную колбу на 10 мл. Добавляют несколько миллилитров царской водки, после растворения добавляют равный объем воды и доводят раствор до нужного объема. Раствор отмеривают пипеткой и переносят в небольшой фарфоровый тигель; с помощью лампы осторожно выпаривают примерно до 1 капли.

Из хроматографической бумаги ватман № 1 размером 28 см × 26 см изготавливают цилиндр. Каплю раствора наносят на бумагу на расстоянии 2,5 см от основания цилиндра, причем линию старта предварительно помещают карандашом. Тигель промывают водой с помощью градуированного капилляра, соединенного с маленькой грушей. Если работать аккуратно, то для промывания требуется несколько капель воды. Каплю, нанесенную на бумагу, можно осторожно высушить лампой перед тем, как нанести следующую. В камеру объемом около 23 л помещают стеклянную лодочку, наполненную *n*-бутанолом, насыщенным 1 М соляной кислотой. Этот же раствор наливают прямо на дно камеры для того, чтобы создать атмосферу, насыщенную парами *n*-бутанола и соляной кислоты. Бумажный цилиндр помещают в стеклянную лодочку, избегая прямого контакта линии старта с раствором бутанола, и оставляют на 20—24 час (примечания 1 и 2).

После этого бумажный цилиндр последовательно подвергают действию аммиака и сероводорода для проявления зон (примечание 3).

Чтобы определить каждый из металлов, вырезают соответствующую зону, помещают каждую зону в стакан на 50 мл и оставляют на ночь при 400°. Для растворения золы добавляют несколько капель царской водки, затем раствор для удаления азотной кислоты выпаривают в присутствии соляной кислоты и определяют одним из спектрофотометрических методов. При определении серебра после растворения золы азотной кислотой последующая обработка раствора зависит от выбранного метода определения.

Примечания. 1. При развитии хроматограммы может наблюдаться два фронта, один из которых принадлежит дегидратированному бутанолу, второй — водной фазе и находится примерно на 5 см ниже первого. Фронт водной фазы темного цвета, при высушивании не обесцвечивается и может быть использован для расчета величины R_f . Соединения, экстрагированные из верхнего бутанольного слоя, имеют значение R_f более единицы.

2. Серебро собирается на линии старта ($R_f=0$). Медь движется медленно ($R_f=0,1$). Величина R_f для палладия равна 0,6, для платины 0,72—0,80 и для золота 1,05—1,13.

3. После проявления серебро и медь образуют черные зоны, которые примерно через час исчезают. Зоны золота и платины имеют желто-коричневую окраску, палладия — оранжево-коричневую. Очень небольшие количества золота восстанавливаются; оно выделяется в виде следов пурпурного коллоидного золота. Эти малые количества обычно определить нельзя. Платина, платины, палладия и золота со временем темнеют и могут сохраняться в качестве документального подтверждения результатов анализа.

Разделение родия, иридия, палладия и платины методами хроматографии

Наиболее совершенные хроматографические методы, предложенные для родия, иридия, палладия и платины, разработаны Кембером, Уэльсом и сотр. [190]. Эти методы, по-видимому, будут все шире применяться для определения микрограммовых количеств благородных металлов и в тех случаях, когда присутствуют следы неблагородных металлов. Однако, несмотря на широкие возможности этих методов, их применение ограничивается рядом факторов. Так, в частности, большое значение имеет соотношение металлов, а также методы их растворения.

Вопросы, касающиеся ограничений, налагаемых методами разделения, обсуждались Кембером и Уэльсом. Они приводят следующие данные.

Платина. Качественные исследования показывают, что, если растворителем служит гексон (см. ниже) и количество платины превышает 1,5 мг, зона платины на хроматограмме проявится в виде сильно размытой полосы. При использовании в качестве растворителя *n*-бутанола можно определить меньшее количество платины вследствие четкости зон палладия и платины. Используя гексон, можно при нанесении на линию старта 1,4 мг платины определить в ней родий и палладий при содержании каждого из них 0,1%.

Палладий. При использовании гексона ширина зоны палладия увеличивается, если количество палладия превышает 200 мкг, но в отличие от других металлов границы зоны палладия очень четкие. При нанесении на линию старта 3 мг палладия можно с успехом анализировать смеси, содержащие до 0,1% платины и родия. При использовании *n*-бутанола в качестве растворителя для палладия остаются те же ограничения, что и для платины.

Родий. Во всех растворителях ширина зоны родия увеличивается с увеличением содержания элемента, причем зона смещается в сторону зоны палладия. Для гексона верхний предел составляет 3 мг, для *n*-бутанола 5 мг. Можно успешно анализировать смеси, содержащие родий, а также около 0,1% платины, палладия и иридия.

Иридий. Для иридия верхний предел ниже в обоих растворителях. Для *n*-бутанола он составляет 0,5 мг; при большем содержании иридия его зона размыта.

Неблагородные металлы. Анализ проводили в присутствии больших количеств неблагородных металлов, которые в том или ином растворителе могут быть сравнительно малоподвижны. Опытным путем найдено, что содержание некоторых небла-

городных металлов до 5 мг не вызывает изменения величины R_f зоны палладия. Натрий незначительно растворим в применяемых растворителях, и его принято считать малоподвижным металлом.

Искажение зон платиновых металлов наблюдается в присутствии больших количеств неблагородных металлов, величины R_f которых близки к величине R_f платиновых металлов. Эту помеху можно устранить, подобрав подходящий растворитель.

Проведению анализа мешают также и такие металлы, которые двигаются с фронтом растворителя и вблизи него. При увеличении количеств этих металлов их зоны занимают все пространство между влажным и сухим фронтом растворителя, значительно увеличивая эту область по сравнению с нормальным размером. Это сокращает пространство, предназначенное для платиновых металлов, поэтому на одной хроматограмме допустимо присутствие не более 5 мг неблагородных металлов.

Методика, описанная ниже, предполагает отсутствие осмия и рутения. Хроматограммы получаются неудовлетворительными, когда в качестве растворителя применяют гексон и определяют иридий в присутствии более 20 мкг рутения; однако в *n*-бутаноле иридий и рутений разделяются. При отделении родия в гексоне и в *n*-бутаноле допустимо присутствие не более 2 мкг рутения. Осмий мешает определению платины вследствие близости зон и при последующем определении. Здесь нужно отметить, что этим помехам не придают значения, считая, что осмий и рутений можно удалить в виде летучих четырехокисей. Однако проводить эту операцию в растворах хлоридов, в которых обычно проводят эту операцию в растворах хлоридов, в которых обычно проводят хроматографическое разделение платиновых металлов, не рекомендуют. Окись рутения (VIII) обычно отгоняют из раствора серной или хлорной кислоты, а хроматографическое разделение в этих растворах не описано. Правда, недавно было показано, что из солянокислой среды возможна отгонка по крайней мере микрограммовых количеств осмия и рутения.

Методика 49 [190]

Растворители. Для работы можно выбрать один из приведенных ниже растворителей.

1. 60 ч. (по объему) изобутилметилкетона (гексона), 10 ч. *n*-пентанола и 30 ч. соляной кислоты уд. веса 1,18. При развитии хроматограмм в этом растворителе можно хорошо различить зоны родия, палладия, платины и золота в порядке уменьшения величины R_f . При незначительном содержании иридия восстанавливается до трехвалентного состояния и дает зону, очень близкую к зоне родия. Такой растворитель можно рекомендовать только для отделения одного из металлов — либо родия, либо иридия — от остальных платиновых металлов.

2. *n*-Бутанол, содержащий перекись водорода, насыщают 3 М соляной кислотой. Этот растворитель применяют для отделения родия от иридия, после того как они отделены от остальных платиновых металлов гексоном. Перекись водорода позволяет отделить иридий от родия, так как селективно окисляет его до более подвижного иридия(IV).

3. *n*-Бутанол, насыщенный 3 М соляной кислотой. Этот растворитель пригоден для отделения неблагородных металлов, так как последние в нем сравнительно малоподвижны.

Хроматографическая бумага. Ватман № 1 длиной 45 см, шириной 3 см. Бумага № 4 позволяет работать быстрее, № 20 — медленнее, № 3ММ и № 15 — более плотные бумаги, но преимуществ не имеют.

Аппаратура. Стеклообразные камеры высотой 50 см, внутренним диаметром 7,5 см. Камера снабжена крышкой, к которой подвешивают на расстоянии 30 см лодочку для растворителя и опускают в нее две бумажные полосы. Обычно используют нисходящую хроматографию, хотя восходящая ничем не хуже.

Ход анализа. К исследуемому раствору хлоридов в 1—5 М соляной кислоте, свободному от калия, аммония и цианидов, добавляют 1%-ный по объему раствор хлората натрия и разбавляют до нужного объема (примечание 1). Аликвотные части раствора объемом 0,05 мл наносят аккуратно на полоску бумаги нужной плотности с помощью градуированного капилляра на линию старта, расположенную на расстоянии 7 см от конца (примечание 2). Полосы бумаги сушат в течение 1 час на воздухе или 30 мин в вакуум-эксикаторе, причем сушка в эксикаторе обязательна при повышенной влажности атмосферы, а также в случае присутствия в смеси большого количества солей, расплывающихся на воздухе.

Скручивают каждую полосу на 4 см с той стороны, где нанесен раствор, помещают в камеру, содержащую соответствующий растворитель, и дают развиться хроматограмме по нисходящему способу. Камеру оставляют на ночь (14—18 час) при температуре в пределах 22—26° (примечание 3). Полосы вынимают из камеры и осторожно сушат, подвесив, чтобы избежать загрязнений (примечание 4). Одну полосу опрыскивают раствором хлорида олова(II) [11,25 г соли (ч. д. а.) в 100 мл 3,5 М соляной кислоты]. Осторожно нагревают для проявления зон платиновых металлов, причем родий дает желто-оранжевую зону, палладий — коричневую, платина и золото — желтые. Другую хроматограмму кладут на стекло и делят на части, отступив на 1 см от проявленной зоны и используя для сравнения контрольную хроматограмму. Полосу можно разделить, поместив на нее поперек маленький кусок стекла и подняв свободный конец двумя щипцами; при этом она разрывается точно по линии. Каждую часть полосы помещают в небольшой стакан на 10 мл и проводят определение так, как указано ниже.

Примечания. 1. Хлораты служат для окисления платины(II) до платины(IV). Это позволяет избежать образования двойных зон.

2. Число хроматограмм зависит от того, что определяют, т. е. определяют ли оба металла — родий и иридий. Обычно для контроля пользуются двумя хроматограммами.

3. Слишком низкая температура способствует размыванию и раздваиванию зоны платины. Высокая температура преимуществ не дает. При использовании хроматографической бумаги № 4 время экспозиции следует уменьшить до 6—7 час. Это приводит к незначительному расширению зон и не рекомендуется, если количество какого-либо компонента смеси доходит до верхнего предела.

4. При использовании гексона полосы бумаги, очень хрупкие на этой стадии, становятся еще более хрупкими при испарении растворителя.

Удаление металлов с бумаги

Для удаления металлов с каждой части полосы бумаги используют экстракционный аппарат, описанный в ч. 2, гл. 7 (рис. 12). Одна и та же методика используется для всех металлов; изменяются только последовательность применения и тип растворителей, что описано в следующем разделе. Объем мерной колбы *A* должен быть выбран таким, чтобы получить концентрацию, позволяющую легко выполнить последующее колориметрическое определение; причем обычно пользуются колорамиетрическое определение иридия экстракт собирают на 5 или 10 мл. Для определения иридия экстракт собирают в узкую пробирку с носиком (из трубки длиной 7,5 см и диаметром 2,5 см).

Первый экстрагент вводят в стакан, где находится бумага, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на паровой бане в течение 10 мин. Измельчают бумагу до грубой пульпы стеклянной палочкой, которую оставляют в стакане, нагревают, не допуская измельчения пульпы до такой степени, что ее трудно отфильтровывать. Пульпе дают осесть и фильтруют смесь с помощью вакуума через воронку прямо в мерную колбу *A*. Затем пульпу переносят в воронку, собрав ее в комок стеклянной палочкой. Отключают вакуум *D* и приливают в воронку из стакана следующий экстрагент. Выдерживают в нем 1 мин и фильтруют в колбу. Эту операцию повторяют со следующими экстрагентами. Раствор в колбе доводят до нужного объема водой и измеряют оптическую плотность раствора на спектрофотометре. При определении иридия пробирку освобождают и смывают фильтрат минимальным количеством воды в сосуд для титрования.

Экстрагенты. Объемы приведены для колбы на 5 мл; для больших колб объем экстрагента пропорционально увеличивают.

Родий (верхняя зона на хроматограмме):

1) 1 мл раствора хлорида олова(II) + 1 мл 5 М соляной кислоты, нагревание 30 мин;

2) 1 мл 5 М соляной кислоты;

3) 1 мл воды.

Палладий (центральная зона на хроматограмме) с применением тiogликолевой кислоты:

1) 1 мл 1 М соляной кислоты + 1 мл воды;

2) 1 мл раствора тiogликолевой кислоты;

3) 1 мл воды.

Палладий (центральная зона на хроматограмме) с использованием *n*-нитрозодиметиланилина:

1) 1 мл раствора ацетата натрия + 1 мл воды;

2) 0,1 мл *n*-нитрозодиметиланилина + 0,9 мл воды;

3) 1 мл воды.

Платина (нижняя часть зоны на хроматограмме):

1) 1 мл 5 М соляной кислоты + 1 мл воды;

2) 1 мл раствора хлорида олова(II);

3) 1 мл воды.

Иридий (верхняя или нижняя часть на хроматограмме в зависимости от экстрагента):

1) к бумаге добавляют 0,2 мл жидкого брома и оставляют в нем на 5 мин в закрытом стакане, после чего добавляют 1,8 мл воды;

2) и 3) 1 мл 1 М соляной кислоты.

перекисью водорода. Переводят в хлориды и определяют палладий с *n*-нитроводиметиланилином (методика 168).

Для определения платины водную фазу, полученную после отделения палладия, помещают в стакан на 50 мл и покрывают стеклом. Делительную воронку промывают водой, которую добавляют к раствору платины. Раствор выпаривают досуха на паровой бане и обрабатывают так же, как описано для хлороформного экстракта палладия, включая и разложение органических соединений. Платину определяют при помощи хлорида олова(II) (методика 179).

Разделение и определение родия и иридия. После отделения части хроматограммы, содержащей платину и палладий, оставшуюся ее часть, содержащую родий и иридий, осторожно складывают на листе глянцевой бумаги соответствующего размера, чтобы избежать потерь. Сложенную часть хроматограммы помещают в пористый фильтрующий фарфоровый тигель А2, который помещают в фарфоровый тигель большего размера и ставят его в печь при 400—450°, как описано выше. Фильтрующий тигель с золой помещают в трубку из стекла викор и нагревают 30—45 мин при температуре около 600° в токе водорода. Вынимают тигель, добавляют 10 мг хлорида натрия, снова помещают в трубку и выдерживают при 650—700° в токе хлора в течение 4 час.

Поднимают трубку так, чтобы тигель мог соскользнуть в стакан на 250 мл. Промывают стенки трубки 1 М соляной кислотой в тот же стакан. Выпаривают на паровой бане до 20 мл, тигель вынимают и тщательно обмывают 1 М соляной кислотой. Раствор фильтруют через промытый тигель и промывают его 75 мл воды. Фильтрат упаривают на паровой бане до малого объема, переносят в стакан на 30 мл и упаривают досуха. Добавляют несколько капель 47—49%-ной дважды перегнанной бромистоводородной кислоты и экстрагируют изоамиловым спиртом, как описано в методике 14.

Хроматографическое разделение макроколичеств родия, иридия, палладия и платины

Этот метод позволяет количественно отделить каждый из четырех металлов при содержании их порядка 75 мг. В качестве растворителя используют смеси кислота—гексон и кислота—окислитель—гексон. Колонки заполняют порошком целлюлозы, количество которой зависит от количества отделяемого металла. Применяют как окисляющую, так и восстанавливающую среды; в присутствии окислителя платина и иридий передвигаются вместе. Для их разделения требуется вторая колонка и восстановительная среда. В качестве восстановителя применяют хлорид олова(II), что позволяет собирать иридий в первой фракции; платину затем элюируют кислым растворителем. Палладий собирается во второй фракции. Родий малоподвижен в кислом и восстанавливающем растворителях, но легко вымывается водой. Такой метод разделения четырех платиновых металлов по скорости и точности не уступает лучшим химическим методам разделения.

Авторы описанного ниже метода предлагают предварительно отделять малые количества таких благородных металлов, как

медь, никель, олово и т. д., при помощи нитрита (методика 29 или 30). В присутствии большого количества сопутствующих неблагородных металлов автор книги рекомендует предварительно провести катионообменное разделение при pH 1,3—1,5 (методика 37).

Методика 51 [191]

Оборудование

Целлюлоза. Порошок чистой беззольной целлюлозы марки «ватман».

Колонки. Хроматографическая колонка имеет внутренний диаметр $1,8 \pm 0,1$ см. Для разделения двухкомпонентных систем наиболее удобны колонки длиной 15 см. Для разделения трех- и четырехкомпонентных систем употребляют 30-сантиметровые колонки. Колонки обрабатывают кислым растворителем из расчета 5 мл на каждый сантиметр высоты. Если требуется окислительная среда, то для обработки целлюлозы минимальное количество окисляющего растворителя составляет 50 мл.

Стеклянные колонки можно расширить сверху в виде воронки. Нижний конец колонки оттянут и соединен с короткой трубкой из поливинилхлорида, снабженной краном. Внутреннюю поверхность колонки обрабатывают дихлордиметилсилианом, чтобы придать ей водоотталкивающие свойства [210].

Растворители. Кислый растворитель: гексон, содержащий 3% по объему концентрированной соляной кислоты. Окисляющий растворитель (генерирующий растворитель): 100 мл гексона, содержащего 4% по объему концентрированной соляной кислоты, добавляют к смеси 4 г хлората натрия и 12 г порошка целлюлозы, которая поглощает воду, образующуюся в результате реакции; затем раствор декантируют с целлюлозы и смешивают с равным объемом гексона, содержащего 4% по объему концентрированной соляной кислоты.

Ход анализа. В стакан на 400 мл помещают раствор хлоридов четырех металлов (лучше, если металлы находятся в высшей степени окисления). Добавляют хлорид цинка в количестве, равном примерно суммарному весу платины и иридия. Если в растворе присутствует азотная кислота, то его выпаривают досуха на паровой бане, добавляют несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают. Операцию повторяют 3 раза, после чего добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты. В случае отсутствия азотной кислоты в растворе его выпаривают досуха на паровой бане с хлоридом цинка, а затем добавляют около 5 мл концентрированной соляной кислоты.

В любом из этих случаев раствор насыщают хлором.

Снова выпаривают, избегая перегрева осадка, и при возможности низкой температуре удаляют избыток кислоты и конденсата со стенок стакана. Остаток растворяют в 1,0 мл концентрированной соляной кислоты, насыщенной хлором, добавляют сначала 10 мл окисляющего растворителя и затем 10 мл гексона. После взятия порции окисляющего растворителя к оставшемуся приливают равный объем гексона, содержащего 4% по объему концентрированной соляной кислоты, и перемешивают смесь (примечания 1, 2 и 3).

Исследуемый раствор спускают до верхней части целлюлозной колонки, обмывают стакан окисляющим растворителем порциями по 3—4 мл, оставляя водную фазу в стакане. Количество растворителя для обмывания должно быть минимальным. Смесь элюируют окисляющим растворителем, так чтобы уровень растворителя не опускался ниже верхнего уровня целлюлозной колонки.

Широкая размытая зона иридия быстро движется вниз по колонке, причем его коричневая окраска маскирует присутствие платины, которая движется вместе или иногда немного впереди иридия, не отделяясь от него полностью. Основная масса платины следует за иридием в виде прикинувшей к нему, слившейся полоски. При элюировании темно-желтая зона платины движется на значительном расстоянии от довольно компактной оранжево-коричневой зоны палладия. Последняя движется отдельно от малоподвижной зоны родия, но более медленно, чем широкая платино-иридиевая зона.

Платину и иридий собирают как одну фракцию объемом около 200—250 мл и помещают в круглодонную колбу на 500 мл, снабженную муфтой со шлифом для проведения последующей дистилляции (примечание 4).

Чтобы избежать потерь иридия из платино-иридиевой фракции, палладиевой полосе дают опуститься до низа колонки, а затем собирают палладиевую фракцию. Чтобы предотвратить задерживание иридия зоной палладия, создают окислительную среду.

Палладиевую фракцию объемом 100—150 мл собирают в такую же круглодонную колбу на 500 мл; после элюирования всего палладия прекращают добавление растворителя.

Родий, оставшийся в стакане, смывают дистиллированной водой на колонку и подкисляют водный раствор несколькими каплями разбавленной соляной кислоты (примечание 5). Родиевую фракцию объемом около 100 мл собирают в стакан на 250 мл и выпаривают слой гексона инфракрасной лампой.

Примечания. 1. Начальная кислотность исходного раствора довольно высока, но при элюировании она уменьшается.

2. Очень важно, чтобы объем исходного раствора и промывных вод в самом начале не был слишком большим. В том случае, если он велик, хроматографическое разделение начинается раньше, чем весь раствор, содержащий платиновые металлы, придет в контакт с целлюлозой.

3. Если несколько капель водной фазы выделится из исходного раствора, то она должна остаться в стакане после осторожной декантации гексона, используемого для промывания. Родий, присутствующий в образце, остается в водной фазе, и его можно обнаружить по характерной розово-красной окраске. Оставшийся родий неподвижен и находится наверху колонки в виде узкой красной полосы.

4. Цинк, железо или медь будут двигаться с платиной и иридием, а никель останется наверху колонки с родием.

5. Так как родий и никель быстро спускаются вниз колонки, основная часть окисляющего растворителя, остающегося в колонке, должна либо идти с палладиевой фракцией, либо теряться, в противном случае водной родиевой фракции будет сопутствовать большое количество гексона, что неудобно.

Отделение платины от иридия. В колбу, содержащую первую фракцию и снабженную насадкой Клайзена и холодильником, добавляют воду. Через тонкий капилляр, доходящий почти до дна колбы, пропускают воздух и отгоняют гексон вместе с небольшим количеством воды. Оставшийся водный раствор переносят в стакан на 150 мл и горячей царской водкой удаляют со стенок колбы продукты осмоления (образовавшиеся при разложении гексона). Этот раствор приливают в стакан, выпаривают смесь досуха, заканчивая выпаривание на паровой бане. Остаток несколько раз обрабатывают небольшими порциями концентрированной соляной кислоты и выпаривают до полного удаления нитратов, не перегревая остаток. Растворяют остаток в 1,0 мл концентрированной соляной кислоты, добавляют 0,2 г хлорида олова (II) и растворяют осадок при осторожном помешивании.

К раствору добавляют 20 мл гексона, после чего раствор приобретает яркую окраску (см. примечание).

Заполняют целлюлозную колонку длиной 15 см смесью кислоты и гексона и наливают платино-иридиевую смесь, стараясь не захватить водную

фазу. Быстро обмывают стакан 3—4 мл смеси кислоты и гексона и заливают промывную жидкость в колонку, оставляя водную фазу. Платиновую фракцию собирают в круглодонную колбу на 500 мл и отгоняют гексон, как описано выше; водный раствор и кислотную промывную жидкость помещают в стакан на 400 мл. Восстановленный иридий смывают с верха колонки слегка подкисленной водой, пользуясь тем же стаканом, и обмывают так же, как описано для родия. Раствор, содержащий иридий, собирают в стакан на 400 мл и выпаривают растворитель.

На этой стадии количественно отделяются четыре платиновых металла; выбор метода определения зависит от характера и концентрации присутствующих неблагородных металлов.

Палладий не загрязнен примесями, и его можно осадить диметилглиоксеном или другим более или менее подходящим осадителем.

Платина может содержать примеси меди, цинка и олова. Раствор выпаривают до нескольких миллилитров и добавляют концентрированную соляную кислоту. Отдмывают хлорид олова в присутствии брома, который способствует удалению олова. Выпаривают досуха и растворяют в воде, содержащей несколько капель соляной кислоты. Примеси неблагородных металлов удаляют гидролитическим методом в присутствии нитрита, связывающего платину в комплексное соединение (методики 29, 30, 52). Фильтрат, содержащий нитриты, выпаривают и определяют платину гравиметрически такими реагентами, как, например, тиофенол (методика 101).

Иридий можно осадить 2-меркаптобензотриазолом (методика 89).

Родий можно осадить тиобарбитуровой кислотой (методика 82).

Примечание. Окраска такая же, как у оранжево-красного комплексного соединения платины с хлоридом олова, состав которого неизвестен*. Этот комплекс в гексоне неустойчив и разлагается на холоду, образуя желтую платинохлористоводородную кислоту. Если разложения не происходит, стакан нагревают.

Отдельные методы разделения

Отделение иридия от родия. К солянокислому раствору хлоридов металлов в стакане на 150 мл добавляют 0,25 г хлорида ртути(II) и упаривают досуха на водяной бане. Добавляют несколько миллилитров соляной кислоты, насыщают раствор хлором и снова упаривают досуха. Остаток растворяют в 1,0 мл концентрированной соляной кислоты, насыщенной хлором, добавляют сначала 10 мл окисляющего растворителя и затем 10 мл гексона. Применяют 15-сантиметровую целлюлозную колонку, наполненную растворителем, через которую перед введением испытуемого раствора пропускают не менее 50 мл окисляющего растворителя. Водную фазу сохраняют и обмывают стакан несколькими порциями окисляющего растворителя по 3—4 мл. Окисляющую среду во время разделения сохраняют, чтобы избежать потерь следовых количеств иридия. Иридиевую фракцию собирают в круглодонную колбу на 500 мл; родий элюируют водой.

Отделение родия от других платиновых металлов. Окисляющий растворитель применяют даже в отсутствие иридия; так как он подавляет образование медленно движущихся продуктов восстановления платины. Для отделения родия от платины и палладия пользуются колонками длиной 15 и 30 см для разделения всех трех металлов.

Отделение палладия от иридия. Применяют 15-сантиметровые колонки и поддерживают окисляющие условия, чтобы иридий двигался отдельно от малоподвижного палладия.

* В окрашенных соединениях платиновых металлов с хлоридом олова металл входит в состав многоядерных комплексных анионов. Платина образует анион состава $[Pt_3Sn_3Cl_{20}]$ [Lindsey, Inorgan. Chem., 5, 109 (1966)] — *Прим. ред.*

Примечание. Разделение, основанное на восстановлении иридия, неосуществимо, так как палладий при хроматографическом разделении восстанавливается.

Отделение платины от иридия. Это разделение было уже описано выше.

Примечание. Интересно, что в этом случае в присутствии восстановителей хроматографическое поведение платины отличается от ее поведения в присутствии окислителей. Если платино-иридиевую смесь восстановить хлоридом олова(II) и раствор перенести в колонку, то платина всегда образует две формы: широкую подвижную желтую зону, содержащую большую часть платины, и медленно движущуюся бледно-розовую зону, содержащую остальную платину. Эти две зоны можно разделить, но собирать их следует в одну фракцию. Для удаления следов малоподвижного соединения, перед тем как элюировать иридий водой, необходимо использовать подходящий растворитель. Вода элюирует иридий очень быстро.

При отделении относительно больших количеств платины от следов иридия присутствие последнего в верхней части колонки трудно обнаружить визуально. Если работающий не знаком с характерной окраской различных комплексов платиновых металлов, он может принять медленно движущуюся платиновую зону за зону иридия и отобрать ее в отдельную фракцию как иридий. Истинный иридий может быть по ошибке отброшен с содержимым колонки и часть платины принята за иридий; при этом результаты анализа платины будут занижены. В присутствии достаточных количеств иридия его можно различить на верхней части колонки по бледной серо-зеленой окраске; в этом случае розовая, медленно движущаяся зона платины вводить в заблуждение не будет.

Отделение платины от палладия. Для отделения используют 30-сантиметровую колонку и условия, обеспечивающие окисление

Другие хроматографические методы разделения

Хроматографические методы определения семи благородных металлов для концентрации металлов порядка 20 г/л, были описаны Блазиусом и Фишером [211], которые наряду с обычными хлорокомплексами применяли нитрито- и нитрозокомплексы.

Авторы использовали растворители трех типов. Первый содержал 70 об. ч. *n*-бутанола и 30 об. ч. 3,5 *M* соляной кислоты. В качестве второго растворителя применяли 25%-ный водный раствор нитрита натрия; для небольших количеств рутения и значительных количеств родия использовали смесь, состоящую из 60 об. ч. этанола, 10 об. ч. изопропанола и 30 об. ч. 25%-ного раствора нитрита натрия. Рутений и осмий на хроматограмме проявляли тиомочевинной; родий, платину, палладий и золото — раствором хлорида олова(II), содержащим иодид натрия. Иридий, собранный нитритным растворителем, обрабатывали концентрированной соляной кислотой для получения узкой коричневой зоны. Использование этих реагентов препятствует дальнейшему количественному определению. Для определения каждого из семи металлов требуются различные хроматограммы, растворители и проявляющие растворы. В табл. 17 приведены

различные методы разделения и требуемые для этого условия с тем, чтобы оценить возможности методов количественного разделения.

Таблица 17

РАЗДЕЛЕНИЕ С ПОМОЩЬЮ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ [211]

Разделение	Растворы, содержащие металлы	Растворители	Значения R_f
Ru, Pd, Pt, Au Rh, Pd, Pt, Au Ir, Pt Os, Ir, Pt	Комплексные хлориды в 1 <i>M</i> HCl	<i>n</i> -бутанол: 3,5 н. HCl (7:3); 25%-ный раствор NaNO ₂	Au > Pt > Pd > Ru Au > Pt > Pd > Rh Ir > Pt Ir > Pt > Os
Ru; Rh, Pd	Комплексные хлориды (Rh, Pd) нитрозохлоро-комплексы (Ru) в 1 н. HCl	Метилэтилкетон: HCl (1,19) = 7:3	Ru > Pd > Rh
Ru, Rh Ru, Rh, Pd Ru, Rh, Pt	Комплексные нитриты в 3,5 н. растворе NaNO ₂	Этанол: изопропанол: 25%-ный раствор NaNO ₂ = 6:1:3	Ru > Rh Ru > Pd > Rh Ru > Pt > Rh
Ru, Rh, Pd Os, Ir, Pt, Au	Комплексные хлориды в 1 <i>M</i> HCl	<i>n</i> -бутанол: 3,5 н. HCl (7:3) (для определения Ru, Rh, Pd, Os, Pt, Au); 25%-ный раствор NaNO ₂ для определения Ir	Au > Os = Pt Pd > Ru = Rh Ir ≈ Rh ≈ Ru > Pd > Pt > Os > Au

МОКРЫЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ШЕСТИ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ ВЫСОКОМ СОДЕРЖАНИИ

Приведенный ниже метод представляет собой первую методику прямого количественного определения шести металлов в обогащенных рудах и природных материалах. Пейн [212] применял эту методику также для синтетических образцов, содержащих металлы в количестве от нескольких до 100 мг. Полученные им результаты указывают на высокую точность определения.

Метод состоит в сплавлении образца с перекисью натрия, подкислении соляной кислотой и окислении для одновременного

удаления осмия и рутения. В растворе сплава проводят реакцию гидролиза в присутствии нитрита для осаждения неблагородных металлов. Смесь разбавляют до определенного объема. Половину этого объема фильтруют и определяют в ней четыре оставшихся платиновых металла, для чего пропускают раствор через катионит. Полученный раствор пропускают через колонку с целлюлозой, где и выделяют отдельно каждый металл. Ход анализа такой же, как в методике 51. Исключение составляет то, что пользуются одной колонкой.

Для определения нескольких миллиграммов металлов применяют тот же метод со спектрофотометрическим окончанием.

Осмий, родий и иридий рекомендуют определять гравиметрически после гидролитического осаждения, платину — после осаждения магнием, а палладий — после осаждения диметилглиноксимом. Для определения рутения дистиллат выпаривают и прокалывают в токе водорода.

Для спектрофотометрического определения осмия и рутения можно рекомендовать тиомочевину, для платины — хлорид олова(II). Палладий и родий можно определять в виде комплексных хлоридов.

Иридий определяют по разности между поглощением окисленной и восстановленной форм комплексной хлорокислоты. При определении пользуются двумя аликвотными частями раствора иридия. Добавляют к каждой части по 50 мл соляной кислоты (1:1), кипятят 5 мин, охлаждают и переносят в мерные колбы по 100 мл.

Один раствор разбавляют примерно до 90 мл соляной кислотой (1:1) и добавляют 4 мл свежеприготовленной хлорной воды. Ставят колбу на 30 мин в кипящую воду, охлаждают и доводят до нужного объема разбавленной соляной кислотой.

Ко второму раствору добавляют 2 капли 5%-ного гидрохинона и доводят до метки соляной кислотой (1:1). Поглощение первого или окисленного раствора измеряют при 490 мкм в 4-сантиметровых кюветах.

Нужно отметить, что если описанный ниже метод применяют для материалов с высоким содержанием иридия, то последний может загрязнять родий. Поэтому нужно определять иридий в растворе, в котором сконцентрирован родий, что можно выполнить по методике, описанной ниже, или по методике 51.

Пейн [212] применял спектрофотометрический метод для количеств от нескольких до 10 мкг. В этих пределах концентраций еще пригодны гравиметрические методы, и указанный автор рекомендует их применение. Наиболее удобный гравиметрический метод для определения каждого металла дается в соответствующей части методики, описанной ниже. Хотя метод не

подходит для микрограммовых количеств шести платиновых металлов, в нем даны указания на удобные спектрофотометрические методы определения каждого металла. В основном методика соответствует оригинальному методу, приведенному в статье, но она содержит необходимые изменения и замечания, которые облегчают работу химика-аналитика.

Нужно заметить, что такая методика, по-видимому, пригодна для концентратов, содержащих большие количества платиновых металлов и относительно малые количества серы. Можно ожидать затруднений при работе с образцами, содержащими осмий и значительные количества серы. Во всяком случае, этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Методика 52 [212]

Аппаратура

Аппарат для отгонки рутения. Он состоит из перегонной колбы на 500 мл, снабженной капельной воронкой, четырех поглотителей на 250 мл и склянки Дрекселя. Для соединения всех частей прибора используют специальные соединительные трубки фирмы Quickfit & Quartz. Весь прибор изображен на рис. 13а (ч. 2, гл. 7).

Ионообменная колонка. Колонка представляет собой трубку из стекла пирекс (35×3,1 см), соединенную сверху и снизу с частями стандартной хроматографической колонки фирмы Quickfit & Quartz CR/32/20 (см. рис. 13б). Она наполнена смолой цео-карб 225, обработана кислотой и т. п. известными способами.

Целлюлозная колонка. Стандартная колонка Quickfit & Quartz CR/32/40, снабженная резервуаром и наконечником для спуска. Подготовка колонки описана ниже.

Реагенты

Соляная кислота. Раствор 1:1.

Этанольный раствор гидроокиси натрия. 10%-ный раствор гидроокиси натрия в 10%-ном техническом этаноле.

Гидрохинон. Чистый раствор, 5%-ный (вес/объем).

Раствор диметилглиоксима. В виде соли, 5%-ный (вес/объем) водный раствор.

Кислый растворитель. Изобутилметилкетон, содержащий 2% (объем/объем) соляной кислоты.

Восстанавливающий растворитель. Кислый растворитель плюс 0,05%-ный гидрохинон.

Окисляющий растворитель. Свежеприготовленный (см. ниже). Порошок целлюлозы ватман стандартного размера.

Ход анализа. Растворение образца. Измельченный образец (содержащий не более 0,25 г платиновых металлов) взвешивают в никелевом тигле и смачивают несколькими каплями воды. Приливают около 5 мл фтористоводородной кислоты и упаривают досуха. Тигель осторожно нагревают, медленно повышая температуру до ярко-красного каления (если определяют осмий, то в атмосфере водорода), стараясь избежать разбрызгивания.

После охлаждения добавляют 10 г перекиси натрия и осторожно перемешивают стеклянной палочкой. Медленно нагревают тигель, пока не образуется спек, и оставляют в этом состоянии на 30 мин, после чего повышают

температуру до ярко-красного каления и слегка поворачивают тигель для более полного взаимодействия. Продолжительного нагревания при этой температуре избегают, чтобы свести до минимума коррозию тигля; обычно бывает достаточно 1 или 2 мин нагревания.

Охлаждают тигель, помещают его в стакан на 400 мл и заливают водой. После прекращения бурной реакции стекло и стенки стакана обмывают водой, вынимают тигель, обмывают его снаружи и изнутри, очищают стеклянной палочкой с резиновым наконечником и обмывают снова.

Содержимое тигля и промывные воды переносят в колбу для отгонки рутения и соединяют ее с прибором. В каждый приемник наливают по 150 мл соляной кислоты (1:1), а в склянку Дрекселя — 150 мл этанольного раствора гидроокиси натрия. Одновременно наливают в никелевый тигель 20 мл соляной кислоты и нагревают его для растворения части, прилипших к поверхности. С помощью водоструйного насоса просасывают через прибор воздух и переносят кислоту в перегонную колбу. Тигель обмывают 15 мл кислоты, которую также вливают в колбу.

Отгонка осмия и рутения. Колбу медленно нагревают, кипятят ее содержимое около 10 мин, поддерживая равномерный ток воздуха через прибор. Приливают по каплям 10 мл 20%-ного (вес/объем) раствора хлората натрия, а затем порциями по 5 мл (с интервалами в 2 мин) 10%-ный (вес/объем) раствор бромата натрия. Кипятят продолжительное время, пока не прильют все реагенты, и затем еще 30 мин до полной отгонки осмия и рутения.

За 15 мин до окончания отгонки нагревают содержимое первого приемника до кипения, чтобы восстановить большую часть рутения до трехвалентного состояния; невосстановленный рутений вместе с осмием, окислами хлора и т. д. перейдет во второй приемник. Содержимое второго приемника нагревают и продолжают эту операцию до тех пор, пока осмий и другие летучие соединения не поглотятся, наконец, этанольным раствором гидроокиси натрия. Большая часть рутения окажется в первом приемнике, немного во втором и только следы в третьем. На этом перегонку заканчивают.

Дистиллаты, содержащие рутений, объединяют и сливают в стакан на 1 л, выпаривают до небольшого объема, переносят в стакан на 150 мл и снова выпаривают до небольшого объема, но не досуха. Раствор оставляют для определения в нем рутения, как описано ниже (стр. 200).

Раствор, содержащий осмий, помещают в стакан и оставляют для определения, как описано ниже (стр. 200).

Обработка основного раствора после отгонки рутения. Оставшийся после отгонки рутения раствор переносят в стакан на 600 мл, капельную воронку и колбу обмывают 50 мл соляной кислоты и осторожно добавляют к основному раствору. Обмывают воронку и колбу горячей водой, стакан накрывают стеклом и энергично кипятят раствор до тех пор, пока объем его не достигнет примерно 100 мл, не доводя его до кристаллизации, которая сопровождается сильными толчками. Стакан переносят на электрическую плитку со слабым нагревом и выпаривают раствор почти досуха. Ни в коем случае не допускают пересушивания солей.

Разделение в нитритном растворе. Соли растворяют приблизительно в 150 мл воды, кипятят 5 мин и разбавляют горячей водой примерно до 400 мл. К кипящему раствору постепенно приливают нитрит натрия до тех пор, пока pH раствора не станет равным 7 (проверяют индикаторной бумагой), затем добавляют еще немного нитрита и кипятят 5 мин. Охлаждают, переносят раствор и осадок в мерную колбу на 500 мл и доводят до метки дистиллированной водой.

Смесь хорошо перемешивают и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 40, отбрасывая несколько первых миллилитров фильтрата. Собирают 260 мл фильтрата в сухую мерную колбу и сохраняют; продолжают фильтро-

вание, оставляя фильтр с осадком, чтобы жидкость стекла. Промывают осадок один раз холодной водой, оставшийся фильтрат отбрасывают.

Осадок с фильтром переносят в стакан на 400 мл, добавляют 2 мл соляной кислоты и 20 мл воды и доводят до кипения. Кипятят 5 мин, разбавляют до 100 мл и повторяют снова нитритную обработку. Охлаждают, переносят раствор, осадок и фильтровальную бумагу в мерную колбу на 200 мл и фильтруют, как и прежде, но на этот раз собирают 100 мл фильтрата. Оставшийся фильтрат и осадок отбрасывают (если в образце есть золото, то оно перейдет в этот осадок).

Два фильтрата (которые содержат половину исходного образца; примечание 1) переносят в стакан на 600 мл и колбу обмывают дистиллированной водой. Добавляют 4 мл соляной кислоты и нагревают раствор до кипения. Кипятят не более 1 мин для удаления избытка окислов азота, охлаждают как можно быстрее и гидроокисью натрия доводят pH приблизительно до 3 (примечание 2).

Примечания. 1. Следует признать, что в этом методе применение алиquotных частей приводит к ошибке, так как часть объема раствора платиновых металлов занимает осадок гидроокисей неблагородных металлов. Эту ошибку можно рассчитать из плотностей раствора и осадка, причем ее величина зависит от соотношений между двумя составляющими смеси. При очень малом количестве осадка и в том случае, когда не требуется большой точности, этой ошибкой можно пренебречь.

2. Избыток нитрита приводит к разложению содержимого колонки вследствие выделения свободной азотистой кислоты. С другой стороны, при недостатке нитрита палладий может образовать катионную форму и потеряться.

Удаление неблагородных металлов методом ионного обмена. Смолу (цеолит 225) обрабатывают соляной кислотой (1:1), затем промывают водой до pH промывных вод около 7. Помещают резервуар на колонку и заполняют раствором нитритов платиновых металлов. Пропускают раствор через колонку со скоростью 1 капля в секунду и, если нужно, снова наполняют колонку. Когда через нее пройдет весь раствор, обмывают стакан 2 или 3 раза и пропускают так же промывные воды. Как только последние капли раствора поглотятся смолой, резервуар промывают 20 мл воды, пропуская ее через колонку. Повторяют промывание последовательно несколькими порциями воды по 20 мл, наполняют резервуар водой и элюируют до тех пор, пока вытекающая жидкость не будет нейтральной.

Обработка раствора, полученного после ионного обмена. Раствор после колонки (свободный от натрия, никеля и т. д.) выпаривают до небольшого объема и переносят в стакан на 250 мл; добавляют 2 мл 10%-ного (вес/объем) раствора хлорида лития и снова выпаривают досуха. Остаток смачивают несколькими каплями воды, добавляют 10 мл 60%-ной хлорной кислоты и нагревают до сильного дымления. Нагревание продолжают до полного удаления всей свободной хлорной кислоты, после чего раствор охлаждают. Промывают стенки стакана минимальным количеством воды и выпаривают снова, пока выделение паров не прекратится (примечание 1).

После охлаждения остаток обрабатывают 5 мл соляной кислоты (1:1) и выпаривают досуха. Эту обработку повторяют не менее 6 раз (для мате-риалов, содержащих много иридия, до 10 раз). Остаток растворяют в 20 мл концентрированной соляной кислоты и доводят до кипения на плитке. Кипятят, пока объем не уменьшится до 15 мл, снимают стекло и осторожно подпаривают до 5—10 мл (примечания 2 и 3).

Примечания. 1. Хлорная кислота необходима для разрушения нитрозо-комплексов платиновых металлов. Выпаривание необходимо для удаления хлорной кислоты и образования хлорокомплексов. Присутствие хлорида лития

создает условия, препятствующие восстановлению комплексных хлоридов платиновых металлов.

2. Выпаривание до объема, меньшего чем 2 мл, как указано в опубликованной методике, может привести к поглощению родия и его перенесению на колонку, особенно для количеств родия порядка 10^6 мг. В частном сообщении автор на этой стадии рекомендовал создавать 5 н. концентрацию кислоты.

3. Очень важно, чтобы на этой стадии содержимое стакана не закристаллизовалось; в противном случае конечную обработку 20 мл соляной кислоты нужно повторить. Однако если оставшаяся жидкость кристаллизуется при охлаждении, то постепенно (по 1 капле) добавляют соляную кислоту, пока соли не растворятся.

Хроматографическое разделение. Колонка с целлюлозой должна быть подготовлена по следующей методике.

Готовят соответствующее количество кислого растворителя, прибавляя 20 мл соляной кислоты к 1 л изобутилметилкетона. Берут 200 мл этого раствора, добавляют целлюлозный порошок ватман стандартной степени измельчения, пока не образуется жидкая пульпа. Заливают ее в колонку обычным способом в таком количестве, чтобы образовался слой целлюлозы высотой около 35 см. Жидкости дают стечь, оставляя над целлюлозой слой растворителя высотой 1 см до тех пор, пока она не потребуется.

К холодному раствору платиновых металлов добавляют немного твердого гидрохинона и затем 10 мл восстанавливающего растворителя. Энергично взбалтывают, пока иридий не восстановится, добавляя немного гидрохинона, если это необходимо.

Открыв полностью кран, начинают разделение. Как только растворитель опустится, осторожно декантируют первую органическую фазу растворителя, не допуская переноса водной фазы. Повторяют экстракцию 10 мл восстанавливающего растворителя и, как только первая порция растворителя поглотится, таким же способом переносят на колонку вторую порцию. Продолжают повторное экстрагирование 10 мл восстанавливающего растворителя, как указано выше, избегая переноса на колонку водной фазы. Не допускают сливания жидкости с колонки до такой степени, чтобы воздух мог проникнуть между стенкой колонки и целлюлозой.

При элюировании зона платины движется впереди, а зона палладия вслед за ней, но более медленно. Сразу после начала элюирования собирают платиновую фракцию, поскольку почти невидимая платиновая полоса движется впереди основной и поэтому может быть потеряна.

Как только весь палладий извлечен и перенесен на колонку, проводят экстракцию в стакане порцией кислого растворителя, не содержащего гидрохинона, затем помещают резервуар на место, наполняют восстанавливающим растворителем и продолжают элюировать. Стакан, содержащий иридий и родий, на время отставляют.

В тот момент, когда зона платины достигнет нижнего конца колонки, между ней и следующей, палладиевой зоной образуется интервал в несколько сантиметров. Платиновую фракцию продолжают собирать, пока не начнет входить палладий.

С этого момента меняют приемник и собирают подобным же образом палладиевую фракцию, добавляя в резервуар, если это необходимо, восстанавливающий растворитель. Сразу после прохождения палладия через колонку резервуар удаляют и элюируют двумя или тремя порциями кислого растворителя (не восстанавливающего) для удаления гидрохинона, чтобы последующая окислительная обработка была более эффективной. После этого колонка готова ко второй стадии, и промывание прекращают.

Иридий элюируют с помощью окисляющего растворителя. Применяют свежеприготовленный растворитель, который готовят следующим образом.

Берут 100 мл кислого растворителя, добавляют 2 мл соляной кислоты и 4 г хлората натрия. Тщательно перемешивают до помутнения раствора, добавляют 10 г порошка целлюлозы и мацерируют. Прозрачную жидкость декантируют в другой стакан и разбавляют кислым растворителем 50 мл этого раствора до объема 250 мл.

Добавляют 10 мл указанного выше окисляющего растворителя в исходный стакан, содержащий водный раствор родия, и взбалтывают, после чего приливают к колонке. Повторяют экстракцию 10 мл окисляющего реагента, так же как в случае платины и палладия. Как только весь иридий экстрагирован и темно-коричневая зона хорошо различима впереди розовой зоны родия (примечание 1), резервуар ставят на место и продолжают промывание кислым растворителем, содержащим немного окисляющего растворителя. Когда весь иридий будет собран, оставшуюся в стакане фазу, содержащую родий, разбавляют небольшим количеством воды, удаляют резервуар и переносят раствор на колонку. Обмывают стакан 2 или 3 раза. После поглощения почти всей промывной воды резервуар наполняют водой и продолжают промывание. Как только розовая зона почти достигнет нижнего края целлюлозы, родиевую фракцию собирают в отдельный стакан.

Примечания. 1. Несмотря на все старания избежать переноса водной фазы, все же немного родия попадает на колонку.

2. В частном сообщении Пейн утверждал, что применение кислого растворителя, состоящего из 1 объема три-н-бутилфосфата и двух объемов изобутилметилкетона, который содержит 2% соляной кислоты, дает возможность пользоваться целлюлозной колонкой длиной около 10 см. Однако платину и палладий при этом разделить нельзя. Это удобно делать обычными методами. Восстановление гидрохиноном и последующее окисление соответствующими растворителями позволяет элюировать сначала вместе платину и палладий, затем иридий; при этом родий, как и прежде, остается на колонке. Платиновые металлы можно также рекстрагировать из растворителя водой при условии, что к растворителю добавлен бензин (темп. кипения $60-80^\circ$) в соотношении 1 об. бензина на 2 об. растворителя. Затем водный экстракт очищают двукратной экстракцией четыреххлористым углеродом.

Обработка отдельных фракций. К фракции, содержащей платину и палладий, добавляют на каждые 100 мл кетона по 1 г карбоната лития. К иридиево-родиевой фракции добавляют 5 мл 10%-ного (вес/объем) раствора хлорида лития. Соответствующую фракцию выпаривают при умеренном кипении на горячей плитке в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу. Выпаривают досуха, не нагревая остаток выше температуры, необходимой для удаления кетона.

Охлаждают, добавляют в каждую пробу 10 мл воды и затем 50 мл азотной кислоты. Стаканы накрывают и осторожно нагревают. После прекращения бурной реакции раствор кипятят до полного выделения бурых паров; если необходимо, добавляют еще азотной кислоты. Добавляют 25 мл 60%-ной хлорной кислоты и кипятят до полного удаления азотной кислоты, снимают стекло и выпаривают до начала выделения паров. При определении иридия выпаривание продолжают до тех пор, пока объем не уменьшится до 5 мл, а при определении других металлов — до начала кристаллизации. Иридиевую фракцию сохраняют для дальнейшего определения. К другим фракциям добавляют по 50 мл соляной кислоты (1:1), нагревают до кипения для перевода металлов в комплексные хлориды и обрабатывают родиевую, а также платиновую и палладиевую фракции, как описано ниже.

Гравиметрические методы. Эти методы рекомендуют для определения количеств металлов от 2 мг и выше. Методы, описанные ранее, нельзя рекомендовать для микрограммовых количеств металлов, поэтому приведен перечень соответствующих спектрофотометрических методов для каждого металла. Их можно использовать для количеств металлов порядка 1 мг или менее.

Рутений. Раствор рутения после отгонки в соляную кислоту обрабатывают тионалидом в стакане на 150 мл (методика 72).

Осмий. Раствор осмия в этанольном растворе гидроокиси натрия подкисляют соляной кислотой и выпаривают до небольшого объема. Переносят в стакан на 150 мл и осаждают осмий тионалидом, как описано в методике 78.

Родий. Раствор родия наливают в стакан на 150 мл и осаждают тиобарбитуровой кислотой, как описано в методике 82. Можно применить гидролитическое осаждение, которое приведено ниже для иридия.

Иридий. Перхлоратный раствор, содержащий иридий, разбавляют горячей водой примерно до 200 мл и с помощью гидрокарбоната натрия доводят значение pH примерно до 4. Добавляют 10 мл 10%-ного раствора бромата натрия и осторожно кипятят 30 мин до коагуляции осадка; если нужно, прибавляют еще бромата натрия, чтобы pH раствора находился между 6,5 и 7. Осадку дают осесть, затем фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 40 и хорошо промывают горячей водой. Промывают 5%-ным раствором хлорида аммония для предотвращения быстрого воспламенения при озолении. Фильтр подсушивают, осадок осторожно озолотят и обрабатывают двуокись иридия фтористоводородной и азотной кислотами обычным способом. Снова собирают осадок на фильтр, озолотят, восстанавливают водородом и взвешивают как обычно.

Платина. Для осаждения платины комплексные хлориды обрабатывают цинком, как описано в методике 103. Для осаждения можно использовать сероводород (методика 100) или тиофенол (методика 101).

Палладий. Раствор комплексных хлоридов подготавливают для гидролитического осаждения так, как это описано для родия в методике 88. Затем растворяют соляной кислотой и осаждают диметилглиоксимом по методике 94.

Спектрофотометрические методы

Рутений. Исходный раствор разбавляют в мерной колбе до 100 мл и экстрагируют из аликвотной части около 1 мг рутения. Переносят аликвотную часть в стакан на 150 мл, добавляют 5 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают до выделения обильных паров. После отдымливания в течение 2 или 3 мин раствор охлаждают, добавляют 60 мл соляной кислоты (1:1) и кипятят 5 мин.

Раствор охлаждают, наливают в мерную колбу на 100 мл, обмывают стакан водой и доводят объем раствора примерно до 85 мл. Добавляют 10 мл 10%-ного раствора тиомочевинны, хорошо перемешивают и нагревают колбу в течение 30 мин на водяной бане при $50 \pm 2^\circ$. Охлаждают, доводят до метки водой и измеряют светопоглощение при 675 мкм в 4-сантиметровой кювете. Количество рутения рассчитывают, сравнивая со стандартом.

Стандарт готовят следующим образом. 1,00 мл стандартного раствора (1%-ный раствор хлорида рутения в 1%-ном растворе соляной кислоты, титр которого установлен по тионалиду) помещают в стакан на 150 мл и добавляют 5 мл серной кислоты (1:1). Нагревают до выделения паров в течение 2—3 мин, охлаждают и продолжают, как указано выше.

Примечание. В частном сообщении автор этого метода указывал, что осаждение тиомочевинной было заменено на осаждение роданидом (см. методику 145).

Осмий. Щелочной раствор осмата кипятят, чтобы отогнать большую часть этанола, охлаждают и разбавляют до определенного объема, чтобы можно было взять аликвотную часть, содержащую 1 мг осмия. Аликвотную часть переносят в мерную колбу на 100 мл, нейтрализуют соляной кислотой, охлаждая раствор, насколько это возможно. Добавляют 30 мл концентрированной соляной кислоты, затем 10 мл 10%-ного раствора тиомочевинны и разбавляют до метки. Хорошо перемешивают и выдерживают 30 мин на водяной бане при $75 \pm 2^\circ$, охлаждают и измеряют поглощение раствора при 480 мкм в 4-сантиметровых кюветах. Количество осмия рассчитывают, сравнивая со стандартом.

Для приготовления стандартного раствора 1 мл раствора осмия известной концентрации (дистиллат осмия в растворе едкого натра, содержащий 1 мг/мл осмия, титр которого установлен гравиметрически) помещают в мерную колбу на 100 мл, добавляют 60 мл соляной кислоты (1:1), затем 10 мл 1%-ного раствора тиомочевинны и доводят до метки водой.

Родий. В растворе родия могут присутствовать следы иридия при значительном содержании этого металла в исходном материале; его необходимо определить и внести поправку при определении основного количества иридия.

Небольшую порцию предварительно окисленного и разбавленного раствора (см. раздел «Обработка отдельных фракций») помещают в сухой стакан и добавляют несколько кристаллов гидрохинона. Измеряют поглощение окисленного раствора при 490 мкм в кювете толщиной 4 см, используя в качестве стандартного раствора восстановленный раствор или воду. Количество иридия рассчитывают, исходя из стандартного раствора, и при необходимости вносят поправку в результат, полученный при определении основного количества иридия. Фильтруют восстановленный раствор через сухой фильтр из бумаги ватман № 540 в сухой стакан и измеряют поглощение раствора по отношению к воде при 515 мкм в 4-сантиметровой кювете. Количество родия рассчитывают, сравнивая со стандартным раствором.

Готовят стандартный раствор комплексного хлорида родия, содержащий около 1 мг металла на 1 мл, и определяют его титр тиобарбитуровой кислотой (методика 82).

Иридий. Перхлоратный раствор разбавляют и берут его аликвотную часть, содержащую 1 мг иридия. Переносят 2 аликвоты в стаканы на 150 мл, добавляют в каждый по 50 мл соляной кислоты (1:1) и кипятят 5 мин. Охлаждают, переносят каждый раствор в мерные колбы на 100 мл, первый раствор разбавляют соляной кислотой (1:1) до 90 мл и приливают 4 мл свежеприготовленной хлорной воды. Колбу помещают в кипящую водяную баню на 30 мин, охлаждают и разбавляют до нужного объема соляной кислотой (1:1). Одновременно прибавляют ко второму раствору 2 капли 5%-ного раствора гидрохинона и доводят до метки соляной кислотой (1:1). Измеряют поглощение окисленного раствора при 490 мкм в 4-сантиметровой кювете по отношению к восстановленному раствору или воде. Количество иридия рассчитывают, сравнивая поглощение исследуемого и стандартного растворов. К полученному результату прибавляют то малое количество иридия, которое было найдено в родии (см. выше).

Стандартный раствор готовят, осаждая гидролитически из раствора, содержащего хлор, достаточное количество гидроокиси иридия (см. выше), чтобы получить солянокислый раствор иридия, содержащий 1 мг иридия в 1 мл раствора.

Палладий. Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую около 10 мг палладия, и разбавляют соляной кислотой (1:1) до 100 мл в мерной колбе. Хорошо перемешивают, отфильтровывают часть раствора через сухой фильтр из бумаги ватман № 540 в сухой стакан и измеряют поглощение раствора при 470 мкм в 4-сантиметровой кювете. Содержание палладия рассчитывают, сравнивая со стандартом.

Определяют титр стандартного раствора палладия гравиметрически иодидом калия (методика 96). Вливают 10 мл этого раствора, в котором содержится около 1 мг палладия на 1 мл, в стакан на 250 мл. Добавляют 5 мл азотной кислоты, затем 5 мл хлорной кислоты и выпаривают до объема 2 мл. Охлаждают, добавляют 50 мл соляной кислоты (1:1) и кипятят 10 мин. Охлаждают и разбавляют до 100 мл соляной кислотой (1:1) и измеряют поглощение таким же образом, как и раствора с неизвестной концентрацией.

Платина. Аликвотную часть раствора, содержащую около 0,35 мг платины, наливают в стакан на 150 мл, добавляют 5 мл хлорной кислоты и выпаривают до выделения паров. После этого добавляют около 10 капель

бромистоводородной кислоты и продолжают нагревать, пока не удалится основная часть избытка хлорной кислоты, охлаждают, добавляют 50 мл соляной кислоты (1:1) и кипятят, чтобы перевести платину в комплексный хлорид. Снова охлаждают, переливают в мерную колбу на 100 мл и разбавляют примерно до 80 мл соляной кислотой (1:1). Добавляют 10 мл 20%-ного раствора хлорида олова(II) и доводят до метки. Хорошо взбалтывают, оставляют на 30 мин, после чего измеряют поглощение при 430 мкм в 4-сантиметровой кювете; сравнивают со стандартом.

Стандартный раствор платины готовят растворением губчатой платины в царской водке. Удаляют, как обычно, азотную кислоту и разбавляют так, чтобы получить раствор, содержащий 0,1 г платины на 1 л.

ПРОБИРНЫЙ МЕТОД АНАЛИЗА БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Извлечение платиновых металлов из руд

Классический метод пробирной плавки благородных металлов заключается в приготовлении шихты определенного состава и последующем ее плавлении для получения шлака. Извлечение благородных металлов из таких расплавленных смесей происходит путем образования сплава с коллектирующим металлом, чаще всего со свинцом. Развитие и применение этого метода основано на неправильном допущении того, что платиновые металлы так же «благородны», как золото. Все эти металлы образуют окислы при нагревании их на воздухе в пламени горелки Бунзена; при высокой температуре платина теряет в весе, что объясняют образованием окислов. Известно также, что восстановление золота до металла происходит значительно легче. Кажется удивительным, что пробирная плавка для большинства платиновых металлов протекает достаточно успешно.

Девиль и Дебрэ [213] плавил руду с бурой в присутствии древесного угля и серебра для получения сплава, содержащего все платиновые металлы. Перри [214] получал сплавы металлов со свинцом и серебром, купелировал для удаления неблагородных металлов и снова плавил с серебром. Девиль и др. [215] применяли метод пробирной плавки для больших навесок образцов руд и сплавов, которые предварительно обрабатывали царской водкой. Остаток плавил со свинцовым глетом, кварцем и углем для получения свинцового сплава, содержащего благородные металлы. Его разлагали азотной кислотой и нерастворимый остаток сплавляли с цинком. После обработки цинкового сплава кислотой получали мелкораздробленный иридий, осмий и т. д., которые хорошо очищались плавкой с нитратами. Интересно отметить, что указанные авторы применяли плавление со свинцом и последующие кислотные обработки для получения кристаллов чистого иридия.

Вильм [216] в 1885 г., рассматривая методы анализа того времени, пришел к заключению, что хороших методов определения платиновых металлов не разработано. В 1919 г. Дюпарк [217] утверждал, что до появления его метода было почти невозможно получить воспроизводимые результаты анализа одного и того же образца.

Хамптон [218] обратил внимание на то, что ванадий в виде NH_4VO_3 можно по ошибке легко принять за $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, а недобросовестное проведение пробирной плавки может увеличить эти ошибки. Он указал на недостаточное внимание, уделяемое изучению источников ошибок при определении платины. Дейвис [219] сообщил, что у различных пробиреров результаты анализа концентратов, содержащих 40—50% меди, различаются так сильно, что потребовалось пересмотреть схемы анализа.

Даже в 1940 г. Лейт [220] указывал, что до сих пор не опубликованы простые и в то же время надежные методы определения металлов платиновой группы в рудах и концентратах. Многие методы, приведенные в литературе, сомнительны, противоречивы и не могут быть использованы для практических целей. Перри [214] также критиковал укоренившиеся методы и рекомендовал вначале вести избирательное растворение королька серной кислотой для удаления серебра, затем сплавлять снова с серебром, разлагать королек азотной кислотой для удаления платины, остаток обрабатывать царской водкой для удаления золота, а нерастворимый остаток принимать за осмистый иридий.

В 1921 г. было выпущено описание пробирного метода определения платиновых металлов. Значительная часть работ основывалась на том предположении, что платиновые металлы находятся в природных соединениях в формах, не коллектируемых свинцом, и не могут быть определены этим классическим методом. Дейвис привел множество доказательств, опровергающих это мнение. Автор книги в основном согласен с этими доводами, хотя, по его мнению, отрицание — еще не окончательное доказательство правильности утверждения.

Одна из неисследованных сторон пробирного метода — влияние состава и строения минералов, содержащих платиновые металлы, на точность их определения. Поскольку нельзя составить механическую смесь, точно воспроизводящую состав минералов, часто делают вывод, что для некоторых руд пробирная плавка со свинцом малоэффективна. Для получения хороших результатов иногда перед пробирной плавкой применяют мокрую обработку руды различными смесями кислот, чтобы перевести платиновые металлы в форму, удобную для пробирной плавки. Тот факт, что все платиновые металлы, кроме палладия и родия, не растворяются в отдельных минеральных кислотах,

давно навел аналитиков на мысль избирательно растворять в кислотах неблагородные металлы и отделять их таким образом от платиновых металлов.

Вильм [221] и другие предложили методы, основанные на совместном осаждении платиновых металлов из растворов руд цинком и железом и последующем удалении неблагородных металлов азотной или соляной кислотой. Селиверстов [222] предложил разлагать руду концентрированной серной кислотой, затем обрабатывать смесь серой для получения сульфидов, которые отфильтровывают, прокаливают и подвергают пробирной плавке до образования бисиликатного шлака. Для руд с большим содержанием платиновых металлов предложена другая методика, по которой остаток после прокаливания обрабатывают муравьиной кислотой, затем обрабатывают полученный черный осадок царской водкой для селективного растворения платины и палладия и после фильтрования осаждают их из раствора муравьиной кислотой в аммиачной среде. В остатке определяют платину, палладий, золото, родий и иридий. Карпов и Федорова [223] предложили растворять руду в царской водке и нерастворимый остаток обрабатывать ацетатом аммония для извлечения сульфата свинца и хлорида серебра. Остаток сплавляют с серебром и бурой. Серебряный королек растворяют в серной кислоте, нерастворимый остаток сплавляют с перекисью и гидроксидом натрия и отгоняют из раствора сплава осмий и рутений с хлором. Платину и иридий выделяют из раствора хлоридом аммония, осадок прокаливают, купелируют с серебром, королек растворяют в азотной кислоте и переосаждают платину хлоридом аммония. Иридий очищают сплавлением с висмутом и последующей обработкой азотной кислотой и царской водкой. Родий выделяют из кислого раствора цинком, осадок сплавляют с серебром, а королек растворяют в кислотах.

Жемчужный и др. [224] описали в некоторой степени похожую методику анализа нерастворимого остатка, полученного после обработки пробы царской водкой. Платину и иридий после окисления хлором осаждают из раствора хлоридом аммония, затем из алиquotной части фильтрата осаждают палладий и золото диметилглиоксимом и выделяют оставшиеся в растворе родий и иридий цинком. Из второй порции фильтрата, полученного после осаждения платины и иридия, выделяют золото восстановлением нитритом натрия, после этого осаждают палладий цианидом ртути(II). Осадки, содержащие иридий, объединяют и сплавляют с карбонатом натрия для селективного растворения и отделения рутения. Лавли [225] рекомендует комбинированный пробирный метод анализа, основанный на сплавлении в графитовом тигле руд и концентратов с железом, серой

и углеродом для получения штейна, который затем измельчают и обрабатывают царской водкой. Считают, что при этом улетают осмий и рутений. Рассмотрены также методы отделения платины, тория, иридия, полония, актиния, палладия, золота и родия. Подобный метод концентрирования был описан Гриффитом [226]. Он плавил медно-никелевые руды Седбери, содержащие 15—50% сульфидов. При более высоком содержании добавляли либо белый мат — продукт неполного восстановления штейна, либо частично прокаленные сульфидные руды и добавляют к шихте двуокись кремния. Плавленный штейн удаляют, разбивая тигель, и обрабатывают разбавленной серной кислотой. Нерастворившийся остаток (20—30 г) подвергают пробирной плавке обычным способом. Гриффитом не было доказано, что штейн достаточно полно концентрирует платиновые металлы, и низкие результаты при определении палладия без достаточных оснований были им приписаны потере в серной кислоте, растворяющей все эти металлы. Аналогичный метод анализа платиновых концентратов был описан Швиттером [227]. Нерастворимый остаток, полученный после многократной обработки пробы царской водкой, сплавляли со свинцом, растворяли сплав в азотной кислоте; при этом нерастворившийся прокаленный остаток ошибочно принимали за осмий. Из раствора в царской водке выделяли платину хлоридом аммония, золото — сульфатом железа(II) и палладий — нитридом калия. Для удаления родия и иридия из последнего фильтрата применяли цинк.

По мнению автора этой книги, ни одна из приведенных выше комбинированных методик пробирного анализа по воспроизводимости и точности не может быть признана удовлетворительной. Во многих случаях применяются устаревшие методы определения отдельных металлов. Практически во всех случаях необходимо пользоваться большими навесками руд и концентратов, поскольку каждое определение связано с реакцией осаждения. Адамс [228] установил, что предварительная кислотная обработка флотационных концентратов Южной Африки не оправдывает себя и требует большой затраты труда.

Единственное исследование, посвященное выяснению преимуществ кислотной обработки, было выполнено Гофманом и др. [229]. Авторы обрабатывали окисленные руды или концентраты соляной кислотой и затем из полученного раствора осаждали платиновые металлы сероводородом или цинком. Выводы из этого исследования сводятся к тому, что обработка кислотой в основном не дает более высоких результатов, чем обычная пробирная плавка.

Плаксин и Штамова [230] описали метод извлечения платины из руд путем амальгамирования. Руду, измельченную до 65 меш,

обрабатывают разбавленной серной кислотой, затем растирают с амальгамой цинка, ртутью, сульфатом меди и серной кислотой. После этого руду промывают раствором щелочи, в который, как утверждают авторы, переходит 90—97% платины. К сожалению, новых публикаций об этом интересном методе извлечения нет.

Помимо классического коллектирования свинцом для аналитического концентрирования платиновых металлов были предложены другие методики. Пшеницын и Лазарева [231] выделяли благородные металлы из медно-никелевых шламов сплавлением с бурой. Медь, никель, железо и свинец отделяют от металлов платиновой группы плавлением при 1200° в течение 2 час. Сплавленную смесь кипятят с соляной кислотой, а нерастворимый остаток, состоящий из благородных металлов, взвешивают. Очевидно, этот метод недостаточно точен.

Русден и Гендерсон [232] предложили метод, основанный на том, что мышьяковая и сурьмяная шпейза — хорошие коллекторы для осмия, иридия и рутения, но менее эффективны для платины и палладия. Используемый ими флюс содержал мышьяк; плавление проводили в присутствии железной стружки. Авторы заметили [232], что расплавленная смесь затвердевает слоями — внизу свинец, затем шпейза, штейн и, наконец, шлак. Савельсберг и Фишер [233] рекомендуют добавление к шихте железного наполнителя и последующее плавление в шамотовом или графитовом тигле, чтобы избежать потерь платиновых металлов в шлак. Никель удаляют из свинцового королька плавлением с содой и бурой. Добавление серебра к шихте обеспечивает количественное извлечение платиновых металлов. Некоторые из этих методик могли бы быть полезными, однако необходима проверка их точности с использованием современных методов.

Классическая тигельная плавка

Смесь реагентов и руды, используемая для пробирной плавки, образует сложную систему. Химия процесса плавки практически неизвестна. По аналогии с простыми системами, такими, как окисел металла с бурой или окисью кремния, можно сделать предположение относительно некоторых реакций, но полное представление о химических реакциях даже для руды известного состава можно получить только в результате исследования многокомпонентных систем. Таким образом, коллектирование благородных металлов с использованием пробирной плавки — в основном эмпирический процесс, имеющий в известной мере теоретическую основу.

Перед плавкой руда должна быть тонко измельчена и хорошо перемешана с флюсом. Это необходимо для достижения полного контакта между частицами руды и флюса. В идеальном случае контакт должен достигаться уже на ранней стадии процесса плавки, чтобы обеспечить в момент выделения достаточно полное взаимодействие между рудой и флюсом и одновременно получение чистых свинцовых корольков при восстановлении глета. Для создания наиболее благоприятных условий плавки необходимо тщательно соблюдать состав флюса, температуру плавки и скорость ее повышения. Вязкость сплава зависит в некоторой степени от количества введенной буры и характера боратов и силикатов, которые образуются вблизи точки плавления или при плавлении.

При отсутствии взаимодействия со свинцом благородные металлы, имеющие большой удельный вес, в процессе плавления осаждаются на дно тигля. Их осаждение облегчается с уменьшением вязкости расплава при высоких температурах; для платины, палладия и золота оно также облегчается вследствие их способности сплавляться со свинцом, осаждающимся в конце плавки на дне тигля. Таким образом, для некоторых благородных металлов пробирная плавка дает приемлемые результаты даже при неблагоприятных условиях. Это мнение подтверждается тем фактом, что классический метод пробирной плавки не позволяет определить иридий, который образует неомогенный сплав со свинцом. Однако практически весь иридий или осмистый иридий, если он присутствует, вследствие большого удельного веса оседает на дно в жидком расплаве на последних стадиях плавления. Во всяком случае, очевидно, все шесть платиновых металлов могут быть количественно извлечены сплавлением со свинцом.

Пробоотбор руд и других материалов

Ниже обсуждаются различные приемы приготовления проб. Здесь уже отмечалось, что высокая степень измельчения очень важна не только с точки зрения правильного пробоотбора, но также и для обеспечения оптимальных условий в самом начале плавления. В основном следует готовить образцы, измельченные до 150—200 меш. Вес образца для плавки, конечно, зависит от содержания благородных металлов. Современные аналитические методы позволяют опытному аналитику с достаточной точностью определять микрограммовые количества металлов. Поэтому для анализа многих концентратов и некоторых руд можно было использовать маленькие навески. Однако проблема надежной, представительной пробы заставляет брать для пробы

примерно 20—40 г. Использовать для определения микрограммовые количества можно только в случаях острой необходимости. Использование благородных металлов в количествах порядка от нескольких до 200 мг требует применения таких методов разделения и определения, которые под силу только хорошо обученному химику-аналитику. Обычно навеска руды или концентрата составляет 10—40 г. Когда общее содержание благородных металлов в образце составляет несколько микрограммов или меньше, обычно применяют предварительное обогащение такими методами, как флотация, гравитация и т. д., или предварительную обработку кислотой.

Примечание. Чтобы упростить расчет, обычно пользуются фактором веса образца. В Канаде и Соединенных Штатах принимают, что каждый миллиграмм найденного благородного металла соответствует тройской унции на коммерческую тонну руды. Так как в 2000-фунтовой коммерческой тонне содержится 29,166 тройских унций, 1 унция благородного металла на тонну соответствует 1 мг каждого металла на 29,166 г руды. В Англии и Австралии употребляется длинная тонна, равная 2240 фунтам, и в этом случае фактор веса составляет 32,666 г. Фактор веса обозначают пробирной тонной. Нужно отметить также, что в некоторых странах употребляется метрическая тонна (1000 кг) и данные приводятся в граммах или килограммах на тонну.

Флюсы

Для определения платиновых металлов в рудах обычно применяют флюс, состоящий из карбоната натрия, буры, кварца и свинцового глета, к которым добавляют небольшое количество восстановителей, таких, как мука, для восстановления глета и получения необходимого количества металлического свинца.

Кальцинированная сода

Карбонат натрия, или кальцинированная сода, — постоянная составная часть флюсов, применяемых при плавке силикатных руд. Свойства карбоната как флюса хорошо известны химикам-аналитикам, которым при определении различных катионов и анионов приходится сталкиваться с растворением остатков, нерастворимых в кислотах. В присутствии двуокиси кремния карбонат натрия образует силикат натрия с выделением двуокиси углерода. Эти силикаты взаимодействуют с различными окислами, образуя сложные силикаты. При пробирной плавке карбонат натрия наряду с глетом и бурой способствует образованию сложных боратов и силикатов, что облегчает извлечение благородных металлов свинцом.

Буря

Буря $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ или плавная буря $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ представляют собой легкоплавкие кислые флюсы. Автор предпочитает плавную бурю, так как при плавлении из водной буры выделяется вода и происходит вспучивание плава, что служит иногда причиной потерь. Буря, нагретая до 500° , при плавлении образует вязкий плав. Применяя соответствующие приемы и количества плавной буры, можно обеспечить определенную вязкость шлака на период времени, необходимый для разложения руды и одновременного извлечения благородных металлов свинцом. Буря понижает температуру плавления шлака и легко растворяет окислы неблагородных металлов, присутствующие в рудах совместно с благородными металлами. Избыток буры ухудшает плавление. У кислых руд шлак может стать вязким и неомогенным. К тому же, когда буры слишком много, веркблей трудно отделяется, шлак прилипает к нему и его приходится отбивать молотком. Плавную бурю часто используют при шерберовании и тигельной плавке тонко измельченных руд как покрытие, предохраняющее от механических потерь при выделении газов из плава.

Кварц

Кварц SiO_2 также применяют как кислую составную часть флюса для основных руд. Подобно буре, он взаимодействует с основными окислами металлов и образует силикаты, составляющие основную часть шлака. Так же, как буря, он предохраняет тигли и шерберы от корродирующего действия глета. Избыток кварца ведет к потерям благородных металлов в шлаке и иногда к образованию штейна, который может содержать благородные металлы. Кварц добавляют к флюсу в виде тонко измельченного порошка, стекла и т. д.

Глет

Глет PbO — легкоплавкий основной флюс. Глет действует в качестве флюса, а также реагирует с мукой в определенном соотношении и дает металлический свинец, который извлекает благородные металлы и образует веркблей. Сера также действует как восстанавливающий агент; для анализа сульфидных руд на золото предложены различные методы плавки. Флюсы составляются с учетом количества сульфидов в руде, используемых как восстановитель. Применяемое для золотых руд

сплавление с «железным гвоздем»*, в результате которого сульфиды удаляются более эффективно, для платиновых металлов не рекомендуют. Для сульфидных руд платиновых металлов автор рекомендует окисление воздухом или плавление с селитрой. Этот метод будет обсуждаться ниже. Глет, использованный в качестве флюса, быстро взаимодействует с кварцем и при 700° начинает плавиться. По сравнению с силикатами натрия соответствующие силикаты свинца плавятся при более низкой температуре. Большое сродство глета к кварцу сказывается в том, что его избыток разъедает стенки тигля. Если флюс не содержит достаточного количества кварца, то под действием глета тигель разъедается до дыр. Окислы металлов, такие, как окись меди, хорошо растворяются в расплавленном глете или сурике, образуя сильноосновной шлак, который также вызывает коррозию стенок тигля.

Пробиреры иногда отдают предпочтение сурику Pb_3O_4 ; шлак, который получается в этом случае, имеет такой же состав, как и при использовании глета. К сказанному можно добавить, что высокое содержание кислорода в сурике способствует протеканию реакций окисления.

Свинец

В процессе шерберования свинец применяют в качестве флюса и коллектора благородных металлов. В горячем шербере он окисляется и действует как сильноосновной флюс, поэтому свинец вводится в шербер в виде зерен.

Восстановители

Чтобы восстановить глет и получить веркблей, используют различные органические соединения. Обычно применяют муку, но ее можно заменить арголом (неочищенным битартратом калия), винным камнем $KHC_4H_4O_6$, крахмалом, растительным или животным углем и т. д. Последний применяют как восстановитель при железо-медно-никелевой плавке, описанной ниже.

Обычно любые плавки имеют либо окислительный, либо восстановительный характер. Кроме перечисленных выше, восстановителями при получении веркблея могут служить природные сульфиды, входящие в состав руд.

* Метод «железного гвоздя» основан на получении свинцового королька в результате восстановительного действия железных гвоздей, вводимых при пробирной плавке в шихту. — Прим. ред.

Классификация флюсов

Многочисленность методов, используемых для классификации флюсов, может вызвать неправильное их толкование. В литературе, посвященной классическому пробирному анализу, кислые и основные флюсы обычно классифицируют по соотношению между числом атомов кислорода в основной части формулы флюса и числом атомов кислорода в кислой части. Таким образом, среди силикатов моносилкат представляют как $2Na_2O \cdot SiO_2$, среди боратов моноборат — как $3Na_2O \cdot B_2O_3$. Бисиликаты и бибораты соответственно представляют как $Na_2O \cdot SiO_2$ и $3Na_2O \cdot 2B_2O_3$.

При описании этих соединений пользуются разной номенклатурой. Поскольку недавно предложенные правила не универсальны, в некоторых журнальных статьях можно встретить и классические и новые термины. Так, приведенный моноборат может быть назван по классической номенклатуре ортоборатом натрия, а по новой — боратом натрия (3:1). Кроме того, в химической литературе плавеную буру $Na_2B_4O_7$ называют гексаборатом, как это принято у пробиреров, и боратом натрия (1:2),

Таблица 18

КЛАССИФИКАЦИЯ СИЛИКАТОВ И БОРАТОВ

Химическая формула	Соотношения между числом кислотных и основных окислов	Номенклатура	
		пробирная	химическая
$2Na_2O \cdot SiO_2$	1:1	Моносилкат	Силикат натрия (2:1), ортосиликат натрия
$Na_2O \cdot SiO_2$	2:1	Бисиликат	Силикат натрия (1:1), метасиликат натрия
$2Na_2O \cdot 3SiO_2$	3:1	Трисиликат	Силикат натрия (2:3), мезосиликат натрия
$3Na_2O \cdot B_2O_3$	1:1	Моноборат	Борат натрия (3:1), ортоборат натрия
$2Na_2O \cdot B_2O_3$	3:2	Сесквигорат	Борат натрия (2:1), пирогорат натрия
$Na_2O \cdot B_2O_3$	3:1	Триборат	Борат натрия (1:1), метаборат натрия
$Na_2O \cdot 2B_2O_3$	6:1	Гексаборат	Натрийтетраборат (1:2), пирогорат натрия

натрийтетраборатом и пироборатом натрия — как принято у химиков-неоргаников.

Еще один недостаток, относящийся ко всем номенклатурам, заключается в невозможности различить основность окислов, например K_2O и MgO , и их кислотность, например B_2O_3 и SiO_2 . Таким образом, к бисиликатам относят $Na_2O \cdot SiO_2$ и $MgO \cdot SiO_2$. Различная способность к плавлению KOH и $Mg(OH)_2$ и окиси алюминия не позволяет сравнивать время и температуру, необходимые для получения жидкого флюса из всех основных окислов или из всех кислых окислов. Однако, предполагая, что за время плавки реакции проходят до конца, можно сравнивать максимальную способность к образованию флюсов у различных окислов. В табл. 18 приведены названия различных соединений, употребляемых пробирерами, и их номенклатурные названия.

При дальнейшем изложении применяются названия, которыми пользуются пробиреры.

Шлаки

Аналитическая номенклатура также применима и к составным частям шлака. Так, $2CuO \cdot SiO_2$ — это моносиликатный шлак; $5CuO \cdot SiO_2 \cdot B_2O_3$ относится к этому же типу.

При пробирном определении платиновых металлов шлаки можно рассматривать как силикаты и бораты окислов меди, железа и никеля, растворенные в силикатах и боратах свинца. Металлы, присутствующие в шлаке, можно иногда обнаружить по окраске шлака после его охлаждения. При плавке платиновых металлов чаще всего шлак прозрачен. Иногда требуется вести плавку в капелях и шерберах — в этих случаях чаще всего получается непрозрачный шлак.

Белые непрозрачные шлаки получают при большом содержании в материалах кальция, магния, алюминия и цинка. В шлак обычно переходят неблагородные металлы, сопутствующие платиновым металлам: медь, железо, никель со следами олова, кобальт, марганец, хром, селен и теллур. Следы металлов мало влияют на окраску шлака. Свинец, конечно, всегда присутствует во флюсах; так же как и плав силиката с кальцинированной содой, он образует бесцветные стеклообразные шлаки. Зеленый оттенок шлака указывает на железо(II). Последнее маскирует кирпично-красную окраску, которую придает шлаку силикат или борат меди(I). В присутствии железа шлак становится темным или черным. Большие количества марганца приводят к тем же результатам, но в присутствии одного марганца в небольших количествах шлак становится розовым или фиолетовым.

После плавки шлак следует осмотреть. Если он черный, то однородность его окраски можно проверить, отколов небольшой осколок.

Бэгби [234] так охарактеризовал хорошо приготовленный шлак:

1. Шлак должен иметь сравнительно низкую температуру образования, легко достигаемую в печах.

2. Шлак должен быть достаточно вязким при температуре, близкой к температуре его образования, чтобы удерживать полученные при восстановлении глета капли свинца во взвешенном состоянии, пока не произойдет разрушение соединений благородных металлов и они не сплавятся со свинцом.

3. При температуре, несколько превышающей температуру плавления, шлак должен быть жидким, чтобы капли свинца могли легко опуститься на дно.

4. Шлак не должен растворять благородные металлы и обеспечивать полное разложение руды флюсами.

5. Шлак не должен сильно разъедать тигель.

6. Удельный вес шлака должен быть низким, чтобы свинец хорошо отделялся от шлака.

7. В холодном состоянии шлак должен легко отделяться от свинца и быть гомогенным, что указывает на полное разложение руды.

8. Шлак должен содержать практически все примеси, имеющиеся в руде.

Говоря об оптимальном составе шлака для каждой руды, Бэгби [234] высказал мнение, что при работе с одной и той же рудой два пробирера используют флюсы с неодинаковым соотношением компонентов, поэтому, по-видимому, существует много возможных сочетаний четырех обычных компонентов флюса, но, несмотря на это, опытные пробиреры всегда получали близкие результаты. Смит [235] считал, что в каждом случае при выборе наиболее подходящего флюса нужно полагаться на знания и опыт пробирера. Автор книги с этим вполне согласен.

Температура плавления

При определении благородных металлов пробирным методом существенную роль играют начальная температура, скорость нагревания и конечная температура плавки. Очевидно, степень контроля этих факторов зависит в какой-то мере от характера нагрева (будет ли использована печь, обогреваемая газом и воздухом, коксом и воздухом или электричеством).

Начало плавления содержимого тигля желательнее контролировать. При температуре около 600° глет восстанавливается углеродом и образующиеся капли свинца гомогенно смешиваются с шихтой. Одновременно происходит относительно медленное химическое взаимодействие между составными частями флюса и рудой. Выделяющаяся двуокись углерода перемешивает реагирующие между собой основные и кислые составные части. Это очень важная фаза плавления, которая длится 15—20 мин; в зависимости от вязкости шлака ее продолжительность может несколько меняться.

После этой стадии температура повышается до температуры ярко-красного каления и при определении платиновых металлов достигает $\sim 1100\text{--}1200^{\circ}$. В этот период смесь становится менее вязкой и капли свинца, содержащие благородные металлы, опускаются на дно, образуя веркблей.

Некоторые пробиреры рекомендуют более высокую температуру (1200°), так как считают, что она позволяет благородным металлам, медленно растворяющимся в свинце, опуститься на дно тигля, где находится веркблей. Это, конечно, целесообразная мера, поскольку иридий или осмистый иридий с трудом взаимодействуют со свинцом; они имеют примерно такую же плотность, как золото, и должны легко опускаться на дно через расплавленный флюс. При плавке проб, содержащих большие количества иридия, пробирер может окончить плавку при 1200° . По мнению автора книги, во многих случаях конечная температура не должна намного превышать 1100° . В печи такого типа, какая показана на рис. 17 (ч. 2, гл. 7), описанный выше начальный процесс плавления не требует регулирования температуры. Тигель с шихтой помещают в печь при температуре около 900° . По-видимому, скорость нагрева холодной шихты достаточна для одновременного выделения свинца и разложения руды. Температуру поднимают медленно, что позволяет ее контролировать, доводя до максимального значения $1100\text{--}1200^{\circ}$. Обычно этот период занимает 50—60 мин; он может быть значительно увеличен, если требуется более длительное нагревание. В течение конечного периода плавки, составляющего около 20 мин, шлак достаточно жидкий. В различных заводских лабораториях шихта вводится при температуре около 950° и выдерживается при этой температуре в течение 45 мин перед переплавлением. Были исследованы потери в шлаках каждого из шести платиновых металлов. Величины этих потерь в зависимости от содержания этих металлов и состава шлака будут обсуждаться ниже.

Веркблей

В литературе отсутствуют данные, указывающие оптимальные размеры веркблея для руд или образцов определенного типа. Было установлено, что вес веркблея должен увеличиваться с увеличением веса шихты, возрастая от минимального произвольно установленного количества. С другой стороны, результаты определения серебра пробирным методом показывают, что коллектирующая способность определенного количества свинца находится в строгой зависимости от количества шихты.

Несомненно, минимальный вес свинца при количественном коллектировании благородных металлов определяется их содержанием в образце руды. Такая зависимость не нашла пока численного выражения.

Можно, однако, подходить к этой проблеме с разумной точки зрения. Принято считать, что размер веркблея должен составлять 25—35 г. Из приведенных ниже данных следует, что веркблей весом 10 г в некоторых случаях неполностью коллектирует металлы. Можно ожидать, что при высоком содержании благородных металлов избыточное количество свинца (выше 35 г) может несколько улучшить коллектирование за счет осаждения из расплавов больших количеств свинца. При необходимости применяют большее количество свинца, что не должно сопровождаться увеличением расхода глета, добавляемого с флюсом.

В литературе практически не имеется сведений, касающихся состояния растворенных в свинце металлов и металлов, образующих с ними механическую смесь. Система, состоящая из свинца и шести платиновых металлов, чрезвычайно сложна, и судить о ней можно только исходя из более простых систем. Возможно, что иридий иногда образует механическую смесь со свинцом. Это относится также к осмистому иридию. Поскольку компоненты сплава обладают большой плотностью ($\rho = 22,42$), они концентрируются в верхней части веркблея. По этой причине обычная ковка веркблея для получения бруска не рекомендуется из-за возможных механических потерь. Обычно веркблей должен быть блестящим и ковким.

В тех случаях, когда шлак прилипает к веркблею, его удаляют осторожным постукиванием тонкой металлической палочкой.

Веркблей, содержащий много примесей, подвергают шерберованию. Примеси могут попадать в веркблей вследствие высокого содержания в руде неблагородных металлов, таких, как медь и никель, или при неудачном выборе состава флюса. «Грязные веркблеи» нельзя купелировать, так как неблагородные металлы, осаждающиеся на поверхности капли, могут увлекать за

собой ценные металлы, а купелированный веркблей останется загрязненным. Кроме того, при последующей мокрой обработке веркблея присутствие избытка неблагородных металлов создает новые трудности.

Шерберование

Процесс шерберования может иногда заменить тигельную плавку. Он широко применяется в некоторых видах пробирной плавки серебра и золота. Руду смешивают со свинцом и засыпают сверху бурой. Реакции протекают так же, как и при тигельной плавке, но, кроме того, в этом случае происходит взаимодействие составных частей шихты с воздухом. Окисленный свинец составляет часть расплавленной смеси, а неокисленный действует как коллектор. Шерберная плавка обычно не рекомендуется для определения благородных металлов, но она применяется для сокращения размера веркблея и, как указано выше, для очистки загрязненных веркблеев. В этом случае веркблей переносят в шербер (см. ч. 2, гл. 7, рис. 14) и покрывают несколькими граммами буры, количество которой определяется степенью загрязнения пробы. При 1050—1100° в присутствии воздуха расплавленный свинец окисляется и вместе с бурой образует шлак с окислами неблагородных металлов. Шлак быстро перемещается к периферии шербера, а расплавленный свинец образует центр, или *глаз*, плава. Содержимое шербера можно разливать так же, как при тигельной плавке.

Купелирование

В классическом методе пробирной плавки со свинцовым коллектором часто необходимо присутствие серебра. Веркблей наряду с благородными металлами должен содержать серебро в количестве, достаточном для коллектирования благородных металлов и проведения последующего разделения. Процесс получения серебряного королька носит название купелирования.

Пробирным анализом иногда называют метод плавки, основанный на процессе купелирования без серебра для получения смеси благородных металлов. В этом случае редко получается сферический корольек; обычно образуется бесформенный остаток. Этот метод применяют при анализе наиболее распространенных благородных металлов и в том случае, когда не нужна большая точность. Последующий анализ состоит из процесса растворения, после чего следует один из приведенных выше методов разделения, выбор которого зависит от состава остатка.

Методика выполнения и характеристика купелирования детально описаны для золота и серебра, особенно для первого. Подробно купелирование описано в фундаментальных книгах таких авторов, как Бэгби [234], Смит [235], Фултон и Шервуд [14] и др.

Относительно купелирования корольков, содержащих платиновые металлы, имеется сравнительно мало экспериментальных данных. Однако некоторые данные, полученные для серебра, можно использовать и для платиновых металлов. Вероятно, контроль температуры, необходимый при определении серебра, вследствие его летучести не имеет такого значения при определении платиновых металлов.

Для купелирования применяют сосуды, называемые *каплями*. Их формы и характеристики обсуждаются в ч. 2, гл. 7 (рис. 15).

При определенной температуре под действием воздуха веркблей в капели окисляется с образованием глета, который при этой температуре находится в расплавленном состоянии. Отделяясь от благородных металлов, глет смачивает каплю и поглощается ею, увлекая за собой такие неблагородные металлы, как медь и никель. Обычно хорошие капли могут поглотить около 98,5% образовавшегося глета; оставшиеся 1,5% испаряются. Процесс купелирования довольно интересен; при правильно выбранных условиях свинец быстро плавится и затем образует серую окалину глета на поверхности расплавленного металла. Плавление металла проходит быстро, и сплав быстро обнажается. Этот процесс известен как «обнажение» или «раскрытие». Если в начальной стадии плавления обнажения не происходит, то пробу считают «замерзшей». Иногда замерзший сплав можно снова «оживить», повысив температуру и поместив кусок древесного угля возле капели. Автор предпочитает выбирать замерзшие корольки.

Замерзание обычно наблюдается, если вносить веркблей при низкой температуре или если во время купелирования происходит понижение температуры. По мере протекания купелирования жидкий глет стекает с поверхности расплавленного свинца и поглощается каплей, образуя бледно-красное или черное кольцо на поверхности капели. Кристаллы глета, имеющие вид перьев, могут появиться на боковых стенках капели над свинцом. При пониженных температурах эти кристаллы собираются и закрывают сплав, что приводит к его замерзанию. Обычно к концу купелирования целесообразно повысить температуру. Теоретически это можно объяснить увеличением доли благородных металлов в сплаве по мере удаления свинца. Повышение температуры необходимо для удаления следов свинца, что имеет

наибольшее значение при анализе серебра и менее важно при определении золота. Однако, по мнению автора, таким образом полностью свинец не удаляется, и если вслед за купелированием применяется мокрая обработка остатка благородных металлов, то повышение температуры позволяет только немного сократить количество свинца.

При определении золота и серебра, а иногда и платиновых металлов конец купелирования определяется по кратковременному внезапному осветлению поверхности королька — бликованию, что происходит после удаления последней очень тонкой пленки глета с поверхности королька и сопровождается предварительной игрой цветов — цветением, которое длится несколько секунд; после этого корольек тускнеет и затем внезапно вспыхивает — бликует. У платиновых металлов конечная стадия купелирования не всегда хорошо заметна. Платиновые металлы различно влияют на характер поверхности холодного серебряного королька, о чем будет сказано ниже.

Неправильное или быстрое охлаждение серебряного королька, содержащего благородные металлы, может сопровождаться внезапным выделением кислорода, который довольно хорошо растворяется в серебре. В результате происходят выбросы из королька. Этот процесс называется «выбросом» или «разбрызгиванием». Для золото-серебряных корольков образование выбросов нежелательно, так как мешает связыванию золота во время процесса отделения. Внезапное разбрызгивание может вызвать механические потери платиновых металлов. При использовании различных методов разваривания королька после разделения всегда остается нерастворимый остаток, анализ которого при помощи мокрых методов не вызывает затруднений.

Следует особо отметить, что коллектирование в серебряном корольке и его последующая обработка, проведенная надлежащим образом, служат эффективным методом определения золота, палладия и платины, содержащих следы родия, иридия и рутения. Для осмия коллектирование совершенно неприменимо. При высоком содержании малорастворимых платиновых металлов и при определении осмия предпочтительна прямая мокрая обработка веркблея. К сожалению, мокрые методы анализа веркблея осложняются присутствием в растворе значительного количества солей свинца. Осаждение свинца в виде сульфата из азотнокислого раствора после разварки — малоэффективная аналитическая операция, так как из упаренного фильтрата выделяются еще значительные количества сульфата свинца в смеси с палладием, следами платины и, возможно, родия и т. п. Повторная обработка сульфата свинца уксусом аммония для вы-

деления следов платиновых металлов или шерберование затруднительны и не дают точных результатов. Анализ веркблея имеет преимущества перед сплавлением на серебряный корольек, и можно надеяться, что в будущем появится такой метод, который позволит выделить свинец после растворения веркблея в кислоте. Для быстрого определения платиновых металлов лучше получать серебряный корольек, а не свинцовый.

Влияние платиновых металлов на внешний вид серебряного королька

Некоторые авторы утверждают, что по внешнему виду серебряного королька можно определять в нем платиновые металлы не только качественно, но приблизительно и количественно.

Баннистер и Патчин [237] изучали бинарные системы платиновый металл — золото и платиновый металл — серебро. Они рассматривали влияние платинового металла на поверхность королька не только качественно, но также пытались определить по специфическим изменениям поверхности минимальное содержание каждого платинового металла. Байерс [238] описал внешний вид королька для бинарных систем платиновый металл — серебро и показал, что при содержании платины 0,1% наблюдается изменение поверхности серебряного королька. Однако такое заключение не подтверждается наблюдениями автора книги, проводившего купелирование более тысячи раз. Байерс [238] определял влияние осмия на серебряный корольек, но не указал, каким способом определялся состав корольков. Возможно, что о соотношении между осмием и серебром в корольке судили только по тем количествам осмия, которые вводили в корольек. Между тем при купелировании серебряно-осмиевого королька при высоком содержании осмия происходит его улетучивание, а при малом содержании он полностью теряется.

Байерс [238] исследовал также внешний вид поверхности королька бинарных систем платиновый металл — золото и установил, что ряд платиновых металлов чаще образует соединения с золотом, а не с серебром. По данным Лангера и Джонстона [239], шламы благородных металлов из Седбери содержат 372 ч. серебра и 13 ч. золота на 100 ч. платиновых металлов. В россыпях часто преобладает золото в смеси с самородной платиной. В этих случаях данные, приведенные Байерсом [238], очень важны, так как в отличие от серебра поверхность королька из чистого золота обычно гладкая и обладает характерной окраской.

При пробирном определении платиновых металлов серебро обычно добавляют в шихту в соотношении 15—20 ч. на 1 ч. общего количества платиновых металлов, чтобы облегчить разваривание королька в серной или азотной кислоте. Поэтому ниже обсуждаются только явления, происходящие на поверхности королька платиновый металл — серебро, в пределах указанных количеств металлов.

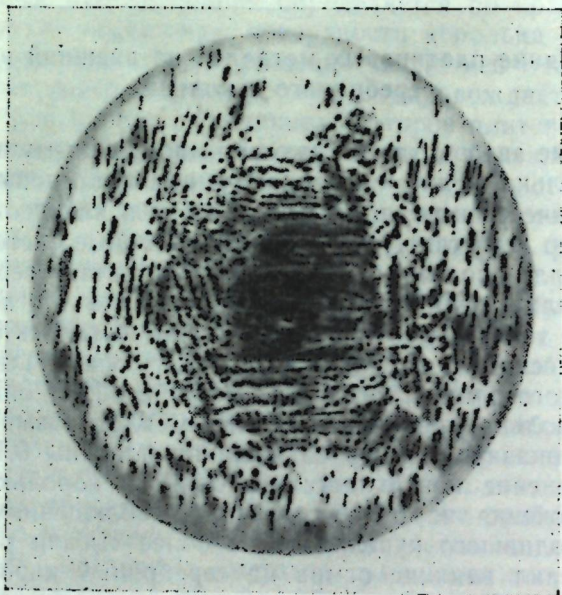


Рис. 3. 1 ч. Pt: 12 ч. Ag (увеличение 40, вес 30 мг).

В приведенных ниже примерах содержание платиновых металлов определяли с точностью до 0,5%. Температуру купелирования определяли оптическим пирометром на стенке капли из костяной муки. Действительную температуру королька не определяли. Во всех случаях (если не указано особо) температура купелирования составляла $950 \pm 25^\circ$. По окончании купелирования медленно охлаждали королёк, чтобы избежать разбрызгивания.

Корольки, содержащие платиновые металлы, сравнивали с корольками из чистого серебра, приготовленными в одинаковых условиях, и отдавали на анализ трем опытным аналитикам, которым состав корольков был не известен. Корольки ярко освещались, и это позволяло рассматривать их с помощью микроскопа, дающего увеличение в 40 раз,

Бинарные системы

Платина — серебро

При высоком содержании платины (рис. 3) на гладкой поверхности королька появляется характерный рисунок, состоящий из мелких ямок. При уменьшении содержания платины эти ямки располагаются реже.

В случае королька, изображенного на рис. 4 и содержащего 1 ч. платины на 50 ч. серебра, влияние платины меньше, а на рис. 5 — больше, хотя в этом корольке 1 ч. платины приходится на 60 ч. серебра. Это показывает, что изменение поверхности королька, вызываемое присутствием платины, весьма приблизительно соответствует ее содержанию. Когда содержание платины составляет менее 1 ч. на 90 ч. серебра, пробирер не может отличить этот королёк от чисто серебряного, имеющего тот же размер и полученного в тех же условиях. Сравнивая рис. 6, на котором изображен чистый серебряный королёк, с рис. 4, где приведен королёк, содержание платины в котором лежит в пределах границы чувствительности метода определения, можно заметить, что при малом содержании платины определить трудно. На рис. 7 также приведен серебряный королёк. Нижняя, неровная часть королька — это та часть, которая соприкасается с каплей.

Палладий — серебро

В присутствии большого количества палладия (рис. 8) королёк похож на платино-серебряный, поскольку он имеет гладкую поверхность, покрытую ямками, которые, однако, меньше по размеру и не так равномерно распределены.

Иридий — серебро

Если в корольке содержится большое количество иридия (рис. 9), то появляется пятно неправильной, чаще всего вытянутой формы, покрывающее значительную часть поверхности королька. Очень часто от основного королька отделяются небольшие частицы. При малом содержании иридия форма королька приближается больше к сферической и на ней выступают группы кристаллов черно-синего цвета, разбросанные по всей поверхности. При совсем малом содержании иридия королёк принимает такую же форму, какая наблюдается при низком содержании платины,

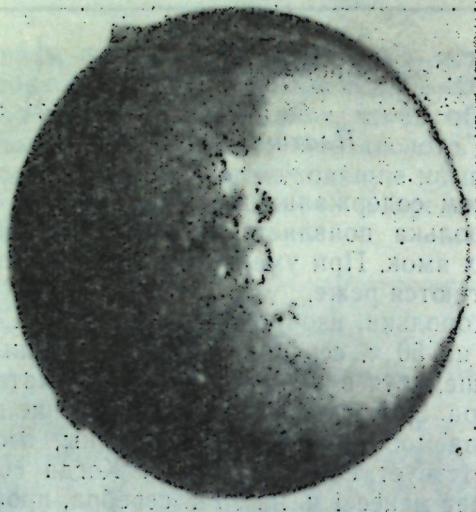


Рис. 4. 1 ч. Pt:50 ч. Ag (увеличение 30, вес 40 мг).

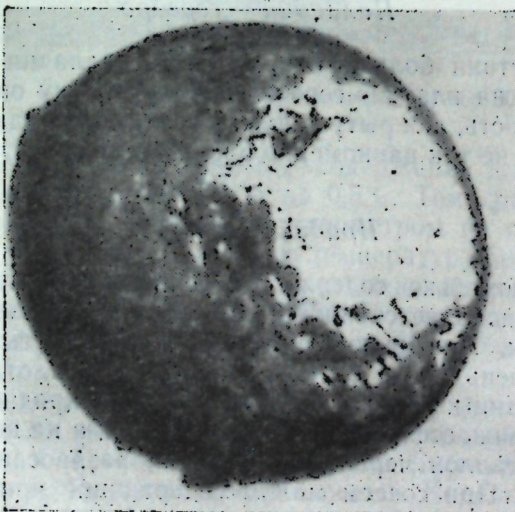


Рис. 5. 1 ч. Pt:60 ч. Ag (увеличение 30, вес 40 мг).



Рис. 6. Ag (увеличение 30, вес 40 мг).



Рис. 7. Ag (увеличение 30, вес 40 мг).

Родий — серебро

Большие количества родия придают корольку неправильную форму (рис. 10) и делают поверхность угольно-черной и очень шероховатой.

По мнению автора этой книги, в описанных выше условиях присутствие платины и палладия можно уверенно определять

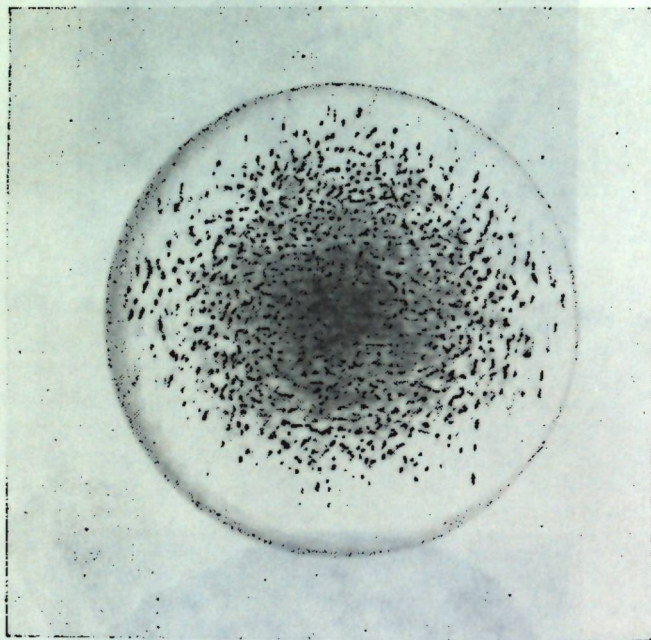


Рис. 8. 1 ч. Pd : 10 ч. Ag (увеличение 40, вес. 30 мг).

только при их содержании в количестве 1 ч. платины или палладия на 70 ч. серебра. Дополнительные исследования корольки весом 500 мг и 10 мг показали, что предел чувствительности при определении платины также составляет 1 ч. платины на 70 ч. серебра.

Многокомпонентные системы

Для анализа готовили корольки, содержащие платиновые металлы приблизительно в тех же соотношениях, в которых они находятся в норитовых рудах (8,3 ч. платины, 9,4 ч. палладия, 0,6 ч. родия, 0,6 ч. иридия, 3 ч. золота). Корольки купелировали и анализировали так, как это описано для бинарных систем.

На рис. 11 приведена фотография поверхности такого королька. Нетрудно заметить, что она отличается от поверхности платино-серебряного королька. Исследование показало, что при описанных выше условиях платиновые металлы можно определить, если их общее содержание составляет 1 ч. или более на

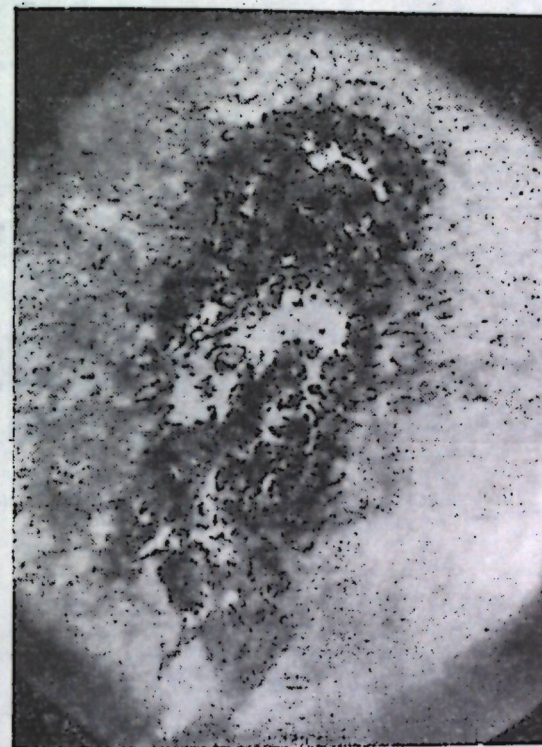


Рис. 9. 1 ч. Ir : 7 ч. Ag (увеличение 20, вес. 30 мг).

150 ч. серебра. Из рис. 12 видно уменьшение влияния платиновых металлов на характер поверхности королька с уменьшением их содержания.

Корольки, содержащие то же количество серебра и платиновых металлов, но имеющие вес 8 мг, готовили, как указано выше; предел чувствительности для них был таким же, как и для корольков весом 40 мг. По такой же методике были приготовлены и обработаны корольки с содержанием 23,1% золота, 3,2% иридия и 73,7% платины. Влияние платины на характер поверхности королька обнаруживалось при достаточно высоком

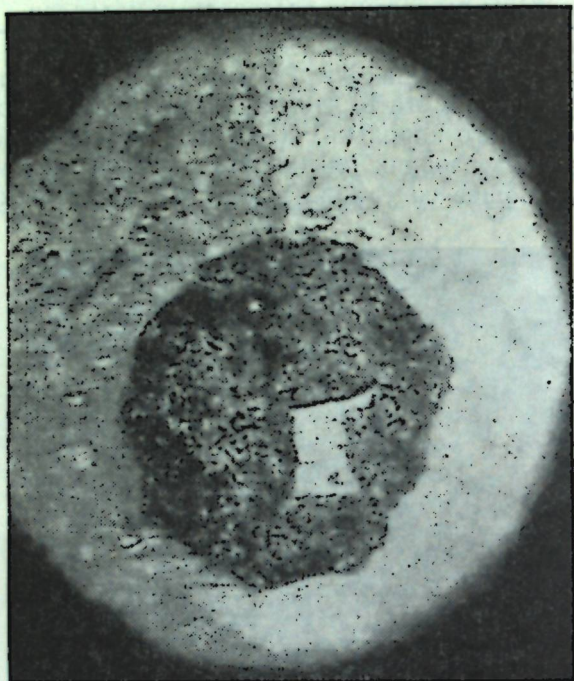


Рис. 10. 1 ч. Rh: 10 ч. Ag (увеличение 17, вес. 30 мг).



Рис. 11. 1 ч. платиновых металлов: 30 ч. Ag (увеличение 30, вес 40 мг).

содержании платиновых металлов; при соотношении между платиновыми металлами и серебром примерно 1:80 это влияние неразлично. В бедных серебром корольках пробиреру не удалось определять содержание платины.

Поскольку сведения о свойствах многокомпонентных систем платиновые металлы — серебро ограничены, автор книги счи-

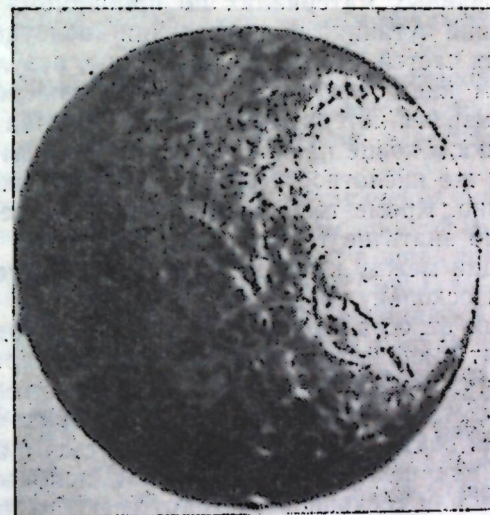


Рис. 12. 1 ч. платиновых металлов: 140 ч. Ag (увеличение 30, вес 40 мг).

тает, что исследованиям поверхности королька для качественного определения и грубой оценки содержания в нем платиновых металлов придается слишком большое значение.

У некоторых платино-серебряных корольков, полученных при температуре купелирования около 1300° , влияние платины на поверхность было иным, чем у корольков, нагретых до 950° . Скорость охлаждения, видимо, тоже оказывает заметное влияние на характер поверхности королька.

Опыт работы автора этой книги подтверждает положение Стэнли [240] о том, что иногда у одного из двух одинаковых корольков наблюдается изменение поверхности, у другого — нет.

При уменьшении количества серебра в корольке опытный аналитик может иногда установить, имеет ли руда по общему содержанию платиновых металлов промышленное значение; однако отсутствие изменений на поверхности королька не обязательно соответствует незначительному содержанию платиновых

металлов. Только химик-аналитик, хорошо знакомый с поведением серебряных корольков, содержащих платиновые металлы, и с чисто серебряными корольками, может приблизительно определить качественный состав платиновых металлов в корольке.

Потери платиновых металлов со шлаками

В опубликованных материалах по пробирному анализу существует большая путаница в определении кислотности и основности составных частей шихты. К сожалению, результаты, полученные автором книги, не вносят ясности, так как не всегда понятно, чем вызваны потери платиновых металлов в шлак, кислотностью шлака в конце плавки или содержанием силиката во флюсе. К тому же кислотность шлака редко можно рассчитать достаточно точно. Кроме того, чтобы иметь точное представление, необходимо знать не только основной состав флюса, но и характер реакций между кислыми и основными составными частями шихты. Поскольку состав всех применяемых в пробирном анализе жидких флюсов очень сложен и происходящие в нем реакции зависят в значительной степени от температуры и времени нагревания, можно только очень приблизительно оценить возможную кислотность всей шихты. Таким образом, шлаки, которые считаются нейтральными, могут оказаться в значительной мере кислыми или щелочными. Ниже при использовании терминов «кислый» или «основной» исходят из учета простых реакций между кислыми и основными окислами всей шихты, т. е. рудой и флюсом. Здесь нужно предостеречь читателя от ошибочного понимания терминов «основной», «кислый» и «нейтральный». Ни один из этих терминов, применяемых в аналитической химии, нельзя применять к составным частям шлака. Так, нейтральный шлак надо рассматривать не как нейтральную соль, т. е. $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, а как шлак, содержащий равное количество основных и кислых окислов $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$. Потеря платиновых металлов с основными шлаками не означает, что шлак дает обычную щелочную реакцию, т. е. шлак может соответствовать $3\text{CuO} \cdot \text{SiO}_2$. Тот, кто хочет пользоваться другими представлениями о кислотности шлака, может сделать пересчет соотношения между флюсом и рудой. По этой причине в публикуемых методиках пробирного анализа должен быть полностью приведен состав шихты.

Автор этой книги в ряде работ пытался найти зависимость между составом шлака и потерями каждого из платиновых металлов со шлаком. Чтобы получить результаты, которые позволили бы сделать практические выводы, требуется точное знание тех форм, в которых платиновые металлы находятся в рудах.

К сожалению, сведений о типах минералов очень мало даже для руд разрабатываемых месторождений. Для любого месторождения можно дать общее заключение о форме нахождения наиболее распространенных платиновых металлов, но для таких металлов, как осмий, по-видимому, ничего не известно о форме нахождения его в природных материалах. Чтобы иметь представление о состоянии этого вопроса, нужно лишь ознакомиться с литературой, посвященной свойствам и анализу осмистого иридия. Минералогия осмистого иридия практически не изучена; о других природных материалах, содержащих осмий, известно еще меньше.

Следующим важным фактором, определяющим потери платиновых металлов со шлаками, является влияние их друг на друга. Так, например, количество осмия, переходящее в шлак, зависит от содержания в нем иридия.

Эти и другие факторы создают затруднения при приготовлении искусственных образцов руд путем простой добавки платиновых металлов. Так, по потере иридия в шлак в искусственной смеси нельзя судить о количестве этого металла, перешедшего в шлак, при анализе руд, содержащих иридий в форме осмистого иридия. И наконец, иногда потеря в шлак связана с присутствием металла в форме, которая обеспечивает более тесный контакт с расплавленным шлаком. В этих случаях даже при небольших потерях можно предположить, что они соответствуют максимальным потерям, наблюдаемым при плавлении природных руд и концентратов. Автор книги также нашел дальнейшее подтверждение тому, что наблюдаемые потери характеризуют способность каждого металла переходить в шлак. Кроме того, эти данные указывают на источники потерь.

Во всех приведенных ниже исследованиях, посвященных пробирному анализу, процесс плавки состоит во введении шихты в печь при 975° , затем повышении температуры до ее максимальной величины 1150° или 1200° и выливании сплава. Температуру в печи, применяемой в классическом пробирном анализе, контролируют пирометром Williams and Wilson 15KVA Global-type (ч. 2, гл. 7, рис. 16, а).

Определение рутения пробирным методом

Тирс, Грейдон и Биминш [21] определили источники потерь рутения в классическом пробирном методе. Состав шлака изменяли от кислого до основного; в расчет включали также состав шлаков, полученных при плавлении с селитрой и по методу железного гвоздя.

В кислом флюсе соотношение между кислыми и основными окислами равнялось 2:3; флюс состоял из кварца (20 г),

плавленной буры (4 г), окиси кальция (5 г), глета (78 г) и муки (3,5 г). Для получения королька было достаточно 27 г глета. В основном флюсе соотношение кислых и основных окислов составляло 0,62; флюс содержал кварц (10 г), плавленную буру (2 г), окись кальция (21 г), кальцинированную соду (52 г), глет (81 г) и муку (3,5 г). Для получения королька требовалось 27 г глета.

Другой кислый флюс с соотношением кислотных окислов и основных 1,8 имел следующий состав: кварц (17 г), плавленная бура (7 г), окись кальция (3,5 г), кальцинированная сода (23 г), глет (52 г) и мука (3,5 г). Для получения королька достаточно 27 г глета. Окисляющие флюсы применяли для пиритных руд с восстанавливающей способностью 9,5 (по этой же шкале восстанавливающая способность $\text{FeS}_2 = 12,0$; см. методику 54). Состав флюса: кварц (19 г), кальцинированная сода (25 г), глет (54 г), нитрат калия (26 г) и руда (0,5 пробирной тонны).

Для анализа проводили также плавку по методу железного гвоздя. Авторы определяли содержание рутения в газах при тигельной плавке и купелировании, а также в шлаках и капелях. При определении использовали в качестве изотопного индикатора радиоактивный рутений; в некоторых случаях эти определения дополняли химические методы анализа. Нужно отметить, что для получения гомогенной смеси активного и неактивного рутения нельзя ограничиться простым ее встряхиванием; необходимо дважды перегазовать смесь растворов. В табл. 19 и 20 суммированы полученные результаты.

Полученные данные показывают, что даже в идеальных условиях теряются значительные количества рутения. Интересно, что, кроме недопустимых потерь, наблюдаемых при плавке по методу железного гвоздя, при использовании кислых, основных или других флюсов потери были приблизительно одинаковыми. Потери в шлак уменьшаются при повышении температуры и увеличении продолжительности плавления.

Важно отметить, что потери при купелировании иногда значительны, однако они объясняются не улетучиванием рутения, как принято считать, а поглощением капелью. Из этих данных следует, что купелирование рутениево-свинцового королька неприемлемо. По мнению автора, надежным методом определения рутения и осмия после их коллектирования свинцом можно считать только мокрую обработку веркблея без купелирования. Такой метод описан в методике 28. Может показаться удивительным, что потери, связанные с улетучиванием рутения при плавке и купелировании, незначительны и что допустимо плавление с такими сильными окислителями, как селитра.

Таблица 19

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ ПРОБИРНЫМ МЕТОДОМ [21]

Номер флюса	Флюс	Вес флюса, г	Соотношение кислых и основных окислов	Вес, г		Время плавления и муфель, мин	Температура, °C		Примечания
				королька	шлака		начальная	конечная	
1	Бисиликат	100	1,8:1	24	70	40	815,6	982,2	Проба после промывания бурой и частичного купелирования до 6,5 г
2	Бисиликат	100	1,8:1	25	70	50	926,7	1093,3	
3	Бисиликат	100	1,8:1	28	65	60	815,6	1093,3	
4	Бисиликат	100	1,8:1	26	60	60	815,6	1093,3	Проба после частичного купелирования до 6,5 г
5	Плавление с селитрой	100	SiO_2 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 2 г 25 г	16	90	60	815,6	1093,3	
6	Плавление с селитрой	100	Na_2CO_3 PbO 50 г 40 г	24	85	60	815,6	1093,3	
7	Плавление с селитрой	100	Мука 0,5 пробирной тонны руды (В. С. = 9,5) ^а	22	85	60	815,5	1093,3	Корольки промывы бурой для удаления сульфидного шлака
8	Бисиликат	107	0,77:0,33	34	55	60	871,1	1093,3	
9	Субисиликат	130	0,49:0,79	30	85	120	760	1204,4	
10	Субисиликат	130	0,49:0,79	32	90	180	760	1315,6	Эти шлаки — в основном сульфид железа
11	Бисиликат	107	0,77:0,33	30	70	40	871,1	1093,3	
12	Плавка по методу железного гвоздя	133	SiO_2 2 г	42	110	75	871,1	1150	
13	Плавка по методу железного гвоздя	132	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ Na_2CO_3 PbO 25 г 50 г 40 г	38	105	75	871,1	1150	
			Мука 0,5 пробирной тонны руды (В. С. = 9,5) ^а						

^а Вес спитца, выделяемого из глета при действии 1 г сульфидной руды, называют «восстановительной способностью руды» или для краткости В. С. — Прим. ред.

Таблица 20

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ ПРИ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКЕ [21]

Номер флюса	Найдено импульсов ^а						в газе при купели- ровании	всего б	Примечания
	в корольке	в шлаке	в плавильных газах	в буре для промыкания	в капели	в газе			
1	380±2	144±15	0,6±2	—	—	—	—	525±19	Плавильные газы не контролировали По другим данным 0,05 мг или меньше
2	472±3	57±10	4±3	—	—	—	—	533±6	
3	428±2	38±8	—	7±3	53±4	0,0	0,0	526±17	
4	428±2	53±6	—	—	53±4	0,0	0,0	534±12	
5	450±2	55±3	1±3	20±4	—	—	—	526±12	38±8 импульсов, или 0,41 мг, найдено в филь- trate после осаждения тионалидом
6	398±2	100±3	1±3	13±4	—	—	—	512±12	
7	382±2	129±3	1±3	11±4	—	—	—	523±12	
8	498±2	29±7	0,0	—	—	—	—	527±9	
9	457±2	38±12	0,0	—	—	—	—	495±14	Причины отклонений не- известны Импульсы на железном гвозде отсчитаны грубо
10	490±2	34±10	—	—	—	—	—	524±14	
11	436±2	117±10	—	—	—	—	—	553±12	
12	358±2	12±2	0,0	10±3	—	93 ^в	—	470	
13	290±2	34±15	0,0	11±3	—	188 ^в	—	520	

^а Число импульсов с поправками на распад и абсорбцию, отнесенное к стандарту.^б Взято 523±3 импульса.^в Найдено на железном гвозде.

Определение осмия пробирным методом

Аллан и Бимиш [241] исследовали источники потерь осмия при пробирной плавке свинцом. Для осмия, так же как и для рутения, потери при пробирной плавке в оптимальных условиях составляют 6%. В отличие от рутения потери осмия зависят от состава шлака и количества осмия в пробе. Так же как и при плавке рутения, скорость плавления, по-видимому, оказывает влияние на точность определения. Испытывали различные флюсы, состав которых приведен в табл. 21. Нужно заметить, что для всех флюсов, кроме окисляющих и плавления по методу железного гвоздя, состав флюса был примерно таким же, как состав шлака, т. е. руду не добавляли.

Было найдено, что потери осмия зависят от вязкости шлака. Для флюсов одинаковой кислотности лучшие результаты получены с менее вязким шлаком. При медленном плавлении с кислыми флюсами потери осмия увеличиваются; для рутения наблюдается обратное. Основные флюсы обычно приводят к большим потерям, даже если шлак достаточно жидкий. Улетучивание осмия из тигельной смеси с основным флюсом также больше, чем с кислым флюсом, особенно если содержание осмия в шихте велико. При плавлении основной шихты (№ 4, табл. 21) в течение 4—5 час потери осмия возрастают как за счет улетучивания, так и перехода в шлак. Вязкие слабокислые флюсы (№ 2, табл. 21) ведут себя подобно основным (№ 4), причем для определения осмия требуется пятикратная переплавка шлака.

Вероятно, в некоторых условиях осмий, подобно иридию (см. ниже), взаимодействует с составными частями шлака и затем не переходит в свинец. При плавке образцов солей осмия с основным флюсом № 4 в отсутствие коллектора (свинца) образуются шлаки, в которых удается обнаружить после трех переплавок только 50% взятого осмия.

На пробирное определение осмия, по-видимому, влияет присутствие в шлаке кварца. В присутствии нейтрального шлака (№ 5, табл. 21), не содержащего свободного кварца, происходит наиболее полное извлечение осмия свинцом. Нейтральный шлак (№ 6, табл. 21), содержащий кварц, также дает хорошие результаты, но он менее эффективен, чем шлак, не содержащий кварца. Важно отметить, что из всех шлаков лучшим оказался нейтральный шлак без двуокиси кремния. Руды, содержащие платиновые металлы, почти всегда содержат двуокись кремния, и, кроме того, флюсы, содержащие много плавящей буры, быстро разрушают шамотовые тигли. Сульфидные руды, как окислое, можно плавить с селитрой. При малом содержании осмия (2 мг или менее) в этом случае можно обнаружить 99%

Таблица 21

СОСТАВ ФЛЮСОВ [241]

Номер флюса	Тип флюса	Соотношение кисл.-окислов и основных	Содержание, %					
			кварца	плавценой бурь	окиси кальция	соли	глет	нитрата калия
1	Стеклообразный крем- незем		8	3	2	11	16	0
2	Очень кислый (средней вязкости)	0,75:0,32	19	4	5	0	46	0
3	Очень кислый (очень вязкий)	0,95:0,37	10	21	0	19	20	0
4	Основной флюс	0,3:0,6	13	2	3	23	72	0
5	Нейтральный флюс (без кварца)	0,65:0,59	0	22	5	35	20	0
6	Нейтральный флюс (с кварцем)	0,58:0,54	12	6	5	35	20	0
7	Окисляющий флюс		0	9	0	21	70	15 ^a
8	Плавка по методу же- лезного гвоздя		2	25	0	50	40	15 ^a
9	Флюс для купелирова- ния		16	0	0	40	40	0

^a В. С. = 6,9 (см. табл. 19).

металла. Рекомендуют выливать шлак при температуре около 1200°. Для осмия, так же как и для рутения, метод железного гвоздя не пригоден. Большое количество осмия осаждается на гвозде, и железо трудно удалить, так как часть его осаждается на стенках тигля в виде окарины.

Вес веркблея, по-видимому, имеет небольшое значение, во всяком случае 25 г свинца вполне достаточно; большой избыток свинца мало или совсем не влияет на коллектирование. Для веркблеев весом менее 20 г наблюдается увеличение потерь в газовой фазе. Купелировать веркблен, содержащие осмий, нельзя. Удаление только нескольких граммов свинца при купелировании может привести к потере осмия. Наибольшие потери наблюдаются для веркблеев весом менее 10 г, а купелирование на серебряный королек может привести к полному разложению королька и потере всего осмия. Следует отметить, что, если осмий находится в виде осмистого придия, сказанное выше не имеет значения. Состав осмистого придия изменяется в такой степени, что никаких общих указаний в этом случае дать нельзя.

Хорошие результаты определения осмия путем пробирной плавки со свинцом в качестве коллектора были получены при быстром плавлении с нейтральными флюсами (№ 6, табл. 21) или с селитрой (№ 7, табл. 21) при температуре в конце плавки около 1200°. Целесообразно переплавить шлак один раз. Королек анализируют мокрыми методами, такими же, как для рутения (методика 28).

Различные источники потерь осмия исследованы Алланом [241] и суммированы в табл. 21—23.

Определение родия пробирным методом

Аллан и Бимиш [242] определяли потери родия в шлаке. Проведенное ими исследование сравнительно неполно, однако теперь уже накоплено достаточно фактов, указывающих на то, что родий можно удовлетворительно коллектировать свинцом. Данных о потерях его при купелировании нет, однако исследование поверхности родиево-серебряных корольков позволяет предположить, что малые количества родия можно определить с не меньшей точностью, чем платину и палладий. При определении миллиграммовых количеств родия возможны механические потери.

Состав флюсов и шлаков, применяемых для родия [242], приведен в табл. 24. Оказалось, что, если состав шлака изменяется от субсиликатного приблизительно до бисиликатного, потери родия не зависят от соотношения компонентов шлака. Кроме того, было найдено, что в большинстве случаев для полного

Таблица 22

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ ПРИ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКЕ [241]

Номер плавки	Тип флюса	Взято осмия, кг	Вес королька, г		Найдено осмия				Всего осмия, кг	Потери осмия, кг
			1	2	в 1-м корольке, кг	во 2-м корольке, кг	в газах 1-го плавления, кг	в газах 2-го плавления, кг		
1	3	5,37	36	49	5,20	8	0	0	5,21	0,16
2	3	5,39	41	40	5,10	31	0	0	5,13	0,26
3	3	5,36	40	40	5,04	28	3	0	5,07	0,29
4	3	5,39	37	43	5,13	8	5	0	5,14	0,25
5	4	5,41	44	31	5,04	12	25	2	5,08	0,33
6	4	5,40	43	34	5,19	10	23	1	5,22	0,18
7	4	5,36	40	43	5,07	1	13	8	5,09	0,27
8	4	5,38	42	36	4,98	18	1	0	5,00	0,38
9	4	5,37	43	36	4,95	10	5	8	4,97	0,40
10	4	5,38	42	39	5,04	27	8	15	5,09	0,29
11	5	5,37	43	47	5,28	63	0	20	5,36	0,01
12	5	5,38	46	35	5,28	2	7	0	5,29	0,09
13	5	5,37	45	41	5,25	2	12	0	5,26	0,11
14	5	5,37	41	43	5,30	15	0	0	5,32	0,05
15	5	5,40	44	41	5,25	10	3	0	5,32	0,08
16	5	5,39	43	39	5,25	1	1	0	5,26	0,13
17	6	0,194	45	42	0,193	1	0	1	0,195	+ 0,001
18	6	0,222	40	40	0,212	0	2	0	0,214	0,008
19	6	0,172	40	38	0,169	0	2	0	0,171	0,001
20	6	0,508	45	41	0,493	3	5	6	0,507	0,001
21	6	0,482	38	40	0,470	1	3	5	0,478	0,004
22	6	0,535	47	40	0,523	1	0	0	0,524	0,01
23	6	2,00	44	38	1,98	0	0	0	1,98	0,02
24	6	2,10	45	43	2,09	0	0	0	2,09	0,01
25	6	2,25	35	43	2,17	16	3	0	2,19	0,06
26	6	2,25	45	35	1,92	239	0	3	2,16	0,09
27	6	2,55	40	42	2,40	3	0	0	2,40	0,15
28	6	3,20	40	39	3,02	3	0	0	3,02	0,18
29	6	4,34	38	39	4,14	3	0	0	4,14	0,20
30	6	5,41	40	50	5,28	40	24	8	5,35	0,06
31	6	5,39	45	32	5,16	8	12	8	5,19	0,20
32	6	5,35	43	43	5,16	10	0	0	5,17	0,18
33	6	5,37	42	46	5,16	2	4	0	5,17	0,20
34	6	5,36	43	41	5,20	0	0	0	5,20	0,16
35	6	5,38	44	41	5,18	5	0	0	5,19	0,19

Таблица 22а

СПЛАВЛЕНИЕ ПИРИТНОЙ РУДЫ С СЕЛИТРОМ (В. С. = 6,9)

Номер плавки	Взято осмия, кг	Вес королька, г		Найдено осмия						Потери осмия, кг
		1	2	в 1-м корольке, кг	во 2-м корольке, кг	в газах от 1-го плавления, кг	в газах от 2-го плавления, кг	при 1-м плавлении с газовым, кг	при 2-м плавлении с газовым, кг	
36	5,40	45	38	5,19	31	18	0	—	—	0,16
37	5,36	38	42	5,13	68	0	0	—	—	0,16
38	5,35	36	41	5,11	40	0	0	—	—	0,20
39	5,38	40	43	5,13	49	0	0	—	—	0,20
40	5,39	40	36	1,65	0,12	0	0	1,87	0,10	2,65
41	5,36	40	33	0,825	0,35	8	10	1,10	0,49	2,55
42	5,36	40	38	1,77	0,66	3	25	0,51	0,52	1,88

Сплавление пиритной руды (В. С. = 6,9) по методу железного гвоздя

Таблица 23

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ ПРИ ПРОВИРНОЙ ПЛАВКЕ С КИСЛЫМ ФЛЮСОМ 2 [241]

Номер плавки	Взято осмия, мг	Найдено осмия в корольках					Найдено осмия в газах, мкг					Всего найдено осмия, мг	Потери осмия, мг
		1, мг	2, мг	3, мг	4, мкг	5, мкг	1-й плавки	2-й плавки	3-й плавки	4-й плавки	5-й плавки		
43	5,38	3,98	0,67	0,13	22	38	88	122	116	48	40	5,25	0,13
44	5,36	4,46	0,20	0,16	40	20	60	40	40	20	20	5,06	0,30
45	5,40	4,18	0,31	0,22	20	14	110	66	40	26	32	5,02	0,38
46	5,36	4,70	0,24	0,08	16	—	36	48	16	8	—	5,14	0,22
47	5,34	4,22	0,48	0,16	44	—	27	110	24	0	—	5,07	0,27
48	5,38	3,98	0,67	0,13	22	38	88	122	116	48	40	5,26	0,12
49	27,71	25,12	0,51	0,05	94	20	196	24	36	24	10	26,08	1,63

Примечание. Вес полученных выше корольков колеблется в пределах 40—45 г.

Таблица 23а

КУПЕЛИРОВАНИЕ ОСМИЕВО-СВИНЦОВЫХ КОРОЛЬКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С НЕЙТРАЛЬНЫМ ФЛЮСОМ 6 [241]

Номер плавки	Взято осмия, мг	Вес королька, г	Найдено осмия			Вес частично купелированного королька, г	Найдено осмия в частично купелированном корольке, мг	Найдено осмия, мг
			в газе от купелирования, мг	в корольке, мкг	в капели, мкг			
50	5,38	48	4,47	8	188	—	—	0,71
51	5,35	45	4,11	0	70	—	—	1,17
52	5,40	45	4,77	0	72	—	—	0,56
53	5,36	45	0,121	—	42	5	4,92	0,28
54	5,40	44	0,133	—	—	40	—	—
55	5,35	46	0,063	—	20	7	5,04	0,22

Таблица 24

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РОДИЯ В РУДАХ ПРОВИРНЫМ МЕТОДОМ

Номер опыта	Тип руды	Соотношение кислот и основных окислов	Вес свинцового королька, г		Кислота, применяемая для разварки королька	Взято родия, мг	Найдено родия в корольках, мг			Ошибка, мг
			1	2			1	2	всего	
1	Силикат	0,514:0,349	27	30	HClO ₄	12,64	12,18	0,15	12,33	-0,31
2	Силикат	0,514:0,349	28	29	HClO ₄	16,26	16,31	0,08	16,39	+0,13
3	Силикат	0,514:0,349	27	27	HClO ₄	17,69	17,29	0,32	17,61	-0,08
4	Силикат	0,514:0,349	24	21	HNO ₃	11,17	10,52	0,22	10,74	-0,43
5	Силикат	0,514:0,349	24	23	HNO ₃	11,21	10,60	0,35	10,95	-0,26
6	Силикат	0,514:0,349	23	23	HNO ₃	10,71	10,35	0,17	10,52	-0,19
7	Силикат	0,514:0,349	9,6	20	HNO ₃	10,68	7,54	2,15	9,69	-0,99
8	Сульфид ^а	0,34:0,85	23	25	HNO ₃	10,69	10,06	0,44	10,50	-0,19
9	Сульфид ^а	0,34:0,85	23	25	HNO ₃	10,69	9,51	0,54	10,05	-0,64
10	Сульфид ^б	0,30:0,88	20	27	HNO ₃	10,69	10,84	0,20	11,04	+0,35
11	Сульфид ^б	0,30:0,88	20	26	HNO ₃	10,69	10,45	0,15	10,60	-0,09
12	Окись никеля	0,42:0,85	26	20	HClO ₄	10,69	9,96	0,78	10,74	+0,05
13	Окись никеля	0,42:0,85	29	26	HClO ₄	10,69	10,21	0,41	10,62	-0,07

^а Руду предварительно обжигали.

^б Руду сплавили с селитрой.

извлечения родия достаточно одной переплавки шлака. Если, например, потери родия составляют 0,5%, то переплавка второго шлака не нужна. Предполагают (без достаточных доказательств), что такие малые потери родия объясняются адсорбцией его материалом тигля. К сожалению, не имеется данных, подтверждающих, что при пробирной плавке родий из шлаков не извлекается. Это явление, как будет показано ниже, наблюдалось и для иридия.

Следует отметить, что шлаки с большим содержанием никеля практически не мешают извлечению родия в отличие от платины и палладия. Немногочисленные данные по пробирному определению родия указывают на его удовлетворительное извлечение. Как и в случае других платиновых металлов, для сульфидных руд достаточно хорошие результаты дает плавка с селитрой и образующийся сульфат калия не вызывает осложнений при анализе родия. Значительное уменьшение веса королька, как и предполагалось, ухудшает извлечение родия; уменьшение веса свинца до 10 г приводит к потере приблизительно 1% родия.

Определение иридия пробирным методом

При пробирной плавке иридий не образует сплава со свинцом, но коллектируется в расплавленном металле в виде суспензии. Чтобы избежать механических потерь при выливании сплава, содержащего иридий, Дейвис [244] рекомендовал охлаждать его в тигле. Однако такие же потери могут наблюдаться и при разбивании тигля для извлечения веркблея. Иридий обычно концентрируется в нижней части королька или же на поверхности вылитого свинцового сплава. Бэрфут и Бимиш [243] исследовали зависимость потерь иридия от состава шлака. В табл. 25 приведен перечень использованных шихт. В табл. 26 даны результаты определения иридия в корольках, полученных после плавки со шлаками различного состава.

Из табл. 26 следует, что одна плавка не обеспечивает полного коллектирования иридия, кроме тех случаев, когда его содержание мало. Чтобы собрать иридий, не извлеченный при первой плавке, нужны две переплавки кислых шлаков. Применение основных или субсиликатных шлаков приводит к серьезным потерям иридия. Кроме того, есть некоторые доказательства, что иридий, переходящий в основной шлак, неполностью извлекается при повторной переплавке шлака. В некоторых случаях в этих условиях было найдено лишь 80% иридия. Вероятно, иридий входит в состав какого-то прочного соединения с компо-

Таблица 25
СОСТАВ ФЛЮСОВ И ШЛАКОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИРИДИЯ [243]

Номер флюса	Соотношение кислых и основных окислов	Взято, г								
		флюса,	руды, про- бирная тонна	кварца	плавле- ной буры	окиси каль- ция	сода	глетта	се- литры	муки
1	0,72 : 0,4	100	—	25	10	5	35	78	—	4,5
2	0,84 : 0,452	107	—	80	16	20	—	312	—	14,0
3	0,26 : 0,575	114	—	8,0	3,0	7,4	28	65	—	3,5
4	0,435 : 1,05	122	—	12	6,0	50,0	35	61	—	3,5
5	0,635 : 0,681	126	—	—	22,0	5,0	35	61	—	3,5
6	0,24 : 0,60	141	1/4 а	7	—	—	18	112	4	—
7	0,694 : 0,778	114	1/2 а б	6	4	—	20	65	19	—
8	0,37 : 0,542	123	1/4 б	11	—	—	7,5	100	—	4,2
9	0,43 : 0,85	198	1/2 в	—	—	—	15	180	—	3,5
10	1,22 : 0,57	80	1/2 г	5	5	—	15	51	—	3,6

а Халькопирит; 23% Cu, 20% Fe, 15% SiO₂. В. С. — 6,9.

б Обожженный халькопирит.

в Никелевая окисленная руда; 20% Ni, 80% SiO₂.

г Железная окисленная руда; 40% Fe₂O₃, 60% SiO₂.

Таблица 26

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ В РУДАХ^а [243]

Номер флюса	Соотношение кислых и основных окислов	Номер опыта	Вес свинцового королька, г			Найдено Ir в корольке, мг				Ошибка, мг
			1	2	3	1	2	3 ^б	всего	
6	0,24 : 0,60	1	39	31	—	2,742	0,439	—	3,18	—1,86
		2	35	30	25	3,720	0,378	0,03	4,10	—0,94
		3	39	30	26	2,958	0,594	0,01	3,55	—1,49
		4	42	28	25	3,394	0,369	0,07	3,76	—1,28
8	0,37 : 0,542	5	35	23	20	3,636	0,047	0,01	3,68	—1,36
		6	35	20	24	3,228	0,075	0,04	3,30	—1,74
		7	30	15	—	1,849	0,382	—	2,23	—2,81
7	0,694 : 0,778	8	30	13	—	2,843	0,243	—	3,09	—1,95
		9	26	32	22	1,797	0,054	0,01	1,86	—3,18
9	0,43 : 0,85	10	28	32	21	2,130	0,035	0,00	2,17	—2,87
		11	54	20	—	1,508	0,460	—	1,97	—3,07
		12	57	23	—	2,234	0,223	—	2,46	—2,58
		13	29	31	—	5,129	0,00	—	5,13	+0,06
10	1,22 : 0,57	14	28	30	—	5,054	0,045	—	5,10	+0,05

а Взято 5,04 мг иридия.

б Определено колориметрически, с результатами гравиметрических определений не суммировалось.

нентами основного шлака, устойчивыми при высокой температуре.

Бэрфут и Бимиш отмечали, что между потерями иридия при плавке с селитрой и при плавке обожженной руды нет значительной разницы и что увеличение времени плавки сверх обычного не способствует большей полноте коллектирования иридия. Потери иридия как при сплавлении при 1200° в течение 40 мин, так и при нагревании от 815° до 1200° в течение 1,5 час сравнимы по величине.

Хорошее извлечение иридия из руд с высоким содержанием железа достигается при использовании шлаков, состав которых близок к составу бисиликата. Для руд с высоким содержанием меди и никеля возникают серьезные затруднения. Обычный прием — применение шихты с большим количеством глета — в таких рудах не улучшает коллектирования иридия и вызывает загрязнение королька. Для руд с высоким содержанием меди и никеля рекомендуется комбинированный метод. После предварительной соответствующей кислотной обработки руды можно применять бисиликатные шлаки.

Несмотря на то что иридий механически захватывается свинцом, его можно определить с удовлетворительной точностью. Однако определять иридий нужно непосредственно в свинцовом сплаве, так как процесс купелирования часто приводит к большим механическим потерям. На этот факт, видимо, не все обращают внимание: в большинстве учебников по пробирному анализу даны методики определения иридия в серебряном корольке.

Плаксин и Маренков [245] сообщили, что при купелировании из 75-миллиграммового королька теряется почти 4% от 5 мг иридия.

Таблица 27

КУПЕЛИРОВАНИЕ СВИНЦОВО-ИРИДИЕВЫХ КОРОЛЬКОВ^a [243]

Номер опыта	Взято, мг		Соотношение Ag : Ir	Найдено иридия, мг	Потеря иридия, мг
	серебра	иридия			
1	100	4,19	25	3,94	0,25
2	125	4,24	30	4,02	0,22
3	150	4,52	40	4,32	0,20
4	100	1,50	70	1,23	0,27
5	100	0,88	100	0,75	0,13
6	150	0,86	150	0,79	0,07

^a Корольек весит 30 г.

В табл. 27 приведены полученные автором результаты, характеризующие процесс купелирования.

На различных частях поверхности всех серебряных корольков имеется черный налет (рис. 9). При увеличении соотношения серебра и иридия этот налет появляется только в нижней части королька, непосредственно над каплей. Кроме того, почти всегда, даже при таком высоком соотношении серебра и иридия, как 200 : 1, на поверхности капли около королька можно обнаружить черные частицы окиси иридия.

Несмотря на то что купелирование веркблея с целью получения сплава платиновых металлов с серебром использовалось в течение всего последнего столетия, этот метод нельзя рекомендовать при определении осмия, иридия и рутения. Следует снова указать на необходимость разработки улучшенных методов анализа свинцовых веркблеев, содержащих платиновые металлы.

Определение палладия пробирным методом

Фрайзер и Бимиш [246] определяли потери палладия на всех стадиях пробирного анализа. В табл. 28 приведен состав применявшихся ими флюсов и полученных шлаков. Ко всем этим смесям добавляли глет и муку в количестве, необходимом для получения веркблея весом 25 г.

В табл. 29 и 30 приведены количества палладия, найденные в свинцовых корольках, в которые введено 5 и 1 мг палладия.

Из данных, приведенных в этих таблицах, следует, что в отношении полного извлечения палладия ни одному из флюсов и шлаков нельзя отдать предпочтения. Однако количество палладия, найденное в первом свинцовом корольке, и число переплавок, необходимых для полного извлечения палладия, изменяются в зависимости от состава флюса и шлака. Данные, приведенные в табл. 29, показывают, что в третьем корольке находят значительное количество палладия только при применении кислых флюсов.

При применении очень кислых флюсов средней вязкости и при навеске палладия 5 мг немного палладия находят даже в четвертом корольке. При навеске палладия 1 мг и использовании только этого кислого флюса весь палладий не собирается в первом корольке.

Интересно отметить, что при использовании флюса, не содержащего кварца, достигают прекрасного концентрирования палладия. Однако флюсы такого типа едва ли можно использовать на практике, поскольку почти во все руды, содержащие благородные металлы, входит значительное количество кварца.

Таблица 28

СОСТАВ ФЛЮСОВ [246] ^а

Номер флюса	Тип флюса	Содержание, %						Общий вес смеси на 1 ана- лиз ^б , г.
		кварца	плав- ленной бурь	окиси каль- ция	сода	глет	селит- ры	
1	Силикатный (сте- кловидный)	20,0	7,5	5,0	27,5	40,0	—	35
2	Очень кислый (средней вязко- сти)	25,7	5,4	6,7	—	62,6	—	80
3	Очень кислый (низкой вязко- сти)	14,3	30,0	—	27,2	28,5	—	70
4	Основной	11,5	1,8	2,7	20,3	63,7	—	113
5	Нейтральный	—	26,8	6,1	42,7	24,4	—	80
6	Нейтральный	15,4	7,7	6,4	44,9	25,6	—	78
7	Окислительный (плавка с селит- рой)	4,0	2,6	—	16,9	58,8	17,7	133 ^б
8	Основной	3,5	4,6	—	7,1	84,8	—	220
9	Флюс для купе- лирования	—	14,9	—	28,4	56,7	—	140

^а К смеси перед введением металла добавляли глет и муку в количестве, необходимом для получения переклея весом 25 г.

^б Флюс перед введением металла смешивали с 0,5 пробирной тонны пиритной руды (В. С. = 6,5) и 28 г глета

и некоторые сопутствующие неблагородные металлы, например медь, никель, железо и т. п. Обычно эти неблагородные металлы отшлаковываются при использовании флюсов с большим содержанием глета. Флюс № 8 удобен для железо-медных руд, содержащих силикаты, однако такой шлак разъедает тигли, и при его применении рекомендуют немного понижать конечную температуру плавки.

Для никелевых руд наблюдаются значительные потери палладия в шлаках. Было найдено, что при двух переплавках общее извлечение палладия из шлаков составляет 83%. Ранее отмечалось, что потери при плавке никелевых руд наблюдаются и для иридия.

Поскольку платиновые металлы часто входят в состав сульфидных руд, следует указать на результаты, полученные при плавке с селитрой и флюсом № 7 (табл. 28): при одной лишь переплавке достигнуто почти полное извлечение палладия.

Таблица 29

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКЕ ^а [246]

Номер опыта	Тип флюса	Номер флюса	Вес свицового королька, г				Найдено палладия, мг						Поте- ряно палла- дия, мг
			1	2	3	4	в 1-м катоде остат- ке ^б	в сили- катном остат- ке	всего в 1-м катоде ролька	во 2-м катоде ролька	в 3-м катоде ролька	в 4-м катоде ролька	всего найдено
91	Кислый	2	27	17	22	23	4,415	0,025	4,440	0,306	0,130	0,026	4,90
92	Кислый	2	28	16	21	21	4,441	0,090	4,531	0,203	0,107	0,052	4,89
93	Кислый	2	20	19	25	22	4,418	0,065	4,483	0,301	0,090	0,036	4,91
72	Кислый	3	20	23	20	—	4,774	0,060	4,834	0,063	0,027	—	4,92
73	Кислый	3	17	21	18	—	4,809	0,045	4,854	0,069	0,041	—	4,96
74	Кислый	3	20	22	20	—	4,550	0,046	4,596	0,080	0,040	—	4,72
54	Основной	4	25	22	17	—	4,436	0,038	4,474	0,298	0,002	—	4,77
55	Основной	4	22	21	14	—	4,597	0,041	4,638	0,245	0,009	—	4,89
56	Основной	4	23	21	17	—	4,532	0,032	4,564	0,360	0,000	—	4,92
63	Нейтральный	5	24	22	21	—	4,880	0,048	4,928	0,012	0,002	—	4,94
64	Нейтральный	5	24	23	20	—	4,804	0,036	4,840	0,048	0,000	—	4,89
65	Нейтральный	5	20	23	20	—	4,881	0,064	4,945	0,038	0,004	—	4,99
48	Нейтральный	6	26	20	19	—	4,747	0,017	4,764	0,125	0,014	—	4,90
49	Нейтральный	6	27	18	20	—	4,749	0,009	4,758	0,088	0,003	—	4,84
50	Нейтральный	6	26	18	20	—	4,334	0,000	4,334	0,156	0,007	—	4,50
88	Окислительный	7	28	25	27	—	4,654	0,066	4,720	0,124	0,003	—	4,85
89	Окислительный	7	26	26	26	—	4,663	0,067	4,730	0,165	0,010	—	4,91
90	Окислительный	7	27	25	27	—	4,727	0,064	4,791	0,190	0,009	—	4,99

^а Взято 5 мг. палладия.

^б Найдено гравиметрически.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКЕ ^а [246]

Номер опыта	Флюс	Номер флюса	Вес свинцового королька г			Найдено палладия в корольках, мкг				Взято палладия, мкг	Ошибк. мкг
			1	2	3	1	2	3	всего		
94	Кислый	2	23	22	12	65	21	13	99	100	-1
95	Кислый	2	22	19	12	151	34	17	202	250	-48
96	Кислый	2	27	23	21	439	31	17	487	500	-13
97	Кислый	2	24	21	20	953	19	21	993	1000	-7
75	Кислый	3	21	28	-	90	2	-	92	100	-8
76	Кислый	3	21	28	-	240	1	-	241	250	-9
77	Кислый	3	25	28	-	500	2	-	502	500	+2
57	Основной	4	27	19	-	100	5	-	105	100	+5
58	Основной	4	27	20	-	247	3	-	250	250	0
59	Основной	4	27	20	-	505	13	-	518	500	+18
66	Нейтральный	5	25	21	-	103	2	-	105	100	+5
67	Нейтральный	5	26	19	-	230	2	-	232	250	-18
68	Нейтральный	5	24	18	-	497	8	-	505	500	+5
30	Нейтральный	6	23	23	-	100	3	-	103	100	+3
31	Нейтральный	6	25	22	-	242	2	-	244	250	-6
32	Нейтральный	6	25	22	-	477	12	-	489	500	-11
84	Окислительный	7	23	15	-	96	2	-	98	100	-2
85	Окислительный	7	27	18	-	238	7	-	245	250	-5
86	Окислительный	7	22	20	-	511	3	-	514	500	+14
87	Окислительный	7	22	20	-	1012	2	-	1014	1000	+14

^а Навески палладия до 1 ^{мг}.

Иногда пробирера упрекают в том, что классическое коллектирование свинцом неэффективно для некоторых типов руд. Это пытались объяснить по-разному. Сообщалось, что можно приготовить такие шлаки, из которых трудно извлечь платиновые металлы даже при нескольких переплавках. Но едва ли можно утверждать, что такое плохое коллектирование свинцом, наблюдаемое у искусственных смесей, будет происходить также и в естественных процессах сплавления. Автору не попадались такие руды благородных металлов, которые нельзя было бы с достаточной точностью проанализировать пробирным методом. В связи с этим были предприняты некоторые попытки установить степень устойчивости палладия к коллектированию свинцом из шлаков, полученных при плавке в отсутствие металлического свинца. В табл. 31 приведены цифры, характеризующие распределение палладия в нескольких корольках, полученных из проб палладия, предварительно сплавленных со шлаком, не содержащим металлического свинца.

Еще раз следует отметить, что только использование нейтрального флюса № 5, не содержащего кварца, позволило достичь хорошего извлечения палладия.

При почти полном отсутствии описаний этих очень сложных процессов объяснить наблюдаемые явления весьма трудно. Поскольку (как показали опыты) из шлаков, предварительно сплавленных с платиновыми металлами, последние с трудом извлекаются свинцом, низкий выход, полученный при переплавках, можно объяснить трудностью экстракции металлов из шлаков свинцом. Ниже для платины приведены данные, доказывающие, что в некоторых случаях метод приготовления предварительно сплавленных шлаков способствует миграции платины к стенкам тигля, а это при одновременном продвижении ее к краю тигля может привести к большим потерям.

Поскольку палладий легче всего извлекается при пробирной плавке, он был выбран для изучения механизма экстракции свинцом в ходе пробирного анализа. Обычно считали, что для извлечения благородных металлов необходимо, чтобы свинец опустился и прошел через расплавленный шлак. Чтобы проверить эту теорию, Фрайзер [246] заранее поместил свинец на дно тигля. В этих условиях палладий может коллектироваться свинцом только за счет диффузии через поверхность раздела с жидким флюсом.

Из данных, приведенных в табл. 32, следует, что таким способом можно извлечь лишь около 50% палладия. В этой же таблице помещены результаты извлечения палладия при использовании предварительно сплавленных флюсов. Из данных предыдущей таблицы можно заключить, что необходимым

Таблица 31

СПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В СВИНЦОВЫХ КОРОЛЬКАХ ПРИ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКЕ ПРОВ. ПРЕДВАРИТЕЛЬНО СПЛАВЛЕННЫХ СО ШЛАКАМИ БЕЗ СВИНЦА [246]

Номер опыта	Тип флюса	Номер флюса	Вес свинцового королька, г				Найдено палладия в корольках, мкг				Взято палладия, мкг	Ошибки, мкг	
			1	2	3	4	1	2	3	4			
													всего
98	Кислый	2	25	23	20	19	48	66	39	26	179	250	-71
99	Кислый	2	24	25	21	20	64	109	82	55	330	400	-70
100	Кислый	2	23	27	27	22	94	—	93	43	—	500	—
101	Кислый	2	25	26	21	18	215	332	192	80	819	1000	-181
78	Кислый	3	27	20	22	19	178	37	7	2	224	250	-26
79	Кислый	3	28	19	22	19	256	37	8	4	305	400	-95
80	Кислый	3	27	19	21	19	284	90	14	2	390	500	-110
60	Основной	4	18	15	8	—	217	10	1	—	228	250	-22
61	Основной	4	23	18	15	—	334	16	5	—	355	400	-45
62	Основной	4	25	19	15	—	375	30	6	—	411	500	-89
69	Нейтральный	5	23	20	21	—	205	39	14	—	258	250	+8
70	Нейтральный	5	23	22	21	—	361	41	14	—	416	400	+16
71	Нейтральный	5	23	19	22	—	400	43	18	—	461	500	-39
23	Нейтральный	6	23	24	23	23	163	38	11	2	214	250	-36
24	Нейтральный	6	22	23	23	23	234	77	22	6	339	400	-61
25	Нейтральный	6	23	23	23	23	251	136	36	8	431	500	-69

Таблица 32

КОЛЛЕКТИРОВАНИЕ СВИНЦОМ МЕТОДОМ ДИФфуЗИИ ЧЕРЕЗ ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА ФАЗ [246]

Номер флюса	Найдено палладия ^а , мкг	
	обычный флюс	предварительно сплавленный флюс
2	54	35
3	535	201
4	702	261
5	490	149
6	583	164
8	676	346

^а В этих опытах 25 г свинца помещали на дно тигля и поверх свинца насыпали флюс. Сплавление проводили как обычно. Взято 1,000 мкг палладия.

условием является образование свинца *in situ* во всей шихте. Поэтому в начальных стадиях реакции между компонентами флюса и рудой вязкость шихты должна обеспечивать тесный контакт всех составных частей перед выделением благородных металлов. Кроме того, шихта должна быть во время коллектирования достаточно жидкой, что будет способствовать коллектированию тяжелых частиц свинцового сплава и благородных металлов, также имеющих большой удельный вес.

На один из возможных источников потерь в шлаке обычно не обращают достаточного внимания. Это — потеря за счет адсорбции стенками тигля, которая в некоторых случаях может быть значительной. Нет никаких количественных данных, позволяющих связать эти потери с различной скоростью нагревания или с различной вязкостью флюса. При рассмотрении источников потерь платины затрагиваются некоторые стороны этой проблемы.

Отмеченную разницу в полноте коллектирования палладия при диффузии через поверхность раздела фаз и использовании обычного и предварительно сплавленного флюсов (см. табл. 32) можно объяснить отсутствием в последнем случае перемешивания, поскольку в этих условиях двуокись углерода уже не выделяется.

Фрайзер [246] исследовал также эффективность процесса купелирования палладия. Из полученных им данных следует, что потери на капели незначительны и поэтому может быть достигнуто более полное извлечение палладия.

Следует снова подчеркнуть, что для определения золота, платины и палладия в рудах классическая пробирная плавка и последующее концентрирование при помощи купелирования с серебром значительно превосходят все аналитические методы по скорости и простоте операций; полноте извлечения и надежности. В настоящее время классические способы разварки серебряных корольков, содержащих платиновые металлы, усовершенствованы, однако работы в этом направлении еще продолжают. Рекомендуемые способы обработки серебряных корольков описаны в методиках 33—36.

Определение платины пробирным методом

Гофман [247] исследовал влияние различных факторов на полноту извлечения платины пробирным методом. При определении потерь платины в шлаке он пользовался флюсами, состав которых приведен в табл. 33; там же представлены и составы шлаков.

В табл. 34 приводится содержание платины в полученных веркблеях; в некоторых случаях было проведено по три переплавки шлаков. Помимо переплавки шлаков, дополнительные корольки получали, переплавляя соли, перешедшие в раствор при разварке 1-го и 2-го корольков в азотной кислоте.

Данные табл. 34 показывают, что для полного извлечения платины особенно хороших флюсов или шлаков нет. Тем не менее такой флюс или шлак, как № 2 (табл. 33), с высоким содержанием кварца и с довольно значительной вязкостью, не дает хорошего извлечения платины; однако даже в этом случае удается извлечь платину при трехкратной переплавке шлаков. К сульфидным рудам с успехом может быть применена плавка с селитрой.

Гоффман [247] исследовал также влияние сопутствующих благородных металлов на извлечение платины и потери ее в шлаке. Следует помнить, что эти металлы могут влиять на эффективность процессов разварки, а также на захватывание платины шлаком. Избыточное количество меди в веркблее может способствовать растворению платины при обработке его азотной кислотой.

Было найдено, что флюс с избытком глета (№ 8, табл. 33) пригоден для материалов, содержащих медь и железо. Но в присутствии никеля потери платины в шлаке наблюдаются даже после двух переплавок шлака.

Проверка эффективности извлечения платины из шлаков, предварительно с ней сплавленных, позволила получить данные, имеющие важное значение для определения других платиновых

СОСТАВ ФЛЮСОВ [247]

Таблица 33

Номер флюса	Тип флюса	Содержание, %						Общий вес смеси на 1 анализ, г
		кварца	плавлен-ной буры	окиси каль-ция	сода без-водной	глета	селитры	
1	Силикатный флюс (стекловидный)	20,0	7,5	5,0	27,5	40,0	—	35
2	Очень кислый (средней вязкости)	25,7	5,4	6,7	—	62,6	—	80
3	Очень кислый (низкой вязкости)	14,3	30,0	—	27,2	28,5	—	70
4	Основной	11,5	1,8	2,7	20,3	63,7	—	100
5	Нейтральный (без кварца)	—	26,8	6,1	42,7	24,4	—	80
6	Нейтральный	15,4	7,7	6,4	44,9	25,6	—	78
7	Окислительный (плавка с селитрой)	4,0	2,6	—	16,9	58,8	17,7	133 ^a
8	Флюс, содержащий благородные металлы	14,9	—	—	7,5	77,6	—	200

^a 6,2 г серы и 28 г глета были добавлены к флюсу в целлофановом кульке перед введением металла.

Таблица 34

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ ПРИ ПРОБИРНОЙ ПЛАВКЕ^a [247]

Номер флюса	Вес свинцового королька, г								Найдено платины в свинцовых корольках, мг		
	1	1a	1б	1в	2	2a	3	4	1б	1a	1б
2	25	29	27	30	25	29	27	23	4,283	0,133	0,122
	25	30	25	28	25	29	28	28	4,339	0,205	0,079
	27	27	28	29	26	27	28	25	4,436	0,135	0,149
3	27	28	26	29	30	27	30	—	4,737	0,093	0,051
	27	29	28	29	29	28	28	—	4,708	0,100	0,064
	26	27	27	29	26	28	27	—	4,723	0,105	0,070
4	30	28	28	30	25	29	21	—	4,894	0,046	0,030
	29	27	28	29	24	28	20	—	4,803	0,063	0,042
	31	26	30	30	25	27	21	—	4,814	0,045	0,040
5	27	26	31	29	32	23	24	—	4,738	0,070	0,082
	27	27	30	29	31	22	24	—	5,038	0,068	0,138
	28	26	30	28	32	21	25	—	4,707	0,087	0,100
6	28	26	31	27	31	23	23	—	4,703	0,080	0,060
	29	27	30	27	29	24	23	—	4,621	0,075	0,000
	28	27	27	27	29	22	21	—	4,616	0,085	0,059
7	26	28	30	28	36	21	24	—	4,060	0,430	0,363
	26	29	29	27	37	18	25	—	4,453	0,243	0,255
	24	28	29	28	36	21	24	—	4,376	0,262	0,370

Продолжение табл. 34

Номер флюса	Найдено платины в свинцовых корольках, мг									Потеря платины, мг
	1в	опреде- лено в филь- трате бензо- тиолом	1 + 1а + + 1б + + филь- трат	2	2а	2 + 2а	3	4	всего	
2	0,088	0,000	4,546	0,101	0,025	0,126	0,028	0,005	4,71	0,28
	0,005	0,000	4,628	0,072	0,030	0,102	0,017	0,005	4,75	0,24
	0,002	0,001	4,723	0,015	0,015	0,030	0,012	0,002	4,77	0,22
3	0,000	0,003	4,884	0,007	0,000	0,007	0,000	—	4,89	0,10
	0,000	0,000	4,872	0,010	0,000	0,010	0,003	—	4,89	0,10
	0,000	0,000	4,898	0,005	0,000	0,005	0,000	—	4,90	0,09
4	0,004	0,000	4,974	0,033	0,015	0,048	0,007	—	5,03	—0,04
	0,007	0,000	4,915	0,032	0,008	0,040	0,007	—	4,96	0,03
	0,003	0,000	4,902	0,033	0,009	0,042	0,008	—	4,95	0,04
5	0,003	0,000	4,893	0,048	0,035	0,083	0,008	—	4,98	0,01
	0,004	0,000	5,248	0,040	0,010	0,050	0,008	—	5,31	—0,32
	0,003	0,000	4,897	0,033	0,012	0,045	0,008	—	4,95	0,04
6	0,001	0,002	4,846	0,115	0,017	0,132	0,002	—	4,98	0,01
	0,000	0,003	4,761	0,189	0,012	0,201	0,001	—	4,96	0,03
	0,004	0,001	4,765	0,148	0,013	0,161	0,001	—	4,93	0,06
7	0,005	0,000	4,858	0,043	0,011	0,054	0,003	—	4,92	0,07
	0,000	0,000	4,951	0,025	0,010	0,035	0,003	—	4,99	0,00
	0,002	0,000	5,010	0,035	0,018	0,053	0,004	—	5,07	—0,08

^a Взято 4,99 мг платины.^b Найдено гравиметрически.

Примечание. Королёк 1а (или 2а) получен при плавке солей, перешедших в раствор при разварке первого (или второго) королька в кислоте. Королёк 1б получен при плавке солей, перешедших в раствор при разварке королька 1а. Королёк 1в получен при переплавке шлаков от корольков 1а и 1б.

металлов. В отсутствие коллектора (свинца) платина стремится мигрировать через флюс к стенкам тигля, а иногда ползет к краям тигля. В этом случае наблюдаются довольно большие потери и «смыть» платину дополнительно флюсом не удастся. Возможно, что такая миграция платины к стенкам тигля может происходить также и во время обычной плавки в момент выделения свинца при реакции глета с мукой. В таких случаях, если не происходит расползания, адсорбированную платину, вероятно, можно извлечь при повторном сплавлении. Однако при расползании адсорбированная платина может оказаться вне плава. Получены некоторые данные, позволяющие предположить, что выплывание платины за пределы расплава минимально в кислых флюсах, таких, как флюсы № 2 или № 3 (табл. 33).

Изучение процессов купелирования при определении платины показывает, что при должных условиях потери незначительны. Разница в весе серебряного королька не имеет большого значения, однако при малом корольке (около 10 мг) потери на капли становятся значительными, если соотношение платины и серебра (требуемое для хорошей разварки королька) превышает 1 : 20.

Поскольку приходится исследовать эффективность флюса для любой платиносодержащей руды, некоторые пробиреры придерживаются мнения, что вообще не существует единственного состава шлака, обеспечивающего максимальное извлечение. Для каждой руды оптимальные соотношения компонентов шлака можно изменять в довольно широких пределах. Безусловно, важную роль при извлечении благородных металлов играет вязкость флюса, поэтому вязких шлаков нужно избегать. Вязкость можно успешно регулировать добавлением плавной буры или соды. Обычно чрезмерно щелочных шлаков следует избегать.

Для руд с небольшим содержанием сульфидов эффективны нейтральные или жидкие бисиликатные шлаки. Для окисленных руд применимы шлаки подобного же состава.

Обычно плавка с селитрой полезна для сульфидных руд, хотя при этом наблюдаются небольшие потери рутения и иридия. Следует отметить, что эти потери заметны при анализе искусственных смесей, при обычном же пробирном анализе руд потерь меньше или вовсе нет.

Не следует рекомендовать плавку по методу железного гвоздя. Все предыдущие исследования показывают, что платиновые металлы могут прилипать к железному гвоздю и его кусочкам. Грей и Тумбс [248] нашли, что плавка с железными гвоздями приводит к захвату железом 70—80% иридия из руды.

Достаточно удовлетворительного объяснения потерь в шлаках нет. Совершенно очевидно, что вследствие сложности расплавленных систем любые догадки ненадежны. Можно предположить, что в некоторых случаях так называемые потери в шлаках объясняются в действительности механическими потерями или адсорбцией металла тиглем. Однако таким образом нельзя полностью объяснить вредное влияние никеля. Возможно, шлаки с большим содержанием никеля препятствуют переносу платины в свинцовый королёк. Это мнение подтверждается успешным извлечением благородных металлов в железо-медно-никелевый сплав по новому методу, описанному в методике 60. В этом методе никель почти полностью удаляется из шлака и потери платиновых металлов в шлаках совсем незначительны. Однако химические процессы, приводящие к потерям в присутствии никеля, неясны. Проблема потерь платиновых металлов

в шлаках исследована эмпирически, поэтому мнение, что эти потери можно объяснить химическими процессами, нельзя считать окончательным.

В обзорной статье Адамс [228] утверждает, что платиновые металлы могут растворяться в шлаках и что только в этом случае они не извлекаются при последующей плавке шлака. При плавке полученных различными способами синтетических проб, содержащих платину и палладий, потерь в шлаках не наблюдалось. Адамс считает, что при хорошем сплавлении серьезных ошибок вследствие потерь металла в шлаке не происходит. Однако этот вывод несколько обесценивается последующей фразой, в которой автор утверждает, что для получения очень точных результатов шлаки и капли нужно снова сплавить с соответствующим флюсом. Так или иначе, пока подробно исследованы только методы пробирного определения платины и палладия.

МЕТОДИКИ ПРОБИРНОГО АНАЛИЗА

Перед пробирным анализом руд, содержащих платиновые металлы, чрезвычайно важно выяснить все вопросы, касающиеся их состава. В тех случаях, когда пробы взяты из известных месторождений, а оборудование лаборатории и штат ее сотрудников постоянны, подготовка проб к пробирной плавке имеет более или менее стандартный характер. Проблемы, возникающие при этом, будут лишь чисто техническими.

Совершенно иначе обстоит дело в арбитражных лабораториях. Обстоятельная беседа, предшествующая анализу, по мнению автора, должна быть важной частью исследования. Консультант должен быть человеком, обладающим большим опытом в области анализа платиновых металлов.

Пробоотбор

В необычайной практической трудности проблемы правильного пробоотбора можно убедиться, как писал Бэгби [234], представив себе, что конечная проба для пробирного анализа, вес которой обычно составляет около 15 г, должна правильно отражать состав руды весом 50—250 т и объемом в 1—5 вагонеток.

Проблема пробоотбора руды до поступления пробы в лабораторию здесь не обсуждается. Прекрасное изложение этого важного аспекта пробирного анализа дано в учебниках Бэгби [234], Смита [235] и др. В этих и других книгах достаточно подробно рассмотрены также общие положения о лабораторном пробоотборе, который используется не только для анализа пла-

тиновых металлов. Химику-аналитику не приходится сталкиваться с методами пробоотбора, применяемыми на рудниках. В лаборатории обычно техника пробоотбора сводится к измельчению пробы и перемешиванию и, наконец, к обеспечению представительности пробы путем сокращения.

Фактором, заслуживающим внимания, является размер частиц. По мнению Ричардса [249], вес пробы для анализа должен быть приблизительно пропорционален квадрату диаметра наибольшей частицы: $W = Kd^2$. Определив константу пропорциональности K , можно вычислить нужную навеску руды с определенным измельчением. Конечно, руда должна быть среднего типа и не содержать ковких минералов и т. п. Константу в вышеприведенном уравнении можно вычислить, исходя из навески пробы, взятой для анализа обычных руд при измельчении около 100 меш, т. е. одной пробирной тонны. Максимальный диаметр частицы, проходящей сквозь сито 100 меш, должен быть равен величине отверстия, т. е. 0,14 мм. Следовательно, подставив

Таблица 35

ВЕС ПРОБЫ, ОТОБРАННОЙ НА АНАЛИЗ [249]

Вес, кг	Диаметр наибольшей частицы, мм					
	очень бедные или однородные руды	бедные или однородные руды	средние руды	богатые руды	богатые руды или руды с металлическими включениями	очень богатые руды с металлическими включениями
9000	207,00	114,00	76,20	50,80	31,60	5,40
4500	147,00	80,30	53,90	35,90	22,40	3,80
2250	104,00	56,80	38,10	25,40	15,80	2,70
900	65,50	35,90	24,10	16,10	10,00	1,70
450	46,40	25,40	17,00	11,40	7,10	1,20
225	32,80	18,00	12,00	8,00	5,00	0,85
90	20,70	11,40	7,60	5,10	3,20	0,54
45	14,70	8,00	5,40	3,60	2,20	0,38
22,5	10,40	5,70	3,80	2,50	1,60	0,27
9,0	6,60	3,60	2,40	1,60	1,00	0,17
4,5	4,60	2,50	1,70	1,10	0,71	0,12
2,25	3,30	1,80	1,20	0,80	0,50	
0,90	2,10	1,10	0,76	0,51	0,32	
0,45	1,50	0,80	0,54	0,36	0,22	
0,225	1,00	0,57	0,38	0,25	0,16	
0,090	0,66	0,36	0,24	0,16	0,10	
0,045	0,46	0,25	0,17	0,11		
0,0225	0,33	0,18	0,12			
0,009	0,21	0,11				
0,0045	0,15					
0,00225	0,10					

вместо W единицу, а вместо d 0,14, получаем K , равное 50,8 пробирной тонны на 1 мм². Данные табл. 35 получены при использовании правила Ричардса [249].

Первая и вторая колонки табл. 35 относятся к бедным рудам, в которых компоненты распределены равномерно. Третья и четвертая колонки относятся к таким же рудам, но более богатым. Золотые руды можно рассматривать как бедные, если золото входит в состав минералов типа пирита, более или менее равномерно распределенных в руде.

Пятая и шестая колонки относятся к рудам, в которых драгоценный металл распределен не гомогенно, а в виде довольно богатых металлических включений. Бэгби [234] отметил, что, согласно табл. 35, бедные руды однородны, однако это не всегда так. Приведенная таблица ценна в тех случаях, когда исследуется проба весом более 50 кг.

Общепринято определять оптимальный вес пробы для пробирного анализа, исходя из отношения содержания в руде самого богатого минерала к среднему содержанию платиновых металлов в руде. При увеличении соотношения этих двух величин вес пробы увеличивается. Отсюда следует, что при анализе гомогенной платиновой руды с высоким содержанием осмистого иридия, если общее содержание платиновых металлов в руде мало, для обеспечения представительности полученных результатов требуется довольно большая навеска. Брантон [250] проверил эти соотношения, чтобы определить тонкость измельчения, необходимую для получения удовлетворительных анализов. Он вывел формулу, при помощи которой можно найти оптимальное соотношение содержания наиболее богатого минерала к среднему содержанию металла в пробе. Первоначально Брантон нашел, что

$$d = \left(\frac{WC_p \cdot 10^4}{fsn(K-C)} \right)^{1/2},$$

где W — вес пробы в кг; K — содержание самого богатого минерала в г/т или процентах; C — среднее содержание металла в руде в г/т или процентах; s — удельный вес самого богатого минерала; n — число частиц максимального размера самого богатого материала, содержащихся в пробе в избытке или недостатке; f — фактор, характеризующий отношение веса наибольшей частицы самого богатого минерала, проходящей через отверстия сита заданного диаметра, к весу наибольшего куба этого минерала, который может пройти через то же сито; p — допустимая ошибка, %; d — диаметр отверстий сита или диаметр, до которого измельчены частицы руды, в мм; n определяют экспериментально. При опробовании одной пробирной тонны

($W = 0,0029$ кг) двух разных порций богатой серебряной руды, измельченной до 100 меш ($d = 0,14$ мм), находят C и K ; s и f находят из таблиц. Допустимую ошибку p , равную 0,88, находят как среднее отклонение от среднего результата анализов. Подставив все эти величины в формулу, находят n , равное приблизительно 3. Зная n и p , вычисляют

$$W = \frac{3fsd^3(K-C)}{C \cdot 10^4}.$$

Следовательно, после нахождения для данной руды величин, входящих в формулу, можно вычислить надежный вес пробы W в кг для пробы любой руды с наибольшим диаметром частицы d мм.

Приведенное выше отношение оптимального веса пробы к физическим характеристикам компонентов руды может быть полезно при анализе большого числа руд и плановом пробоотборе. Краткое описание таких соотношений приведено в работе [250].

Однако обычно пробирер не нуждается в таком расчете. Вес пробы, т. е. число, кратное пробирной тонне, определяют, исходя из общего содержания платиновых металлов, содержания каждого из платиновых металлов, требуемой точности определения каждого из металлов и метода их определения. Общее количество платиновых металлов, с которым может работать опытный аналитик, составляет 1 мг, а содержание отдельных компонентов — порядка 5—10 мкг. Вообще удобно работать с общим количеством платиновых металлов, равным 10 мг. Навеска более 1 г позволяет легко и успешно определять неблагородные металлы. В богатых, негомогенных пробах нельзя для облегчения анализа забывать о необходимости представительности пробы, поэтому вес пробы должен быть не менее половины пробирной тонны.

Пробу руды весом немного более 45 кг нужно перемешать, раздробить и измельчить при помощи подходящей мельницы. Этот раздел пробоотбора подробно описан в большинстве учебников по пробирному анализу.

Если проба, подлежащая анализу, весит около 45 кг и состоит из крупных кусков, ее нужно измельчить до 100—200 меш. На сите в 100 меш не должно оставаться остатка. Перед измельчением необходимо хорошо вычистить дробилку и мельницу, пропустив через них руду, заведомо не содержащую благородных металлов. Мельницу, кроме того, нужно предварительно протереть. Автор пользовался дробилкой и мельницей (истирателем), изображенными на рис. 17 (ч. 2, гл. 7). Основную пробу весом более 45 кг лучше всего перемешивать

и отбирать с помощью делителя или пробоотбирателя. Пробы весом 45 кг и менее, измельченные до 100 меш, автор перемешивал перекачиванием на целлофане, как это описано в методике 53.

Методика 53. Перемешивание

На доске или на полу раскладывают квадратный лист целлофана такого размера, чтобы его центр можно было покрыть тонким слоем пробы. Край листа (не менее 30 см) оставляют пустыми. Из дискового истирателя переносят в центр целлофанового листа пробу, измельченную до 100 меш. Эту операцию повторяют для полного извлечения пробы из истирателя. Затем вращают истиратель несколько минут вхолостую, после чего останавливают и опускают истирающий диск. Если очистка достаточна, счищают пробу с диска на сито. Затем открывают отверстие над диском и тщательно сдувают на сито прилигшие частицы руды струей воздуха. Эти остатки добавляют к общей пробе.

Поочередно загибают углы целлофанового листа так, чтобы вся проба руды хорошо перемешалась. Несколько сот таких полных перекачиваний (число их зависит от крупности и гомогенности пробы) должны обеспечить хорошее перемешивание пробы. Затем распределяют пробу большим плоским шпателем равномерным слоем по всему листу и разделяют шпателем или другим инструментом на квадраты по 10 см².

Если вес исходной пробы примерно 450 г, ее можно сразу анализировать. Для этого из каждого отмеченного квадрата отбирают немного руды в фарфоровую чашку. При известном практическом опыте этим способом можно обеспечить отбор примерно равного количества руды из каждого квадрата и обеспечить нужное для анализа количество пробы.

Если вес исходной пробы значительно выше 450 г, то из каждого квадрата отбирают большее количество руды и насыпают ее на другой лист целлофана. Повторение описанной процедуры обеспечивает требуемое сокращение.

Расчет состава флюса

При расчете состава флюса незаменим опыт. Выбор наиболее подходящего флюса для пробы должен быть тщательно продуман. Несомненно, опытный пробирер часто интуитивно может предложить правильный состав флюса после простого осмотра руды. Причина этого кроется в том, что единственного, оптимального флюса для руды, видимо, нет. Изменяя в широких пределах соотношение компонентов в флюсе, можно получить сравнимые результаты. Очевидно, при выборе флюса нужно исходить из того основного принципа, что для руд с высоким содержанием никеля и меди необходим глет, соотношение же других компонентов можно брать, руководствуясь собственным опытом. Тем не менее, недостаточно опытный пробирер должен получить некоторые методические указания, необходимые для выбора подходящих флюсов и шихты.

Чтобы рассчитать состав флюса, нужно знать соотношение основных и кислотных компонентов в руде или их концентрации. Обычно это известно из данных химического анализа. Приве-

денный ниже пример иллюстрирует принцип расчета соответствующего флюса.

Проба (окисленный сульфидный концентрат) имеет следующий состав (%):

Меди	5
Никеля	6
Железа	41,1
Кварца	5,1

Кислород из основных окислов («основной» кислород) входит в состав CuO, NiO и Fe₂O₃, а кислород из кислотных окислов («кислотный» кислород) — в SiO₂. В таком случае на одну пробирную тонну приходится следующее количество основного кислорода:

$$\text{из окиси меди} \quad \frac{5,0}{100} \cdot 29,166 \cdot \frac{\text{CuO}}{\text{Cu}} \cdot \frac{1}{\text{CuO}} = 0,023 \text{ г} \cdot \text{атом}$$

$$\text{из окиси никеля} \quad \frac{6,0}{100} \cdot 29,166 \cdot \frac{\text{NiO}}{\text{Ni}} \cdot \frac{1}{\text{NiO}} = 0,030 \text{ г} \cdot \text{атом}$$

$$\text{из окиси железа} \quad \frac{41,1}{100} \cdot 29,166 \cdot \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}} \cdot \frac{3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 0,321 \text{ г} \cdot \text{атом}$$

$$\text{всего} \quad 0,023 + 0,030 + 0,321 = 0,374 \text{ г} \cdot \text{атом}$$

Количество кислотного кислорода из SiO₂ равно

$$\frac{5,1}{100} \cdot 29,166 \cdot \frac{2}{\text{SiO}_2} = 0,05 \text{ г} \cdot \text{атом}$$

Руководствуясь приведенными выше данными о потерях в шлаках, целесообразно использовать шлак средний между нейтральным и бисиликатным. В приведенном примере применение бисиликатного шлака требует прибавления кварца, так как в таком шлаке на один кислород из основного окисла должно приходиться два кислорода из кислотного окисла. В рассматриваемом примере на 0,374 г · атом основного кислорода требуется 0,748 г · атом кислотного кислорода, т. е. к уже имеющимся 0,05 г · атом нужно добавить еще 0,698 г · атом. Такое количество кислорода содержится в 0,698 · SiO₂/2 = 21,3 + 21,3 = 42,6 г. К этой пробе следует добавить необходимое количество флюса: 1 вес. ч. соды. Добавление к 50,5 г пробы 29,2 г соды требует дополнительного введения кварца, чтобы сохранить бисиликатный состав флюса. Количество основного кислорода в 29,2 г соды равно

$$29,2 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,28 \text{ г} \cdot \text{атом окисла.}$$

Количество кварца, необходимое для образования бисиликата по реакции с содой, равно

$$0,28 \cdot 2 \cdot \frac{\text{SiO}_2}{2} = 16,8 \text{ г}$$

Следовательно, шихта должна содержать 29,2 г руды, 38,1 г кварца и 29,2 г соды.

Другое общее правило, которое следует выполнять, заключается в выборе правильного соотношения общего количества флюса и руды. Во многих случаях вполне достаточно брать 3 ч. флюса на 1 ч. руды. Но поскольку рассматриваемая руда содержит значительное количество никеля и меди, желательно взять 4 ч. флюса на 1 ч. руды, так как для ошлакования неблагородных металлов требуется глет.

К 29,2 г руды добавляют 67,3 г флюса. Чтобы получить соотношение 4:1, надо добавить $(4 \cdot 29,2) - 67,3 = 49,5$ г флюса. Эти 49,5 г флюса составляют глет и кварц; следует отметить, что эти компоненты выбраны произвольно. Для получения бисиликата, а именно $PbO \cdot SiO_2$, требуемое количество глета составляет

$$\frac{PbO}{PbO \cdot SiO_2} \cdot 49,5 = 38,9 \text{ г.}$$

Отсюда вес кварца равен $49,5 - 38,9 = 10,6$ г. Чтобы получить 25-граммовый веркблей, необходимое количество глета должно составлять

$$\frac{PbO}{Pb} \cdot 25 = 27 \text{ г.}$$

Кислород, входящий в состав этого количества глета, выделяется при плавке, и поэтому его не нужно балансировать с кислородом из кварца.

Таким образом, шихта будет иметь следующий состав (г):

Руда	29,2
Сода	29,2
Кварц	$21,3 + 16,8 + 10,6 = 48,7$
Глет	$27,0 + 38,9 = 65,9$
Мука *	10

В такой шихте кислотный кислород образуется только из кварца. При этом может получиться слишком вязкий шлак, который будет затруднять извлечение благородных металлов свинцом. Для уменьшения вязкости шлака нужно заменить часть кварца плавящей бурой. Сколько кварца нужно заменить плавящей бурой, определяется опытным путем.

Допустим, что 10 г кварца заменено на плавящую бурю, а соотношение кислотного кислорода в SiO_2 и $Na_2O \cdot 2B_2O_3$ равно 2:6. Тогда необходимое количество плавящей буры равно

$$10 \cdot \frac{Na_2O \cdot 2B_2O_3}{3 \cdot SiO_2} = 11 \text{ г.}$$

Плавящая бура содержит также и основной кислород. Его количество легко вычислить; оно сравнительно невелико и не требует изменения количества кварца в приведенной шихте. Кроме того, бура немного понижает кислотность флюса, что весьма благоприятно для плавки благородных металлов.

* При плавке неокисленных руд 3 г муки достаточно для выделения около 25 г свинца. При плавке окисленных руд добавляют наугад 10 г муки, поскольку вычислить соотношение муки и глета не удастся. Это объясняется отчасти тем, что кроме реакций глета с мукой происходят окислительно-восстановительные реакции окислов металлов с мукой. Количество муки, расходуемое при таких реакциях, нельзя вычислить, однако для руд определенного типа оно обычно довольно постоянно.

Окончательный состав шихты в г для рассматриваемого концентрата в расчете на 1 пробирную тонну следующий:

Руда	29,2
Сода	29,2
Глет	65,9
Кварц	38,7
Плавящая бура	11,2
Мука	10

Если пробная плавка такой шихты покажет, что веркблей недостаточно очищен от меди и никеля или что шлак получается неоднородным, следует увеличить количество глета. В этом случае можно вычислить добавочное количество глета и кварца, беря за основу соотношение флюса и руды, равное 5:1. Тогда следует добавить 29,2 г флюса при соотношении глета и кварца 1:1 (чтобы получить бисиликат). Расчет производят так же, как и ранее:

$$\frac{PbO}{PbO \cdot SiO_2} \cdot 29,2 = 23 \text{ г глета}$$

$$29,2 - 23 = 6,2 \text{ г кварца.}$$

и

При плавке руд, содержащих очень много никеля и меди, необходим избыток глета или основная шихта. Однако нужно напомнить, что при таком составе шихты возможны потери платиновых металлов, особенно иридия и рутения. Кроме того, основная шихта сильно портит тигель. При анализе руд такого типа желательна предварительная кислотная обработка. В этих случаях можно применять методику 58.

Всегда желательно провести хотя бы одну плавку шлака. Для этого шлак измельчают до 100 меш, смешивают с глетом, взятым в количестве, достаточном для образования веркблея (27 г), добавляют 3 г муки и насыпают полученную шихту в тот же тигель, в котором велась плавка пробы. Подробности описаны в методике 56.

Расчет флюсов и шлаков при плавке железной руды

Если в состав руды входит 40% железа (в виде Fe_2O_3) и 60% кварца и применяют моносиликатный шлак, то при расчете на 1 пробирную тонну количество основного кислорода равно

$$\frac{40}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{Fe_2O_3}{2Fe} \cdot \frac{1}{Fe_2O_3} \cdot 3 = 0,312 \text{ г атом.}$$

В черных шихтах железо находится в виде Fe_3O_4 , а не Fe_2O_3 и количество кислотного кислорода составляет

$$\frac{60}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{1}{SiO_2} \cdot 2 = 0,584 \text{ г атом.}$$

Следовательно, избыток кислотного кислорода равен $0,584 - 0,312 = 0,272 \text{ г атом.}$

При оптимальном отношении соды к руде, равном 1:1, добавляют следующее количество основного кислорода из соды:

$$29,2 \cdot \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{CO}_3} \cdot \frac{1}{\text{Na}_2\text{O}} = 0,275 \text{ г} \cdot \text{атом}.$$

Руда с добавленной содой будет в этом случае моносилкатом с общим количеством «основного» кислорода

$$0,312 + 0,275 = 0,587 \text{ г} \cdot \text{атом}$$

(количество кислотного кислорода равно 0,584 г · атом).

Если выбрать отношение руды к флюсу 1:4, то количество добавляемого к пробе флюса составит $29,2 \cdot 4 = 116,8$ г. Тогда потребуется $116,8 - 29,2$ (вес кальцинированной соды) = 87,6 г флюса.

Добавочный флюс составляют из глета и кварца. Состав моносилката — $2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$. Следовательно, необходимое количество глета равно

$$\frac{2\text{PbO}}{2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2} \cdot 87,6 = 77,20 \text{ г},$$

а количество кварца

$$87,6 - 77,20 = 10,4 \text{ г}.$$

Для получения веркблея весом 25 г потребуется глета

$$\frac{\text{PbO}}{\text{Pb}} \cdot 25 = 27 \text{ г}.$$

Шихта будет иметь следующий состав (г):

Руда	29,2
Сода	29,2
Глет	$77,2 + 27 = 104,2$
Кварц	10,4
Мука	4

Если плав при такой шихте получится слишком вязким, кварц весь или частично можно заменить плавленой бурой. Если глета окажется слишком много, отношение флюса к руде можно взять не 4:1, а 3:1.

Плавка с селитрой

Анализ руд платиновых металлов с большим содержанием сульфидов неблагородных металлов представляет собой особую, важную проблему. При плавке сульфиды могут образовывать в шлаке третью фазу — штейн. Штейн, состоящий из сульфидов неблагородных металлов, служит прекрасным коллектором платиновых металлов. Действительно, при плавке, в которой штейн служит единственным коллектором, можно добиться довольно полного их извлечения. Если в качестве коллектора применяют свинец, образования штейна следует избегать, используя специально подобранную шихту. Часто рекомендуют шихты, содержащие избыток глета. В таком случае при плавке будет сравнительно много глета и недостаточно кислотных компонентов, и при этом образуется субсиликатная, или основная, шихта. При

такой плавке возможны потери иридия, рутения и т. п. и, кроме того, сильно увеличивается коррозия тигля, в результате чего тигель может разрушиться даже после одной плавки.

Для определения платиновых металлов в сульфидных концентратах автор предлагает один из двух методов плавки: плавку с предварительным обжигом или плавку с селитрой*. При плавке с селитрой происходит частичное окисление сульфидов нитратом калия; избыток сульфидов неблагородных металлов расходуется на образование веркблея. При плавке с селитрой образованию штейна, по-видимому, способствует избыток кислотного кислорода относительно основного, а также медленное сплавление при низкой температуре. Это предположение подтверждается сравнительно низкой температурой образования силикатов свинца и высокой температурой окисления сульфидов глетом или нитратом калия. Желательно отрегулировать скорость нагрева так, чтобы до полного окисления сульфидов селитрой и глетом не шли реакции с кислотными компонентами шихты. Обычно при плавке с селитрой рекомендуют помещать тигли в печь при температуре 800° и быстро нагревать в течение 30 мин., а затем вынимать тигли из печи при 1000°.

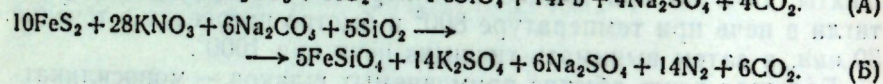
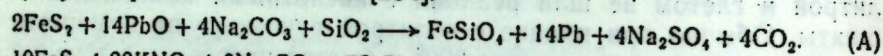
Большая часть обычно применяемых шлаков — моносилкатные. Прежде чем плавить пробу с селитрой, нужно экспериментально определить количество компонентов сульфидной руды, которые не должны быть окислены селитрой, чтобы получить веркблеи подходящего размера. Используемые для этого методы описаны ниже в методике 54. Следует отметить, что вес свинца, выделяемого под действием 1 г сульфидной руды (так называемая «восстановительная способность руды»), заметно зависит от состава шихты. Фултон и Шервуд [14] установили, что восстановительная способность пирита при использовании либо кислой шихты, содержащей немного соды, либо шихты типа глет — сода составляет 9—12,2 г свинца. Важно, чтобы условия определения восстановительной способности совпадали с условиями, применяемыми при анализе самой пробы.

Это условие обычно всеми признается, однако, как ни странно, оно учтено лишь в немногих учебниках по пробирному анализу. Иногда составы флюсов, применяемых при определении восстановительной и окислительной способности, отличаются друг от друга только наличием или отсутствием селитры, однако продукты реакции, образующиеся при взаимодействии с селитрой, не учитываются. Иногда при введении селитры увеличивают количество кварца, хотя прибавление селитры, как известно, требует увеличения количества безводной соды, которая

* «Селитра» — обиходное название нитрата калия.

реагирует с сульфатами, образующимися при реакции между сульфидами и селитрой [234].

Большое значение для этой области пробирного анализа имеет умение разбираться в химическом поведении используемых реагентов. Изучение реакций, протекающих при плавке этих сложных смесей, является неисчерпаемым источником исследования. Многие из предложенных уравнений, реакций выражают суммарные процессы, протекающие в нескольких простых системах; изменения, вводимые в эти уравнения для других подобных систем и условий плавки, убедительно указывают на неосуществимость стехиометрических расчетов восстановительной и окислительной способности. По-видимому, многие из опубликованных уравнений реакций, хотя они и подтверждаются предложившими их авторами, основаны на очень небольшом экспериментальном материале. Два приведенных ниже уравнения для расчета состава флюса и шлака при плавке с селитрой предложены Бэгби [234].



Не следует полагать, что уравнения (A) и (B) могут быть использованы во всех случаях и что их применимость убедительно доказана. Они приведены здесь, поскольку с их помощью были получены удовлетворительные флюсы и шлаки.

На практике для определения необходимого количества селитры всегда требуется пробная плавка, и даже опытному пробиреру часто необходима корректировка состава флюса. Существуют различные методы определения количества селитры, требуемого для окисления избытка сульфидов сверх количества, расходуемого на образование королька.

Для данной шихты удобно определять восстановительную способность руды и одновременно окислительную способность нитрата калия. Обычно *восстановительную способность* руды находят, сплавляя порцию руды с испытуемым флюсом и взвешивая веркблей. Следовательно, *восстановительная способность* — это вес веркблея, деленный на вес руды. *Окислительную способность* селитры в условиях данной плавки находят, добавляя к шихте, применявшейся при определении восстановительной способности, соответствующее количество селитры и получая при этом меньший веркблей вследствие окислительного действия нитратов на сульфиды. Следовательно, окислительная способность селитры выражается в граммах выделенного свинца; другими словами, это разность веса двух веркблей, деленная на вес прибавленной селитры. Конечно, восстановительную

способность руды и окислительную способность селитры, а следовательно, требуемое количество селитры можно было бы вычислить теоретически, если бы были известны точный состав шихты и протекающие химические реакции. Однако для руд и концентратов ни то ни другое почти никогда не известно. Нужно подчеркнуть, что условия определения восстановительной и окислительной способности должны быть как можно ближе к условиям пробирной плавки.

Выше говорилось, что при плавке с селитрой образованию штейна способствуют низкая температура и продолжительное плавление. Получены некоторые данные, указывающие на то, что в таких условиях величины восстановительной и окислительной способности приводят к чрезвычайно большим веркблям. Это может быть следствием низкой величины восстановительной способности. Так или иначе, если восстановительную и окислительную способность определять в условиях продолжительной плавки при низкой температуре, могут возникнуть значительные затруднения.

Определение восстановительной способности руды и окислительной способности селитры

Методика 54

Соответствующими аналитическими методами определяют в пробе соотношение между неблагородными металлами и кислотными компонентами, включая серу.

Берут 5 г руды и вычисляют количество составных частей флюса, необходимое для получения моносилкатного шлака, включая соду для образования сульфата, кварца для образования силиката железа и избыток глета для выделения 10 г свинца (примечание 1). Плавят в таких же условиях, как и пробу, и взвешивают веркблей (вес = L_1). Восстановительную способность находят по формуле

$$\frac{\text{Вес веркблея, г}}{5}$$

Повторяют все описанные операции, добавив в шихту 3 г селитры (примечание 2).

Примечания. 1. Количество глета, требуемое для данной пробы, можно определить, проведя предварительно одну-две пробные плавки. Однако нужное количество глета можно рассчитать по приведенному выше уравнению реакции (A) между глетом и сульфидом, предложенному Бэгби [234]. В этом случае предварительно определяют количество серы.

2. Обычно при подборе флюса не вносят поправку на продукты реакции с селитрой, влияющие на кислотность шлака. Бэгби [234] устанавливали количество нитрата при определении окислительной способности только по увеличению содержания кварца во флюсе, используемом для определения восстановительной способности. Это противоречит реакции, описываемой уравнением (B). Если принять, что это уравнение приблизительно объясняет действие селитры, то окажется, что для образования сульфата натрия тре-

буется некоторое количество соды. Следовательно, сода, введенная во флюс по расчету, будет израсходована. Если вызываемое этим увеличение кислотности нежелательно, нужно ввести дополнительное количество соды по сравнению с вычисленным по уравнению (А). Кроме того, добавочное количество соды и кварца необходимо для реакции с сульфатом или сульфитом, образующимися при окислении сульфидов глетом в ходе образования веркблея. Добавление соды особенно рекомендуется в тех случаях, когда желательно сохранить оптимальное количество силикатов.

Взвешивают полученный веркблей (вес = L_2).

Количество свинца, эквивалентное 3 г селитры, равно $L_1 - L_2$. Отсюда окислительная способность селитры, выраженная в граммах свинца, равна

$$\frac{L_1 - L_2}{3,00}.$$

Необходимое количество селитры в расчете на 1 пробирную тонну находят следующим образом:

а) восстановительную способность руды умножают на 29,2 г;

б) вычитают заданный вес веркблея;

в) полученный результат делят на окислительную способность селитры.

Затем пересчитывают шихту для моносиликатного шлака для 29,2 г руды вместо 5 г, которые брали при предварительной пробной плавке. Такой расчет приведен ниже.

Примечание. Автор применяет упрощенный метод определения количества селитры, требуемого для сохранения нужной величины веркблея. Согласно этому методу, определяют опытным путем количественное соотношение между увеличением веса веркблея и уменьшением веса селитры в шихте.

К шихте, составленной обычным способом, добавляют произвольное количество селитры и взвешивают полученный после плавки веркблей. Требуемое количество селитры можно грубо определить по процентному содержанию серы в руде [см. уравнения (А) и (В)]. Разумеется, шихта при пробной плавке должна по кислотности и избытку глета соответствовать шихте, применяемой при конечной плавке.

Вторую плавку проводят, как описано выше, но добавляют немного меньше селитры, чтобы получить больший веркблей. По заданному весу веркблея при последней плавке, разности в количестве селитры и в количестве свинца, полученном в двух предварительных плавках, можно вычислить количество селитры, необходимое для конечной плавки.

Следовательно, если при конечной плавке хотят получить веркблей весом 25 г, требуемое количество селитры находят одним из следующих способов:

а) 45 г селитры дают веркблей весом 40 г, а 40 г селитры — веркблей весом 50 г; уменьшение веса свинца на 10 г соответствует увеличению количества селитры на 5 г. Следовательно, уменьшение веса свинца на 25 г (50—25) соответствует увеличению количества селитры на $5 \cdot \frac{25}{10} = 12,5$ г. От-

сюда требуемое общее количество селитры равно $40 + 12,5 = 52,5$ г;

б) уменьшение веса свинца на 10 г соответствует увеличению количества селитры на 5 г. Чтобы получить веркблей весом 25 г, требуется уменьшить количество свинца на $(40 - 25) = 15$ г. Следовательно, уменьшение количества свинца на 15 г соответствует $5 \cdot \frac{15}{10} = 7,5$ г селитры.

Требуемое количество селитры равно $45 + 7,5 = 52,5$ г.

Такие расчеты основаны на предположении, что количество выделяющегося свинца линейно зависит от окислительной способности нитрата калия. Это предположение принимают также и при классическом методе, используя окислительную и восстановительную способность для вычисления требуемого количества нитрата калия.

Расчет состава флюса и шихты при плавлении с селитрой

Кислотность при плавлении с селитрой нельзя вычислить заранее, однако можно рассчитать кислотность шихты, определив необходимое количество селитры, а затем, если это требуется, внести небольшие изменения в состав ее компонентов. К тому же небольшие отклонения от обычного получаемого моносиликата не вызывают возражений, поскольку такое же хорошее извлечение получается и с шихтой, дающей в результате плавки некоторое количество сесквисиликата.

Обычно принимают, что в основной шихте сера окисляется до серы (VI), в то время как в бисиликатной образуется сера (IV). Допускают также, что сопутствующие неблагородные металлы в более основном шлаке переходят в высшие окислы. Расчет, приведенный ниже, основан на этом несколько сомнительном предположении.

Некоторые концентраты сульфидных руд, содержащие платиновые металлы, имеют следующий состав (%):

Железо	40,7	Двуокись кремния	5,10
Медь	5,2	Окись кальция	2,00
Никель	6,14	Окись алюминия	4,50
Сера	34,00	Окись магния	2,00

При таком составе концентрата для получения веркблея весом 25 г требуется 52 г селитры.

Обычно на 1 ч. концентрата берут 1 ч. соды при соотношении флюса к руде 1:1. Значительный избыток флюса способствует ошлакованию большей части неблагородных металлов и получению относительно чистого веркблея. С другой стороны, присутствие в веркблее меди способствует растворению платиновых металлов при обработке веркблея азотной кислотой.

Расчет

Кислород из основных окислов в концентрате на одну пробирную тонну (29,2 г):

$$\frac{40,7}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3}{2\text{Fe}} \cdot \frac{1}{\text{Fe}_2\text{O}_3} \cdot 3 = 0,319 \text{ г} \cdot \text{атом};$$

$$\frac{5,2}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{\text{CuO}}{\text{Cu}} \cdot \frac{1}{\text{CuO}} = 0,0239 \text{ г} \cdot \text{атом};$$

$$\frac{6,14}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{\text{NiO}}{\text{Ni}} \cdot \frac{1}{\text{NiO}} = 0,0305 \text{ г} \cdot \text{атом};$$

$$\frac{2,00}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{1}{\text{CaO}} = 0,0104 \text{ г} \cdot \text{атом};$$

$$\frac{4,5}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{1}{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot 3 = 0,0387 \text{ г} \cdot \text{атом};$$

$$\frac{2,0}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{1}{\text{MgO}} = 0,0145 \text{ г} \cdot \text{атом}.$$

Общее содержание основного кислорода в руде = 0,438 г · атом. Содержание кислорода из кислотных окислов в руде

$$\frac{5,1}{100} \cdot 29,2 \cdot \frac{1}{\text{SiO}_2} \cdot 2 = 0,0496 \text{ г · атом.}$$

Избыток основного кислорода над кислотным = 0,388 г · атом. Таким образом, для образования моносилката, например $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, к концентрату необходимо добавить

$$0,388 \cdot \frac{\text{SiO}_2}{2} = 11,66 \text{ г кварца.}$$

Так как получение верклея весом 25 г сопровождается, по-видимому, окислением сульфида до сульфата, то для связывания последнего нужно добавить соду. Бэбги [234] установил, что в присутствии достаточного количества карбонатов щелочных металлов сера окисляется до трехоксида серы, которая реагирует со щелочью с образованием сульфата в соответствии с уравнением (А), приведенным выше. Количество соды, требуемое для реакции с сульфатом, образующимся в результате взаимодействия сульфида с глетом, составляет

$$25 \cdot \frac{4\text{Na}_2\text{CO}_3}{14\text{Pb}} = 3,7 \text{ г.}$$

Согласно уравнению (А), требуется также дополнительное количество кварца

$$25 \cdot \frac{\text{SiO}_2}{14\text{Pb}} = 0,52 \text{ г.}$$

Из уравнения (В) можно видеть, что реакция с селитрой вызывает необходимость дополнительного введения соды. Так как королек весом 25 г получается из 52 г селитры, то дополнительно требуемое количество кальцинированной соды составит

$$\frac{6\text{Na}_2\text{CO}_3}{28\text{KNO}_3} \cdot 52 = 11,68 \text{ г.}$$

Чтобы реакция прошла до конца, необходимо добавить кварц, количество которого также рассчитывают из уравнения (В):

$$\frac{5\text{SiO}_2}{28\text{KNO}_3} \cdot 52 = 5,5 \text{ г.}$$

Учитывая, что соотношение соды и пробы обычно принимают равным 1:1, вес кварца, необходимого для получения моносилката $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ из соды, должен быть равен

$$29,2 \cdot \frac{\text{SiO}_2}{2\text{Na}_2\text{CO}_3} = 8,26 \text{ г.}$$

После исключения соды, израсходованной на реакцию с избытком селитры, оказалось, что для получения моносилката были добавлены следующие компоненты флюса: 11,66 г кварца (количество, эквивалентное избытку основного кислорода), 29,2 г соды (чтобы соотношение соды и пробы равнялось 1:1) и 8,26 г кварца (для получения моносилката из 29,2 г соды). Таким образом, было добавлено в сумме 49,12 г флюса. Чтобы получить соотношение флюса и руды, равное 11:1, суммарное количество флюса должно составлять $11 \cdot 29,2 = 321,2 \text{ г}$. Следовательно, необходим избыток флюса, равный

$$321,2 - 49,12 = 272,08 \text{ г.}$$

Если флюс состоит из глета и кварца, то вес глета, требуемый для образования моносилката, составляет

$$\frac{2\text{PbO}}{2\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2} \cdot 272,08 = 239,5 \text{ г.}$$

Вес кварца = $272,08 - 239,5 = 32,58 \text{ г}$.

Количество глета, необходимое для получения верклея весом 25 г, составит

$$\frac{\text{PbO}}{\text{Pb}} \cdot 25 = 27 \text{ г.}$$

В результате шихта будет иметь состав (г):

Концентрат	29,2
Кварц	$11,66 + 8,26 + 0,52 + 5,5 + 32,58 = 58,52$
Сода	$29,2 + 3,7 + 11,68 = 44,58$
Глет	$239,5 + 27 = 266,5$
Селитра	52,0

Метод сплавления с селитрой

Методика 55

К смеси, состоящей из правильно отобранной пробы руды или концентрата и флюса рассчитанного состава, добавляют избыток глета для образования верклея, селитру и соответствующее ей количество соды и кварца. Перед смешением желательно просеять эти вещества.

Переносят смесь в тигель для пробирной плавки подходящего размера (см. рис. 18, ч. 2, гл. 7). Для получения серебряного королька добавляют к смеси в тигле серебро в виде порошка или раствора. Тигель помещают в муфельную печь при 1100° и плавят в течение примерно 45 мин. Продолжают, как описано ниже в методике 56. Расплавленную смесь выливают в железную изложницу.

Плавнение с селитрой обычно сравнимо по полноте извлечения платиновых металлов с некоторыми другими типами плавок.

Метод анализа сульфидных руд, подвергнутых предварительному обжигу

Методика 56

Руду размалывают, перемешивают и отбирают пробу, как описано выше. Навеску руды помещают в фарфоровую чашку для выпаривания диаметром 15 см и ставят ее на несколько минут в переднюю часть печи с открытой дверцей. Вначале температура должна составлять около 600° . Примерно через 5 мин передвигают чашку в центр печи, время от времени перемешивая содержимое. Дверцу закрывают и обжигают пробу в течение 2 час при 950° , часто перемешивая в течение первых 30 мин, чтобы избежать спекания концентрата. Затем чашку вынимают, охлаждают, переносят содержимое в ступку и растирают в тонкий порошок. Эту операцию проводят осторожно, чтобы избежать потери порошка.

Из соответствующих данных анализа рассчитывают необходимый состав флюса. Обычно бисиликатный шлак — подходящая среда для коллектирования

платиновых металлов из окисленных руд. При высоких содержаниях сопутствующих неблагородных металлов — меди, никеля и т. д. — желательно увеличить количество флюса, увеличив соотношение флюса и руды. Для руд, не обладающих окислительным или восстановительным действием, обычно достаточно 2 или 3 ч. флюса на 1 ч. руды. Для получения удовлетворительного шлака это соотношение можно увеличить. Для каждой пробы подбирают наиболее подходящее отношение флюса к руде. При получении серебряного королька добавляют к флюсу такое количество серебра в виде порошка или раствора, которое позволило бы получить отношение серебра к общему количеству платиновых металлов, равное 20 : 1.

Укрепляют лист целлофана и просеивают руду после обжига через сито (45 меш) на середину листа. Чтобы удалить следы руды, в сито добавляют немного флюса. Большую часть оставшегося флюса присоединяют к смеси и тщательно перемешивают. Смесь помещают в тигель подходящего размера. Добавляют оставшийся флюс к смеси на листе, перемешивают и переносят в тигель, тщательно очищая кисточкой бумагу от смеси.

Помещают тигли в печь примерно при 950° и поднимают температуру с максимальной скоростью до 1200°. Этот период плавления должен занять около 1 час. Вынимают тигли, выливают смесь в конические железные изложницы и охлаждают. (Железные изложницы для поддержания тиглей и способ разливания показаны в ч. 2, гл. 7, на рис. 19, 19а и 20.) Веркблей тщательно отделяют от шлака осторожным постукиванием маленькой железной палочкой; его сохраняют. Шлак переносят в мельницу или в ступку, после измельчения пропускают через стандартное сито (№ 45) и помещают пробу на лист, на котором проводили перемешивание перед первым плавлением. Очищают мельницу, ступку и сито глетом, который берут в количестве, достаточном для получения второго сплава. Затем присоединяют его к шлаку на листе. Хорошо перемешивают и переносят в тигель, в котором проводили первую плавку. Плавят и затем очищают веркблей, как описано выше. При необходимости можно провести переплавку второго шлака и получить третий веркблей.

Помещают два или три веркблея в шербер диаметром 7,5 или 10 см, предварительного нагретый примерно до 300° (см. ч. 2, гл. 7, рис. 14). Если в веркблее присутствует медь или никель, то в шербер можно добавить несколько граммов буры. Продолжают шерберование приблизительно при 1000° до получения веркблея весом около 25—30 г и затем выливают плав в железную изложницу.

Для определения в веркблее осмия и рутения его обрабатывают, как описано в методике 28. При определении иридия в присутствии только платины или палладия применяют методику 38.

Чтобы сконцентрировать благородные металлы в серебряном корольке, тщательно очищают веркблей осторожным постукиванием железной палочкой и переносят его в капель из костяной золы, прогретую при 900° не менее 10 мин (см. ч. 2, гл. 7, рис. 15). Продолжают нагревание купелируемого королька при 1000° и хорошем доступе воздуха. Через несколько минут после окончания купелирования капель вынимают (см. описание купелирования в методике 57). Определение платиновых металлов в серебряном корольке можно выполнить по одной из методик 32—36.

Примечание. Следует подчеркнуть, что обычно применяемые методы очистки веркблея и серебряного королька постукиванием его молотком для образования ровного свинцового королька или гладкого серебряного королька не рекомендуются. Наиболее трудно растворимые платиновые металлы, например иридий, обычно механически смешиваются с серебряным или свинцовым сплавом и, почти всегда при такой механической обработке сплава наблюдаются потери этих металлов.

Определение золота по методу железного гвоздя

При использовании железного гвоздя свинцовый королек получают путем восстановительного действия железных гвоздей. Они также восстанавливают свинцовые минералы до металлического свинца.

Поскольку железо восстанавливает часть глета, нужно соответственно увеличить количество соды, чтобы обеспечить достаточное количество основного кислорода.

Сплавление с железом особенно эффективно для определения золота в сульфидных рудах с умеренным содержанием серы. Метод нельзя применять для определения всех платиновых металлов в подобных рудах. Обычно его не рекомендуют для руд, имеющих высокое содержание таких неблагородных металлов, как медь, которая загрязняет веркблей.

Тирс и др. [21] установили, что плавку с железом нельзя применять при определении рутения, поскольку заметные количества восстановленного рутения удерживаются поверхностью гвоздя, что приводит к потерям. Аллан [241] нашел, что осмий удерживается железными гвоздями отчасти из-за осаждения на гвоздях металлического свинца. Значительную часть железной окарины, прилипшей к стенке тигля, нельзя удалить полностью. Поскольку не опубликованы данные, указывающие на эффективность метода плавки с железом для всех платиновых металлов, можно предположить, что железная окарина и субсубликатный шлак, который обычно требуется при таких плавках, служат причиной неполного их извлечения. Кроме того, комплексы щелочных металлов с сульфидом железа(II), образующиеся в шлаке, по-видимому, способствуют растворению некоторых платиновых металлов. При плавке с железом особенно важно очистить веркблей от прилипшего шлака, поскольку высокое содержание в нем сульфидов может привести к осаждению сульфида свинца при разварке сплава в азотной кислоте.

Обычно навеска руды для анализа ограничена половиной пробирной тонны во избежание ошлакования больших количеств сульфида. При больших навесках вероятность образования штейна и в результате этого потери благородных металлов увеличиваются. При оптимальных условиях часть сульфида переходит в летучую двуокись серы, часть окисляется глетом в процессе образования веркблея, а оставшийся сульфид при удачном плавлении уводится в шлак содой. Вероятно, FeS_2 восстанавливается гвоздями до сульфида железа(II), который образует комплекс с сульфидом натрия. При использовании метода железного гвоздя может наблюдаться образование штейна или шпейзы, которые

потом нужно разлагать, поскольку они содержат много платиновых металлов.

Для метода железного гвоздя предпочитают использовать ограниченный диапазон составов флюса. Существует общее мнение, что в шлаке содержание кварца не должно быть выше, чем в моносилкате или (что даже лучше) в субсилкате. Однако следует заметить, что в отдельных случаях большинство пробиреров используют буру и плавленную буру в качестве покрытия, хотя соотношение соды и кварца уже может дать субсилкат. Введение кислотного кислорода из плавленной буры очень часто дает в результате шлак, в котором соотношение кислотного и основного кислорода выше единицы.

Как указывалось ранее, для анализа рекомендуют половину пробирной тонны сульфидов. Отношение соды к руде обычно составляет 3:1 или 4:1. Глет добавляют в таком количестве, которое требуется для верклея, т. е. приблизительно 30—35 г. В составе флюса, приведенном ниже, соотношение кислотного и основного кислорода составляет 0,37—0,42. Конечно, кислотность получающегося в итоге шлака определяется основным кислородом в пробе руды, покрытием из буры, реакциями, протекающими при плавке, и поведением серы.

Применение метода железного гвоздя для определения золота в рудах, богатых сульфидами

Методика 57

Перемешивают 0,5 пробирной тонны сульфидной руды на листе целлофана с 45 г соды, 35 г глета и 2 г кварца или другой подходящей шихтой. Добавляют серебро в виде порошка или раствора в количестве, достаточном для получения соотношения 4—10 ч. серебра и 1 ч. золота. Переносят в тигель емкостью 1 пробирная тонна, опускают в него четыре гвоздя длиной по 7,5 см, покрывают шихту 10 г плавленной буры и помещают в печь при температуре слабо-красного каления. Плавят в течение 1 час при 1000°, изредка передвигая гвозди в расплавленной смеси для удаления прилипшего к ним свинца. Если гвозди разрушатся во время плавления, заменяют их новыми. После окончания плавления гвозди удаляют и плав разливают, как обычно.

Отделяют шлак, прилипший к верклею, осторожным постукиванием небольшим железным прутиком. Очищенный сплав переносят в капель из костяной золы, предварительно нагретую при 900° не менее 10 мин (см. ч. 2, гл. 7, рис. 15). Нагревают 5 мин при температуре около 1000° и затем впускают воздух, избегая излишнего его притока, что привело бы к замерзанию королька в результате чрезмерного охлаждения. Затем продолжают нагревание при температуре около 1000°.

Примечание. Верклею может содержать относительно большие количества неблагородных металлов, чем при других методах пробирного анализа. В некоторых случаях добавление примерно 1 г муки к шихте до плавления способствует получению более чистого верклея.

В фарфоровый тигель емкостью 5—20 мл добавляют около 4 мл раствора азотной кислоты (1:4). Нагревают до начала кипения и вносят в нее полу-

ченный купелированием королек. Продолжают осторожно нагревать до окончания реакции. Кислоту декантируют, снова добавляют несколько миллилитров азотной кислоты (1:1) и нагревают еще 5—10 мин. Декантируют кислоту и осадок в тигле промывают водой для удаления нитрата серебра. Тигель с золотом ставят в холодную муфельную печь и повышают температуру примерно до 700°. Охлаждают и взвешивают золотой корольек. Точность определения, включая плавление и купелирование, как показали опыты с добавками солей золота к пробам, составляет примерно 0,2%.

При правильном нагреве капли свинцовый сплав сразу расплавится и начнет быстро покрываться темной пленкой. Пленка должна исчезнуть в течение нескольких минут, причем поверхность плава становится блестящей. Этот процесс известен как «раскрытие», или «обнажение», королька.

При окислении свинца плав образует выпуклую поверхность, по которой «бегают» капли глета. При достаточно высокой температуре большая часть глета поглощается капелью, а небольшие количества улетучиваются. Для поглощения глета необходима температура красного каления. Ярко-красное каление указывает на слишком высокую температуру. Однако нельзя понижать температуру ниже предела, при котором появляются похожие на перья кристаллы глета, образующиеся на поверхности капли над свинцом. При недостаточно высокой температуре эти кристаллы могут покрыть капель, а затем корольек, что приведет в конце концов к «замерзанию» королька, и его придется выбросить.

Когда купелирование подходит к концу, температура плава понижается вследствие уменьшения количества тепла, выделяемого при окислении; в этот момент следует поддерживать температуру печи 950—1000°. При окончательном исчезновении глета можно заметить игру цветов на поверхности сплава. Серебряный корольек, содержащий золото, затем тускнеет, и через несколько секунд наблюдается явление «свечения». Теперь капель можно медленно вынимать из печи. Свечение, которое называют «бликованием», наблюдается в процессе затвердевания королька, что обусловлено повышением температуры расплавленной массы вследствие выделения скрытой теплоты плавления.

Для серебряных корольков, содержащих платиновые металлы, от серебряных корольков, содержащих целиком. Слишком быстрое охлаждение королька приведет к разбрызгиванию, возникающему в результате быстрого выделения кислорода, растворенного в золотом-серебряном корольке. Этого можно избежать, покрыв корольки опрокинутыми пустыми горячими капелями. Капли оставляют вблизи дверцы муфеля и затем медленно вынимают из печи. Корольек должен быть гладким, на его поверхности не

должно быть выпуклостей, так как после обработки кислотой золото нагревают для получения королька и сразу взвешивают. Поверхность королька у капли должна быть матовой. Блестящая поверхность указывает на слишком низкую температуру; при этом корольек может содержать свинец. Для серебряных корольков, содержащих платиновые металлы, это менее важно, поскольку они подвергаются химической обработке, при которой свинец вновь растворяется.

Более детальная оценка процесса купелирования и влияния примесей, например сопутствующих неблагородных металлов, на извлечение золота дана в работах Бэгби [234], Смита [235] и др.

Комбинированный пробирный метод определения платиновых металлов

Установлено, что иногда пробирный анализ со свинцом в качестве коллектора может дать неправильные результаты при количественном определении платиновых металлов или даже ошибочно указать на их присутствие. До недавнего времени единственный другой метод заключался в предварительной мокрой обработке руд для перевода платиновых металлов, например в сравнительно простые хлориды, которые, как известно, поддаются обычному коллектированию свинцом. Такая предварительная обработка обычно ограничивалась избирательным растворением в одной кислоте или смеси кислот и осаждением платиновых металлов из раствора, полученного при выщелачивании; затем следовала пробирная плавка объединенных осадков: нерастворимого остатка, полученного после обработки кислотой, и осадка, выделенного из кислого раствора.

При более тщательной работе перед окончательной пробирной плавкой плавят нерастворимый в кислоте остаток. Обычно считают, что избирательное растворение в кислотах допустимо.

Опубликованы результаты поисковых исследований [229], показывающие, что прямой пробирный метод дает более полное извлечение, чем комбинированный, включающий кислотную обработку и пробирный анализ. К сожалению, эти исследования касаются только извлечения платины, палладия и родия. Результаты исследований показывают, что при предварительной обработке кислотой воспроизводимость и точность не лучше, чем при оптимальных условиях прямого пробирного анализа. Правда, совсем недавно для родия, иридия, палладия и платины путем предварительной мокрой обработки и хлорирования нерастворимых в кислоте остатков были получены лучшие результаты. Результаты, полученные классическим пробирным анализом для родия, иридия, палладия и платины, соответствовали

3,5; 0,8; 14,5 и 24 мкг на пробирную тонну. Соответствующие значения, полученные мокрым анализом, составляли 4,3; 1,9; 15,6 и 28,8 мкг на пробирную тонну.

Для одной пробы часто наблюдаются большие расхождения в количестве платиновых металлов, извлекаемых кислотой. Опытный аналитик в состоянии придумать подходящий метод мокрого извлечения, детали которого могут значительно отличаться друг от друга. Однако обычно применяют только соляную кислоту или царскую водку различного разбавления. Для руд, состав которых приведен в табл. 36, применяли с успехом следующие методы.

Таблица 36

СОСТАВ РУД [229]

Номер руды	Состав, %				
	Fe	Cu	Ni	S	нерастворимый остаток
1	23,10	0,90	1,53	12,63	
2	55,50	0,08	1,02	46,00	3,36
3	36,30	5,18	4,66	27,75	16,80

Методика 58

Взвешивают 1 пробирную тонну руды и помещают ее в неглубокую кварцевую чашку или шербер (см. ч. 2, гл. 7, рис. 14). Прокаливают в течение ночи при 675° в электрической муфельной печи с приоткрытой дверцей. Переносят окисленную пробу в стакан на 400 мл и добавляют 50 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь помещают на ночь на паровую баню. Добавляют 50 мл воды и фильтруют. Хорошо промывают водой и повторяют обработку соляной кислотой, фильтруют и промывают. Осадок с фильтром сжигают в фарфоровом тигле и объединяют с осадком, полученным при осаждении из солянокислого раствора.

Для осаждения можно использовать два метода. Метод А основан на извлечении металлов сероводородом, метод Б — на восстановлении цинком.

Метод А. Фильтраты после обработки соляной кислотой объединяют и выпаривают приблизительно до 50 мл. Добавляют 200 мл воды и нагревают до кипения. Через раствор пропускают сероводород; раствор при этом охлаждается до комнатной температуры. Сульфиды отфильтровывают и хорошо промывают 1%-ным раствором хлорида аммония. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и озоляют при 675°.

Метод Б. Солянокислые фильтраты выпаривают досуха и добавляют 150 мл воды. Растворы нагревают до кипения и приливают соляную кислоту в количестве, достаточном для растворения осадка. Добавляют цинковую пыль в избытке, который составляет примерно 15 г. Смесь кипятят 30 мин, фильтруют и осадок хорошо промывают водой. Фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и озоляют при температуре слабо красного каления.

Нерастворимый в кислоте остаток и озоленный осадок, полученный после осаждения сероводородом, можно плавить с нейтральным флюсом А.

Озоленный осадок, полученный после обработки цинком, лучше анализировать с шихтой Б, содержащей избыток глета. Для каждого определения рекомендуется такой состав флюса:

Нерастворимый в кислоте остаток и зола	х	г
Сода	37	г
Кварц	12	г
Плавная бура	6	г
Оксид кальция	5	г
Глет	49	г
Мука	2,8	г
Серебро в виде порошка	10	мг

Рекомендуемый состав шихты Б для каждого определения:

Сода	24	г
Кварц	48	г
Глет	276	г
Мука	3	г
Серебро в виде порошка	10	мг

Шихту покрывают смесью, состоящей из 6 г соды, 12 г кварца и 60 г глета. Свинцовый корольек можно купелировать, пользуясь методиками 56 или 57, а полученный серебряный корольек обработать согласно методикам

Таблица 37

РЕЗУЛЬТАТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ОПЫТАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ КИСЛОТОЙ [229]
(в мг/г пробы-№ 3)

Номер опыта	Обработка фильтрата	Платина	Сумма (а + б)	Палладий	Сумма (а + б)	Родий	Сумма (а + б)
1а	Метод А	0,55	0,58	0,22	0,58	0,10	0,10
1б		0,03		0,36		—	
2а		0,65		0,08		0,09	
2б		—		0,25		—	
3а		0,61		0,14		0,09	
3б	Метод Б	—	0,61	0,32	0,46	—	0,09
4а		0,52		0,05		0,05	
4б		0,14		0,32		0,10	
5а		0,71		0,11		0,10	
5б		0,13		0,43		0,03	
6а		0,63	0,81	0,04	0,54	0,07	0,12
6б		0,18		0,50		0,05	
Среднее значение			0,69		0,47		0,11
Пробирная плавка без кислотной обработки, среднее значение			0,72±0,07		0,46±0,003		0,13±0,13

Примечание: а — нерастворимый в кислоте остаток, б — осадок, выделенный из кислотного раствора.

32, 33, 34, 35 или 36. Результаты комбинированного анализа руды № 3 указаны в табл. 37, в которую включены также сравнительные данные по определению платиновых металлов прямым пробирным анализом и методом, включающим кислотную обработку.

Комбинированный пробирный метод определения золота

Ассарсон, Петерсон и Асклунд [251] для определения золота применяли метод обработки азотной кислотой, результаты которого подтвердились сравнительными данными. Методика 59 основана на обработке азотной кислотой в специально изготовленном для этой цели приборе.

Кислота растворяет сопутствующие неблагородные металлы, а нерастворимый остаток содержит золото, двуокись кремния, серу и следы окиси железа. Золото извлекают из осадка смесью соляной и азотной кислот. К отфильтрованному раствору золота добавляют хлорид ртути(II), сульфат гидразиния и сульфид натрия. Осадок смеси золота и сульфида ртути отфильтровывают и сжигают вместе с фильтром. Зола переносят на свинцовую фольгу и в заключение купелируют. Метод дает результаты, сравнимые по точности с данными, полученными классическим анализом. Этот метод рекомендуют для руд, содержащих микрограммовые количества золота на пробирную тонну (т. е. на 30 г). Однако при таком содержании золота нельзя получить точные результаты, так как конечное определение proceeds изменением золотого королька. По-видимому, целесообразно изменить метод и применять спектрофотометрическое определение. Возможны ошибки также в результате применения азотной кислоты, содержащей хлор, так как вместе с неблагородными металлами наблюдается растворение некоторого количества золота.

К серьезным недостаткам метода относится загрязнение золотого королька серебром.

Методика 59 [251]

Оборудование. См. ч. 2, гл. 7, рис. 21.

Переносят 50 г руды, размельченной до 100—200 меш, в колбу для растворения и присоединяют водяной насос к колбе В. Добавляют 70 мл концентрированной азотной кислоты, дают парам удалиться, а реакции закончиться. Затем добавляют азотную кислоту небольшими порциями до тех пор, пока объем жидкости в колбе не достигнет 200—300 мл. Для завершения реакции смесь нагревают. Разбавляют водой до получения раствора 6 н. по кислоте. Раствор нагревают до кипения и оставляют на ночь. Полученную смесь фильтруют через плотный бумажный фильтр и промывают декантацией холодной водой. Фильтр высушивают и прокалывают для удаления серы. Прокаленный остаток переносят в использованную вначале колбу.

добавляют около 25 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают до кипения, фильтруют и тщательно промывают. Остаток прокалывают в кварцевом тигле, добавляют около 10 мл соляной кислоты (1:1), содержащей примерно 10 капель концентрированной азотной кислоты, и кипятят раствор (примечание 1). Фильтрат выпаривают до такого объема, в котором можно осадить количества золота, предполагаемые в пробе. Раствор золота фильтруют, хорошо промывают фильтр и к фильтрату добавляют 100 мг хлорида ртути(II), 2 г сульфата гидразиния и 5 г сульфида натрия. Смесь кипятят, чтобы облегчить сульфид ртути вместе с золотом. Фильтруют, переносят осадок вместе с фильтром в маленькую кварцевую чашку и прокаливают при хорошем доступе воздуха.

Помещают остаток после прокаливания на кусочек свинцовой фольги, не содержащей серебра, завертывают, кладут на капель и купелируют. Полагают, что уменьшить абсорбционную способность капли можно предварительным купелированием на ней небольшого кусочка свинцовой фольги. После купелирования охлаждают королек и смачивают его небольшим количеством воды, чтобы облегчить снятие его с капли. Королек промывают азотной кислотой (1:1), прокалывают и взвешивают (примечание 2).

Метод позволяет одновременно обрабатывать от 6 до 12 проб; серию из 6 определений можно сделать в течение 2 дней.

Примечания. 1. Раствор золота содержит следы окиси железа, не извлеченные азотной кислотой. Железо не мешает определению золота и фактически способствует его полному извлечению, так как золото может адсорбироваться осадком двуокиси кремния или стенками стакана.

2. Следы серебра загрязняют королек, что можно определить по более светлой окраске золота. Было предложено ввести поправку на серебро путем приготовления стандартных золотых королек, содержащих известные количества серебра, с последующим сравнением окраски королек проб со стандартами. Однако этот метод неудовлетворителен. Согласно другому методу, королек можно квартовать с 1—4 ч. серебра и обрабатывать азотной кислотой обычным способом (см. методику 57).

Новые пробирные методы

Поскольку менее растворимые платиновые металлы, представляющие значительную ценность, не полностью коллектируются при классическом пробирном анализе, возникает необходимость в опробовании других методов извлечения драгоценных металлов из руд. В последние годы автор пытался разработать такой способ извлечения платиновых металлов пробирным методом, который позволяет использовать обычные сопутствующие им неблагородные металлы. В более ранних работах [252] железо, медь и никель в прокаленной природной руде восстанавливали, причем полученный сплав содержал платиновые металлы. Восстановление осуществлялось стенками графитового тигля, помещенного в высокочастотную печь при 1450°. К рудам с небольшим содержанием неблагородных металлов или к синтетическим рудам неблагородные металлы добавляли в виде окислов. Так как реакция проходит быстро и ее трудно контролировать, то получаются очень большие корольки; к тому же оборудование дорого и малодоступно. Поэтому были предпри-

няты попытки создать такой метод анализа, который был бы основан на тех же принципах, но позволял бы контролировать величину королька и использовать печи и тигли стандартных типов. Эта цель была достигнута; был разработан метод [107], аналогичный классическому методу коллектирования свинцом. Королек сплава неблагородного металла готовили восстановлением углем, смешанным с содой, бурой и рудой; при необходимости добавляли окислы неблагородных металлов. Стандартные шамотовые тигли нагревали в газо-воздушной печи до 1450°. Температуру измеряли в верхней части расплава оптическим пирометром. Величину королька регулировали количеством добавляемого угля; при этом результаты были примерно такими же, как и при получении свинцового королька. Затем королек неблагородных металлов обрабатывали, как указано в методике 47.

В ряде работ указанный выше метод был проверен на рудах, к которым искусственно добавляли соль каждого из платиновых металлов. В случае осмия или рутения [109] железо-медно-никелевый сплав обрабатывали 72%-ной хлорной кислотой в обыкновенной колбе для перегонки. Летучие окислы, отогнанные из раствора в хлорной кислоте, собирали в концентрированную соляную кислоту и осаждали осмий и рутений тионалидом (методики 72 и 78 для осмия и методики 72 для рутения). При определении родия сплав обрабатывали соляной кислотой и в заключение добавляли немного азотной кислоты. Неблагородные металлы отделяли на катионите, как описано в методике 47. Родий определяли гравиметрически после осаждения тиобарбитуровой кислотой (методика 82) и спектрофотометрически с хлоридом олова(II) (методика 157).

Сплавы, содержащие иридий, платину и палладий, получали и обрабатывали, как указано выше. Гравиметрическое определение иридия проводили 2-меркаптобензотриазолом (методика 89), а спектрофотометрическое определение — при помощи хлорида олова(II) в бромистоводородной кислоте (методика 163). Платину определяли гравиметрически тиофенолом (методика 101), а палладий — диметилглиоксимом (методика 94). Спектрофотометрически палладий определяли *p*-нитрозодиметиланилином (методика 168), а платину — хлоридом олова(II) (методика 179).

Исследования показали, что помимо успешного коллектирования каждого из платиновых металлов железо-медно-никелевый королек коллектирует и наиболее устойчивый к различным воздействиям осмистый иридий, например тасманскую его разновидность, использовавшуюся ранее для перьев автоматических ручек. Образующийся сплав растворим полностью в кислых растворах, применяемых для растворения королька.

Метод пробирного анализа с использованием олова в качестве коллектора платиновых металлов и золота

Применение этого метода к горным породам, рудам и концентратам

Методика 61 [255]

1. Предварительная обработка пробы

Обжиг. Пробу (—200 меш) помещают в мелкую чашку для обжига и обжигают при 750—800° примерно в течение 1 час, изредка перемешивая.

Выщелачивание медно-никелевого штейна. Для удаления основной массы меди и никеля обрабатывают пробу концентрированной соляной кислотой. Опыты показывают, что платиновые металлы и золото не растворяются в процессе такой обработки, так как в этих условиях обеспечивается их восстановление.

Пробу (весом до 1 пробирной тонны) помещают в стакан емкостью 1 л и добавляют 25 г хлорида аммония и 100 мл 12 М соляной кислоты. Стакан накрывают и нагревают до тех пор, пока количество нерастворенного вещества не уменьшится до 1—3 г. (Для больших проб может потребоваться дополнительная обработка соляной кислотой.) Чтобы избежать окисления, пробу нельзя очень долго кипятить после прекращения выделения сероводорода.

Нерастворимый остаток отфильтровывают на бумажный фильтр, сушат до высыхания с поверхности, затем помещают в шербер на слой кварца (3—4 г) и обжигают, как описано выше.

2. Приготовление оловянных королек

Пробу (до 1 пробирной тонны) после обжига тщательно перемешивают с флюсом следующего состава (г):

Окись олова (IV)	35
Сода	50
Кварц	10—20
Плавеная бура	10
Кокс	6—8

Доводят содержание кварца и кокса до количества, соответствующих содержанию их в пробе.

Помещают шихту в тигель для плавки емкостью 40 г и плавят при 1250° в течение 45 мин. Затем плав выливают в коническую стальную изложницу и после охлаждения отделяют оловянный королек от прилипшего шлака постукиванием небольшим молотком.

Если во взятой пробе общее содержание меди и никеля выше 3 г, добавляют олово (15—25 г) для понижения температуры плавления полученного сплава.

Королек плавят в атмосфере азота (чтобы избежать окисления олова) в жаростойкой стеклянной пробирке на открытом пламени или в портативной печи для плавления (Jelrus Handy). Для получения губчатой или гранулированной массы плав выливают в воду (несколько литров воды в эмалированном ведре). Большие куски, полученные при этой операции, измельчают ножницами.

3. Анализ королька

а) Обработка королька. Высушенный сплав переносят в стакан на 600 мл, добавляют 150 мл концентрированной соляной кислоты и накрывают часовым стеклом. Нагревают до растворения избытка олова и прекращения энергичного выделения пузырьков газа из черного нерастворимого остатка. После разбавления до 400 мл водой суспензию перемешивают механической мешалкой, покрытой полиэтиленом, и добавляют 7 г порошкообразного олова для осаждения меди и родия из раствора. Определяют количество меди, выделившейся в осадок, и, если оно меньше 0,3—0,4 г, добавляют еще 0,5 г меди в виде хлорида для осаждения родия. Суспензию перемешивают в течение 20 мин. Жидкость над осадком декантируют через слой бумажной пульпы (из бумаги ватман № 31); находящейся на фильтрующем диске. Промывают осадок несколько раз декантацией 2 М соляной кислотой и пропуская промывные воды через фильтрующий слой.

Когда родий не определяют, обработку солянокислого раствора порошком олова исключают и нерастворимый остаток промывают декантацией, как описано выше. Добавляют примерно 50 мл 12 М соляной кислоты к оставшемуся в стакане осадку. Затем осторожно добавляют небольшими порциями 30%-ный раствор перекиси водорода до растворения осадка и еще некоторый избыток перекиси. Стакан нагревают в течение нескольких минут для полного растворения осадка, подставляют его под фильтрующий слой и промывают его 20 мл смеси из 3 ч. 8 М соляной кислоты и 1 ч. 30%-ного раствора перекиси водорода; при этом тонкий слой осадка растворяется. К раствору добавляют 100 мг хлорида натрия и выпаривают до начала кристаллизации солей и появления паров хлорида олова (IV).

Для удаления олова в виде летучего соединения добавляют 15 мл смеси концентрированной соляной и бромистоводородной кислот (7:2). Помещают стакан в алюминиевый испаритель под инфракрасную лампу и выпаривают раствор досуха. Эту операцию повторяют несколько раз, добавляя смесь кислот, до полного удаления олова.

Чтобы обеспечить полное растворение драгоценных металлов, обрабатывают остаток после удаления олова смесью 12 М соляной кислоты и 30%-ного раствора перекиси водорода (3:1). При определении только платиновых металлов выпаривают раствор на горячей плитке досуха или до 2 мл при определении золота. В последнем случае помещают стакан на водяную баню и, используя струю сжатого воздуха, осторожно выпаривают раствор досуха.

б) Извлечение и определение золота. Соли в стакане растворяют в 5 мл 2 М бромистоводородной кислоты и раствор смывают в делительную воронку на 60 мл дополнительной 10-мл порцией этой же кислоты. Экстрагируют золото по методу Мак-Брайда и Ио [151] (методика 16), встряхивая раствор с двумя порциями диэтилового эфира по 15 мл каждая. (Когда пробы содержат большие количества неблагородных металлов, объемы бромистоводородной кислоты и эфира удваивают.) Объединенные эфирные экстракты три раза промывают 2 М бромистоводородной кислотой порциями по 5 мл. Промывные воды объединяют с водной фазой и сохраняют раствор для определения платиновых металлов.

Золото извлекают из промытой эфирной фазы водой. Резэкстрацию проводят три раза порциями воды по 15 мл, встряхивая при этом в течение 1 мин. Добавляют к водному раствору золота около 50 мг хлорида натрия. 5 мл царской водки и выпаривают на горячей плитке до 2 мл. Раствор выпаривают досуха на водяной бане при продувании воздуха. Содержание золота в остатке определяют или спектрофотометрически с о-толидином по методу Клабо (методика 188), или гравиметрически гидрохиноном (методика 105).

Примечание. Прежде чем применять методику 16, нужно обратить внимание на следующие обстоятельства. Резэкстракция золота из эфирной фазы водой почти не дает преимуществ. Выпаривание эфирного экстракта золота

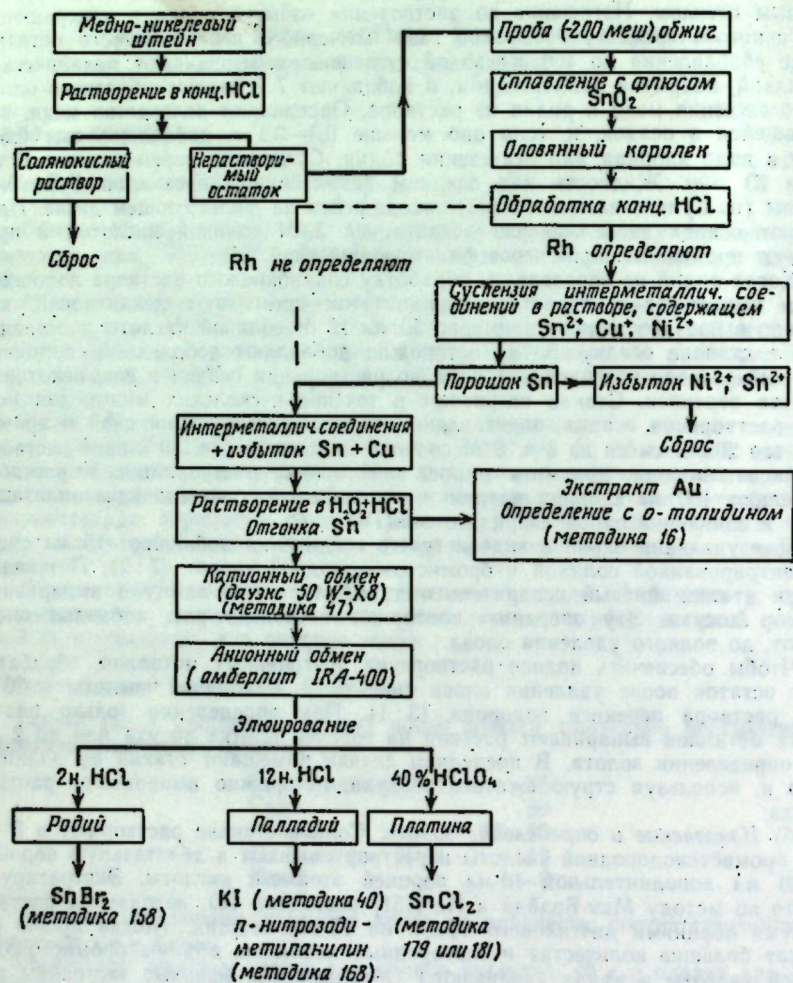


Рис. 13. Схема анализа.

с последующим растворением остатка приводит к хорошей воспроизводимости и точности определения золота.

в) **Отделение благородных металлов.** Водную фазу, из которой извлечено золото, выпаривают досуха и осторожно обрабатывают остаток несколькими порциями (по 5—10 мл) смеси 12 М соляной кислоты с 30%-ным раствором перекиси водорода (3:1) (в присутствии больших количеств бромидов благородных металлов наблюдается бурное выделение брома) и затем выпаривают раствор почти досуха.

Соли растворяют в 0,25 или 0,50 мл 12 М соляной кислоты и разбавляют до 50 или 100 мл водой (в зависимости от количества присутствующих благородных металлов) для получения раствора с pH ~1,5. Отделяют железо, медь и никель, пропуская раствор через колонку с катионитом (ауэкс 50W-X8 подходящего размера) (см. методику 47).

г) **Разделение и определение платины, палладия и родия.** Раствор, прошедший через катионит, выпаривают почти досуха в присутствии нескольких миллиграммов хлорида натрия, растворяют соли в 1,5 мл 12 М соляной кислоты и разбавляют до 25 мл водой.

Разделяют платину, палладий и родий на анионите, применяя колонки со смолой амберлит IRA-400 (0,3 × 2,5—3,0 см). Для каждой партии смолы рекомендуется определять оптимальный размер частиц смолы и рассчитывать размер колонки, необходимой для разделения.

Первая фракция, снятая с колонки, содержит родий. Этот металл определяют спектрофотометрически, применяя бромид олова(II) (методика 158).

Следующим отделяют палладий. При содержании палладия более 100 мкг определяют его спектрофотометрически с иодидом калия (методика 40); меньшие количества определяют с помощью п-нитрозодиметиланилина (методика 168).

Платину элюируют последней. Если количества платины превышают 100 мкг, ее определяют спектрофотометрически с хлоридом олова(II) (методика 179). Для определения менее 100 мкг платины экстрагируют окрашенный комплекс платины трибутилфосфатом (методика 181).

Схема анализа приведена на рис. 13.

Определение золота в цианистых растворах

Предложено большое число разнообразных методов определения золота в цианистых растворах, и поэтому возникла необходимость не только сравнить между собой эти методы, основываясь на экспериментальных данных, но также и исследовать возможность практического использования новых, более современных методов. Возможно, что подобные исследования внесли бы что-либо полезное для многих случаев разделения.

В этом отношении следует отметить успехи в области применения ионного обмена для извлечения золота из цианистого раствора. Хотя в методе, предложенном Фридман и Поповой [256], применившими 5 г анионита АН-2Ф для выделения 230 мкг золота из 2 л раствора, нет ничего необычного, они сделали важное наблюдение, что присутствие железа понижает эффективность обмена. Этими авторами [257] также описано необычное применение ионного обмена для определения золота в отвалном кеке после экстракции. Анионообменную смолу АН-2Ф в хлоридной форме погружали в воду на 2 час и затем смешивали с пульпой кека в течение 3 час. Смесь пропускали через набор сит размером 35 и 100 меш. Материал, удержанный последним ситом, смешивали с флюсом и анализировали пробирным методом.

Иногда классические методы определения золота в цианистых растворах подвергаются критике [258]. Несомненно, многие

реакции, на которых основаны эти методы, мало исследованы. Изучение подобных реакций открывает большие возможности для теоретических и практических исследований.

По мнению Бэгби [234], метод Чидди и его видоизменения не нашли широкого применения, поскольку для получения удовлетворительных результатов требовалось нагревание и особое внимание при его выполнении.

Другие методы, применяемые в отсутствие роданидов, состоят в добавлении хлорида меди(I) в соляную кислоту или получении иона меди(I) в ходе реакции при последовательном добавлении насыщенного раствора цианида натрия, сульфата меди, сульфита натрия и серной кислоты. Обычно для получения требуемого количества носителя и лучшего фильтрования добавляют немного ферроцианида калия. В этих двух методах золото вначале осаждают в виде $\text{CuAu}(\text{CN})_2$ и удаляют избыток цианида в виде цианида меди(I) одновременно. Осаждения выполняются на холоду. Применение ферроцианида калия в качестве коагулянта вызвало возражения Крида и Клайтон-Боксалла [259], так как его избыток приводит к потерям. Эти авторы установили, что при использовании ферроцианида количество последнего должно быть ограничено 1 мл 5%-ного раствора. Приведенные данные показывают, что ферроцианид реагирует непосредственно с осажденным золотом и дает растворимый продукт.

Метод коллектирования хлоридом меди (I)

Книг и Вульф [260] видоизменили известный метод, а также предложили методы приготовления раствора соли меди и способ его хранения наряду с методом использования этого неустойчивого осадителя.

Методика 62 [260]

Реагенты

Раствор хлорида меди(I). В достаточно большую колбу Эрленмейера (из стекла пирекс), снабженную водяным холодильником, добавляют порошок сульфата меди и концентрированную соляную кислоту в соотношении 1 г·моль соли меди на 3 г·моль соляной кислоты. В эту смесь помещают медную пластинку, доходящую до поверхности жидкости. Лучше использовать пластинку меди с большой поверхностью. Осторожно кипятят в течение нескольких часов до обесцвечивания раствора. Отключают холодильник, плотно закрывают колбу и дают раствору охладиться. При выпадении осадка соли меди(I) раствор мутнеет, однако при хранении в течение 1 или 2 час он снова становится прозрачным. Хранят раствор в атмосфере водорода; сливают необходимые аликвотные части его через присоединенный сифон.

Бетль [261] предложил другой метод приготовления хлорида меди(I).

Этот метод, требующий склянки для хранения раствора и склянки для текущей работы, заключается в следующем.

Добавляют в склянку для хранения раствора избыток электролизной меди и затем заполняют склянку до горлышка соляной кислотой (1:1), насыщенной хлоридом меди(I). Смешивают этот раствор с равным объемом концентрированной соляной кислоты. После обесцвечивания полученного раствора переносят подходящее количество его в небольшую склянку, содержащую медную фольгу. Теперь раствор пригоден для употребления. Когда раствор израсходован, запасную склянку вновь наполняют насыщенным раствором хлорида меди(I) в соляной кислоте.

Состав флюса, ч.

Кварц	8
Плавеная бура	4
Сода	36
Глет	40
Мука	1

Для каждой плавки применяют примерно 90 г хорошо перемешанного флюса. По мере необходимости добавляют серебро. Бумажный фильтр диаметром 15 см восстанавливает примерно 10 г свинца, и поэтому муки требуется совсем немного. Такой флюс дает хороший шлак при температуре примерно 1000°.

Коагулянт. $\text{CuAu}(\text{CN})_2$, осажденный хлоридом меди(I), имеет бледно-зеленую окраску, а иногда и высокую дисперсность. По этой причине он может проходить через бумажный фильтр. Для коагуляции добавляют разбавленный раствор ферроцианида калия, который образует хлопьевидный ферроцианид меди. Следует избегать избытка ферроцианида, чтобы не произошло растворения золота. Можно также применять 10%-ный раствор сульфида натрия. В качестве коллектора достаточно пяти капель этого раствора. Использование сульфида натрия имеет то преимущество, что образующийся сульфид меди может указать, есть ли избыток меди(I); в присутствии цианида сульфид меди не выделяется. Однако слишком большого избытка сульфида натрия следует избегать, поскольку при избытке сульфида меди наблюдаются большие потери золота в шлаке и капли.

В качестве коагулянта можно также использовать пульпу из фильтровальной бумаги. Пульпу следует наносить на бумажный фильтр равномерным слоем перед фильтрованием. Во всех случаях первые 100 мл или около этого количества фильтрата должны быть повторно профильтрованы.

Ход анализа. К 20 пробирным тоннам цианистого раствора добавляют 10 мл прозрачного раствора хлорида меди(I). Если вес пробы больше 20 пробирных тонн, добавляют 2 мл раствора меди на каждые дополнительные 10 пробирных тонн. Тщательно перемешивают и оставляют палочку в растворе. Дают постоять 5 мин и фильтруют через фильтр диаметром 15 см из ватмана № 2, предварительно наполненный бумажной пульпой. Очищают стакан небольшим кусочком фильтра, который затем добавляют к осадку. Дают жидкости стечь и переносят осадок с фильтром (осадком вниз) в тигель емкостью 20 г, содержащий около 20% флюса. Добавляют на фильтр с осадком остаток флюса и серебро в количестве, достаточном для разделения. Плавят, переносят королек в капель и продолжают купелирование и разделение согласно методике 57.

Клайтон-Боксаллом [259] были предложены другие методики (63 и 64).

Методика 63 [259]

Вливают 1,5—2,0 л хорошо перемешанной пульпы шлама, имеющей плотность 1,40, в стакан или склянку Винчестера. Добавляют 15 мл раствора хлорида меди, свободного от меди(II), и перемешивают не менее 10 мин.

Жидкость отсасывают и сушат пробу в чашке. Высушенную пробу просеивают через сито 900 меш, добавляют серебро для разделения, хорошо перемешивают и проводят анализ, как описано в методике 57.

Поскольку раствор хлорида меди трудно готовить и хранить, некоторые пробиреры предпочитают метод с сульфатом меди (методика 64), в котором в качестве реагентов используются сульфат меди, серная кислота и сульфит натрия.

Методика 64 [259]

К отмеренному объему раствора, обычно содержащему 10 или 20 пробирных тонн, добавляют 5 капель насыщенного раствора ферроцианида калия и небольшой избыток 10%-ного раствора сульфата меди. Хорошо перемешивают или взбалтывают. При низком содержании цианида в растворе перед осаждением рекомендуют выпарить его объем примерно до 0,05% по цианиду калия. Затем к нему последовательно добавляют 10 мл 20%-ного раствора сульфита натрия и 10 мл 10%-ной серной кислоты. После добавления каждого реагента раствор хорошо перемешивают или встряхивают и дают постоять несколько минут, пока не выделится двуокись серы и не скоагулирует осадок. Обычно достаточно 20 мл раствора сульфата меди; светло-синий оттенок фильтрата указывает на присутствие небольшого его избытка.

Осадок сразу отфильтровывают через складчатый фильтр диаметром 15 см. Промывают стакан, затем вытирают мешалку и стакан кусочком влажной фильтровальной бумаги, чтобы собрать весь осадок, и добавляют его к содержимому фильтра. Дают раствору стечь, затем насыпают немного флюса на осадок и переносят влажный фильтр и его содержимое в глазурованный тигель емкостью 20 г, содержащий немного флюса. Помещают оставшуюся и большую порцию флюса из 100-г ковша (см. ниже) на бумажный фильтр и добавляют серебро. При определении только золота плавят, купелируют и разваривают королек по методике 57. Для верклея был выбран состав флюса, указанный ниже в г; содержание муки в нем можно при необходимости изменять, чтобы получить верклея требуемого размера.

Сода	15
Глет	55
Кварц	20
Бура	8
Мука	2

Золото и серебро осаждаются и определяются тем же методом. Анализы можно выполнить за 2 час при соблюдении условий, упомянутых ранее; при этом получаются хорошие результаты как для разбавленных, так и для концентрированных растворов.

Примечания. 1. Ферроцианид калия действует как коагулянт и как осадитель для серебра. Однако его количество не должно превышать установленного, поскольку избыток реагента приводит к потере золота.

2. Сульфит натрия, активный восстанавливающий реагент, добавляют для полного восстановления и осаждения всего золота.

3. Осадок содержит главным образом цианид меди(I); он белый, творожистый и не растворяется в слабых кислотах.

4. Если осадок проходит через бумажный фильтр, в последний вливают немного суспензированной бумажной пульпы. Это гарантирует быстрое фильтрование и уменьшает потерю мелкодисперсного осадка.

При определении золота в окисленных хвостах или шламах, которые содержат ферроцианид, Бетль [261] получил заниженные результаты. При этом он использовал метод, в котором в качестве реагентов применяют сульфат меди(II), сульфит натрия и серную кислоту. Заниженные результаты были приписаны образованию цианоауратов, устойчивых к восстановлению. В таких случаях Бетль сочетал метод осаждения солью меди(I) с другим методом, где в качестве коллектора брали ацетат свинца и цинк. Последний способ он применял к анализу фильтрата, полученного после осаждения медью(I).

По видоизмененному методу сначала проводят осаждение медью(I), осадок отфильтровывают и промывают. Фильтр раскрывают и осадок покрывают глетом. Фильтрат обрабатывают ацетатом свинца, цинковой пылью, а затем соляной кислотой в количестве, достаточном для растворения цинка после образования свинцовой губки. Губку, содержащую следы золота и меди, отфильтровывают, промывают, сушат и добавляют к покрытому глетом осадку, полученному осаждением медью(I). Все это покрывают глетом, сушат, осторожно нагревают до сгорания бумаги и окончательно анализируют с соответствующим флюсом (методика 57).

Метод Чидди

Метод Чидди — один из наиболее широко используемых старых методов. Согласно данным Бэгби [234], в Северной Америке применяют его очень часто для анализа цианистых растворов. Этот метод одинаково эффективен для анализа концентрированных и разбавленных, сложных и простых растворов и позволяет уловить почти любые количества определяемого элемента. Метод впервые опубликован Чидди в 1903 г. в виде очень краткого сообщения. Хотя в течение прошедшей половины столетия были введены некоторые видоизменения, в общем он мало изменился. Вогринц [262] не рекомендовал использовать метод в тех случаях, когда цианистые растворы содержали ферроцианиды, однако последние можно разрушить выпариванием до появления осадка и последующим выпариванием с серной кислотой. Вогринц рекомендовал добавлять ацетат свинца, цинковую пыль, а затем соляную кислоту до тех пор, пока смесь не станет сильно окислой. Потом свинец растворяли и золото отфильтровывали, промывали и взвешивали. Рудхаус [263] также незначительно изменил метод Чидди, добавив уксусную кислоту к восстановленной смеси с последующим кипячением, декантацией и обработкой соляной кислотой.

Методика 65 [234]

Раствор, содержащий 1—20 пробирных тонн, нагревают в стакане или чашке для выпаривания (примечание 1). Добавляют 10 или 20 мл 10%-ного раствора ацетата свинца, содержащего 40 мл уксусной кислоты на литр раствора. Затем добавляют 1 или 2 г чистой цинковой стружки, слегка скрученной в клубок, или эквивалентное количество цинковой пыли в виде эмульсии (примечания 2 и 3). Нагревают, не доводя до кипения, до полного осаждения свинца, что обычно требует примерно 15 или 20 мин. Затем добавляют 10—20 мл концентрированной соляной кислоты для растворения избытка цинка. Продолжают нагревание до прекращения выделения газа (примечание 4). Часто реакция прекращается, хотя некоторое количество нерастворенного цинка все еще остается. Этот оставшийся цинк покрывается губчатым свинцом и таким образом защищается от кислоты. Чтобы убедиться, что весь цинк растворился, губку разрыхляют мешалкой и капают прямо на нее немного соляной кислоты из пипетки.

После растворения цинка (примечание 5) раствор декантируют и промывают губку два или три раза струей воды. Потом смоченными пальцами спрессовывают губку в один кусок, превращая ее в компактную массу (примечание 6). Высушивают, отжимая между кусками мягкой фильтровальной бумаги, или помещают ее на свинцовую фольгу и прокатывают большой стеклянной трубкой. В заключение скатывают свинцовую фольгу в шар, прокалывают, чтобы пары могли удалиться (примечание 7), добавляют серебро для последующего разделения, помещают в горячую капель и далее поступают согласно методике 57.

Примечания. 1. Раствор должен быть прозрачным и не содержать шлама, коллоидных частиц или кусочков губки. В противном случае добавляют немного известковой воды, кипятят для коагуляции шлама и затем при необходимости фильтруют, прежде чем начать анализ.

2. Некоторые пробиреры кипятят раствор после добавления цинка и раствора ацетата свинца, затем декантируют раствор возможно полнее, после чего добавляют равный объем разбавленной соляной кислоты для растворения избытка цинка.

3. Золото, серебро и свинец сразу осаждаются на цинке. Вначале раствор мутнеет, но вскоре по мере осаждения свинца становится прозрачным.

4. При работе с малыми количествами раствора лучше время от времени добавлять воду, чтобы сохранить первоначальный объем раствора; в противном случае увеличение концентрации соляной кислоты в растворе вызовет разрушение губки.

5. Свинцовая губка начинает растворяться и рассыпаться, как только весь цинк растворится, поэтому нельзя терять времени на декантацию раствора после удаления цинка.

6. В тех редких случаях, когда из-за примесей или по другим причинам губку нельзя полностью собрать указанным выше методом, раствор можно быстро отфильтровать через бумажный фильтр и осадок быстро промыть. Фильтр с осадком вынимают и отжимают для удаления избытка воды. При определении только золота помещают фильтр с осадком в маленький шербер вместе со свинцом, плавленной бурой и серебром для последующего разделения. Фильтровальную бумагу сжигают и заканчивают анализ, как обычно.

7. Некоторые пробиреры сушат пробы перед купелированием, чтобы избежать разбрызгивания, вызываемого оставшейся влагой.

*Анализ цианистых растворов гальванических ванн,
содержащих золото.*

Определение золота в цианистых растворах частично можно сравнивать с анализом растворов для гальванических покрытий,

но в первом случае степень загрязненности подлежит меньшему контролю. Очевидно, классические методы анализа цианистых растворов применимы также и к растворам гальванических ванн, но иногда они непригодны из-за трудности выполнения и длительности. Кушнер [264] опубликовал относительно простой гравиметрический метод анализа растворов гальванических ванн. Метод, предложенный им, включает удаление свободного цианида добавлением нитрата серебра и последующее выпаривание с серной кислотой. В присутствии неблагородных металлов, палладия и т. д. для анализа собранного осадка можно использовать наиболее подходящий мокрый метод извлечения и определения золота.

Методика 66 [264]

Для анализа применяют пробу объемом 10 мл, содержащую 0,5—20 г/л золота; для меньших содержаний золота применяют соответственно большие пробы. Пробу переносят в колбу Эрленмейера объемом 500 мл, разбавляют 50 мл воды и добавляют из бюретки 0,1 н. раствор нитрата серебра для полного связывания свободного цианида, что определяют с помощью 5 мл 2%-ного раствора нитрата калия. Колбу помещают под колпак и осторожно добавляют концентрированную серную кислоту до прекращения бурной реакции. Добавляют еще 50 мл серной кислоты и кипятят, избегая бурной реакции. Нагревание прекращают, когда золото станет светло-коричневым, а кислота прозрачной.

Жидкость с осадком декантируют, осадок обрабатывают 50 мл концентрированной серной кислоты и кипятят для растворения некоторого количества сульфата серебра. Раствор декантируют в колбу возможно полнее. К оставшейся кислоте добавляют 200 мл дистиллированной воды и фильтруют через фарфоровый тигель или соответствующим образом подготовленный тигель Гуча. Осадок промывают горячей разбавленной серной кислотой и затем горячей водой для удаления всей кислоты. Сушат, прокалывают до получения осадка золота желтого цвета и взвешивают.

Методы выпаривания

Из применяемого в анализе листового свинца толщиной 0,125 мм в виде квадрата со стороной 10 см можно изготовить лодочку для обработки двух пробирных тонн жидкости. После выпаривания лодочку заворачивают в лист свинца размером 5×10 см для получения королька весом 25—26 г.

Обычно применяют два способа выпаривания. В одном из них жидкость выпаривают непосредственно в сосуде, сделанном из свинца, взятого в количестве, достаточном для получения при купелировании королька оптимального веса. Во втором выпаривают смесь с флюсом или его компонентами и затем плавят для получения свинцового королька. Последний метод рекомендуют только для богатых жидкостей.

Эти методы дают наибольшую точность определения и могут применяться для определения не только золота, но также и платиновых металлов. Их обычно применяют в качестве стандартных при определении эффективности новых методов анализа благородных металлов. Поскольку эти методы состоят из четких и простых операций, пользуясь ими, можно получить большую точность, избежать потерь при улетучивании солей благородных металлов или, применяя метод плавления остатков выпаренной жидкости, потерь сухих осадков.

Для применения метода прямого выпаривания следует изготовить непротекающие свинцовые сосуды, что требует небольшой практики. Кроме того, растворы благородных металлов должны быть нейтральными или щелочными, так как кислота может вступить в реакцию с листовым свинцом. Выпаривание следует проводить при температуре около 60° , а если необходимо выпарить большие объемы, то нагревают в течение ночи. Более быстрое выпаривание увеличит вероятность потерь золота.

Методика 67. Метод прямого купелирования

Лодочку с отмеренной жидкостью сушат в вакуумном сушильном шкафу при 60° ; для выпаривания 2 пробирных тонн обычно достаточно одной ночи. Охлаждают лодочку, добавляют серебро для разделения и осторожно складывают лодочку, чтобы сохранить в ней осадок. Затем заворачивают в полосу свинца размером 5×10 см, купелируют и обрабатывают, как описано в методике 57.

Для определения платиновых металлов выпаренный раствор должен содержать 20 ч. серебра на каждый из платиновых металлов. Королек, полученный при купелировании, можно обработать согласно одной из методик 32—36. В том случае, если определяют только золото, купелирование и разделение проводят по методике 57.

Методика 68. Метод плавления

Обычно моносилкатный флюс, т. е. $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, дает чистый королек и однородный шлак. Бисилкатный флюс $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ также можно с успехом применять.

Готовят 100 г смеси следующего состава (г):

Безводная сода	38
Плавная бора	10
Кварц	25
Оксид кальция	5
Мука*	2—3

Готовят лист целлофана 20×20 см и помещают на него от половины до трех четвертей приготовленного флюса. Помещают смесь в фарфоровую чашку для выпаривания диаметром 10 см и добавляют раствор, содержащий 0,5 пробирной тонны (для 1 пробирной тонны рекомендуют примерно 150 г флюса). Если необходимо, добавляют серебро в виде соли или раствора.

* Используемый целлофан оказывает восстанавливающее действие, эквивалентное примерно 1 г муки.

чтобы получить соотношение золота и серебра, равное 1 : 10. Помещают чашку в шкаф для выпаривания или печь при 60° и хорошо отсасывают воздух. Дают постоять в течение ночи, затем переносят целлофан с содержимым в ступку и осторожно измельчают в порошок (или переносят в ступку только содержимое, добавляя целлофан отдельно в тигель). Добавляют измельченный материал в тигель емкостью в одну пробирную тонну, в котором уже имеется 5 г флюса, и очищают ступку оставшимся флюсом. Применяют эту порцию в качестве покрытия для флюса, смешанного с солями. Определяют золото, как описано в методике 57.

Определение золота в цианистых растворах электролизом

Преимущество этого метода по сравнению с другими заключается в том, что он не требует много внимания в ходе определения и с его помощью можно анализировать как малые, так и большие объемы цианистых растворов. Золото выделяется количественно в виде ярко-желтого слоя на свинцовом катоде, который затем складывают и купелируют.

Методика 69 [265]

В качестве анода применяют угли дуговой лампы (12,5/40 см), поддерживаемые при помощи зажимов в определенном положении в центре стакана. В качестве катодов используют полосы свинцовой фольги $6,25 \times 22,5$ см с прорезами на нижнем крае, способствующими перемешиванию раствора. Обрезают верхний конец катода до полосы шириной 2,5 см, скручивают ее и присоединяют к цепи. Соединяют два конца фольги, складывая ее, чтобы получить цилиндр диаметром 7,5 см.

Пробу в 10 пробирных тонн помещают в стакан с закрепленными катодом и анодом и проводят электролиз, используя аккумулятор с напряжением 6 в. Для полного выделения золота требуется примерно 4 час; затем удаляют аноды, отсоединяют катоды и сушат их на горячей плитке. Складывают катоды компактно таким образом, чтобы золото находилось внутри, и купелируют с серебром (соотношение золота и добавленного серебра должно равняться 1 : 10). Обрабатывают азотной кислотой, как указано в методике 57.

Примечание. К цианистым растворам, содержащим только следы золота, целесообразно добавить небольшое количество раствора цианида для ускорения выделения золота. Следует принять меры предосторожности, чтобы избежать контакта угольных анодов с раствором золота в отсутствие тока.

Другие методы

Предложен ряд методов, заключающихся в осаждении золота из цианистых растворов в отсутствие свинца. Металл затем отфильтровывают, очищают, взвешивают, растворяют и пересаживают, добавляют к свинцу и купелируют или добавляют к флюсу и плавят.

Фрайзер [266] к цианистому раствору (в объеме 522,6 мл) добавлял соляную кислоту до кислой реакции по лакмусу, затем 1,25 или 1,5 г животного угля (200 меш) для восстановления золота и получения достаточного по величине свинцового королька для последующего плавления. Суспензию нагревали,

перемешивали и фильтровали через бумажный фильтр. Фильтр и его содержимое сжигали в тигле и в нем же плавляли с соответствующим флюсом. Маренков [267] применял азотную кислоту для извлечения золота из цианистых шламов, затем растворял металл в царской водке и переосаждал хлоридом гидразиния.

Сит и Бимиш [268] использовали цинк для совместного осаждения золота, теллура и серебра в цианистых растворах; затем смесь растворяли и обрабатывали гидрохиноном для избирательного выделения золота. Шах [269] для извлечения золота также применял цинк, избыток которого удалял растворением в серной кислоте. Перед взвешиванием золото очищали азотной кислотой. Рохат [270] использовал алюминиевую фольгу для выделения золота, которое затем очищали азотной кислотой и получали золото ~99,5% чистоты. Для осаждения сульфида золота из кислого раствора цианистого электролита применяли порошок сульфида кадмия [271]. Затем осадок прокаливали, обрабатывали азотной кислотой, прокаливали при 800—900° и получали золото в виде металла. Вильсон [272] предложил простые способы определения золота в цианистых растворах осаждением сульфатом железа(II) и щавелевой кислотой после удаления цианистого водорода соляной кислотой.

Применение амальгамы ртути

Совместное осаждение золота и ртути было использовано в качестве аналитического метода. Колдуэлл и Смит [273], в частности, обрабатывали цианистый раствор большим избытком сульфата железа(II) для образования ферроцианида, затем добавляли раствор хлорида ртути(II), порошок магния и концентрированную соляную кислоту. По-видимому, потеря золота не наблюдалось даже в присутствии больших количеств ферроцианида. На возможность таких потерь указывалось пробирерами [260, 235], которые советовали вводить минимальное количество ферроцианида для получения носителя в растворе, содержащем хлорид меди(I), в методе, описанном выше. Вогринц [262] также считал, что метод Чидди [274] нельзя применять в присутствии ферроцианида. Однако Колдуэлл и Смит [273] получили результаты, сравнимые по точности как с результатами метода, в котором используют сульфат меди, так и метода Чидди. Цианистые растворы, используемые в последних методах, содержали 20 пробирных тонн пробы, а в методе, предложенном Колдуэллом и Смитом — от 66 до 330 пробирных тонн. К недостаткам метода относится необходимость прокалывания полученного осадка перед купелированием, так как пары ртути могут увлечь с собой золото, если не приняты меры предосторожности. Имеются

также данные, свидетельствующие о том, что при определении золота в пробе цианистого раствора объемом 10 л получаются заниженные результаты. Метод, приведенный ниже, можно использовать также для определения серебра.

Методика 70 [273]

К пробам цианистого раствора объемом 2 л (примерно 67 пробирных тонн), содержащего золото и серебро, добавляют раствор сульфата железа(II) в количестве, примерно в десять раз превышающем вес цианида в пробе. Добавляют 50 мл насыщенного раствора хлорида ртути(II), 5 г порошка магния и 60 мл концентрированной соляной кислоты. Кислоту добавляют порциями, чтобы избежать чрезмерного вскипания раствора. Если объем пробы значительно выше 67 пробирных тонн, удваивают количество хлорида ртути, магния и кислоты. Дают постоять в течение 6—8 час или в течение ночи. Отбирают сифоном прозрачную жидкость и переносят осадок из склянки в стакан, смывая его небольшими порциями воды. Дают осесть в течение нескольких минут и затем фильтруют через беззольный бумажный фильтр. Когда основная масса осадка перенесена водой на фильтр, насыпают на него 20 г гранулированного свинца и хорошо перемешивают. Дают жидкости стечь и высушивают.

На капель из костяной золы емкостью 60 г помещают слой свинца и придают ему форму капли. Снимают по возможности полно высушенный осадок с фильтра, размельчают комки и помещают в центр капли. Сверху фильтр с небольшим количеством свинца, покрывающим осадок, помещают сверху на капель. Покрывают осадок еще некоторым количеством свинца. Общий вес свинца не должен превышать 45 г. Добавляют серебро до получения соотношения золота и серебра, равного 1:10.

Капель медленно вносят в муфель, чтобы фильтр сгорел, а ртуть и ее соли улетучились. Последняя операция требует особого внимания химика-аналитика и должна быть проведена осторожно; в противном случае слишком быстрое улетучивание осадка ртути вызовет разбрызгивание и значительные потери или попадание солей в соседние капли. Когда капель находится в самой горячей части муфеля, температуру его повышают примерно до 1000° и создают восстановительную атмосферу, помещая вблизи капли кусочки дерева, пробку или подобные им материалы. Когда свинец обжигается, что можно обнаружить по его ярко-красному виду, муфель охлаждают до нормальной температуры и продолжают купелирование до получения королька. Если определяют только золото, обрабатывают корольки и взвешивают, как указано в методике 57.

Применяя до купелирования шерберование осадка, содержащего ртуть и благородные металлы, можно получить еще более точные результаты. Осадок рекомендуют шерберовать вместе с фильтром в шербере диаметром 6,25 см. На дно шербера помещают 10 г листового свинца, придав ему форму шербера. Это предотвращает поглощение воды и последующее ее разбрызгивание в процессе шерберования. Добавляют необходимое количество свинца и немого кварца и плавленной буры. Шерберование можно продолжить до получения верклея весом 18—30 г; в этом случае применимы капли меньших размеров.

Лундквист [275] также применял для коллектирования золота ртуть. Он обрабатывал цианистый раствор цинковой пылью и затем хлоридом ртути. После нагревания раствора добавляли хлорид гидроксиламмония и аммиак, а избыток цинка растворяли

в соляной кислоте. Амальгаму золота обрабатывали азотной кислотой до полного удаления следов цинка и ртути, золото затем прокаливали и взвешивали.

Методика 71 [275]

К цианистому раствору (29,2 мл, содержащие 1 пробирную тонну пробы) добавляют 300 мг цинковой пыли и хорошо перемешивают в течение 1 мин. Прибавляют 500 мг хлорида ртути и нагревают смесь на горячей плитке. Добавляют 500 мг хлорида гидроксиламмония и 3 мл концентрированного раствора аммиака. Смесь кипятят в течение нескольких минут, охлаждают и подкисляют 5 мл концентрированной соляной кислоты. Кипятят до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. При появлении хлопьевидного осадка добавляют аммиак до щелочной реакции раствора по фенолфталеину и затем еще 2—3 мл. Далее добавляют 500 мг хлорида гидроксиламмония и кипятят до тех пор, пока раствор снова не станет прозрачным (хотя капли ртути останутся). Дают осесть и декантируют прозрачную жидкость над осадком. Добавляют 10 мл соляной кислоты к остатку и кипятят. Разбавляют до 50 мл, кипятят 1 мин, хорошо перемешивают и собирают амальгаму в большую каплю с помощью мешалки. Декантируют прозрачную жидкость и повторяют обработку осадка кислотой. Затем промывают каплю амальгамы несколько раз водой, переносят в фарфоровый тигель и обрабатывают азотной кислотой (1:4). Охлаждают и декантируют прозрачную жидкость. Добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, нагревают, разбавляют водой и декантируют. Повторяют этот процесс до удаления ртути и цинка. Промывают водой, декантируют, сушат, прокаливают и взвешивают.

Содержание

Предисловие	5
Предисловие автора	7
Глава 1. ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ, ЩЕЛОЧЕЙ, КИСЛОРОДА И ХЛОРА НА БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ	11
Действие минеральных кислот	11
Действие щелочей	15
Действие хлора	19
Общие выводы об аналитическом применении хлорирования	20
Сплавление с благородными металлами	36
Действие кислорода на металлы при прокаливании	33
Глава 2. МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ СЕМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	54
Раздел I	54
Отделение осмия от рутения	54
Отделение родия от иридия	75
Разделение золота, платины и палладия	89
Раздел II	121
Определение осмия в метеоритном железе	121
Определение осмия и рутения в сидеритовых метеоритах (и в железо-медно-никелевых сплавах)	122
Определение осмия и рутения в свинцовых сплавах	123
Определение благородных металлов в ювелирных сплавах	125
Другие методы	130
Определение осмия, рутения, палладия, платины, родия и иридия	133
Определение благородных металлов в серебряном корольке	138
Определение иридия в присутствии свинца	157
Определение иридия в присутствии платины	159
Анализ осмистого иридия	161
Выделение палладия из свинцовых сплавов	164
Гравиметрическое определение палладия в свинцовых сплавах	165
Разделение методами ионного обмена	166
Хроматографические методы разделения	181
Мокрые методы отделения шести платиновых металлов при их вы- соке содержания	193
Пробирный метод анализа благородных металлов	202
Методики пробирного анализа	254

Ф. БИМНП

*Аналитическая химия
благородных металлов*

Часть I

Редактор **Б. М. КОМАРОВА**
Переплет художника **В. А. Медникова**
Художественный редактор **Н. И. Фильчагина**
Технический редактор **Н. А. Иоолева**

Сдано в производство 11/IV 1969 г.
Подписано к печати 30/X 1969 г.
Бумага № 1 60×90¹/₁₆—9,38 бум. л. 18,75 печ. л.
Уч.-изд. л. 20,61. Изд. № 3/4450.
Цена 2 р. 24 к. Зак. 140.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Ленинградская типография № 2
имени Евгении Соколовой
Главполиграфпрома
Комитета по печати при Совете Министров
СССР. Измайловский проспект, 29.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в свет
в 1970 г.

**ПРИКЛАДНАЯ ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРО-
СКОПИЯ.** Под ред. Д. Кендалла, перевод с англий-
ского, 30 изд. л.

Ценное пособие, в котором рассматриваются са-
мые разнообразные вопросы применения метода ин-
фракрасной спектроскопии для решения научных и
промышленных проблем: в поточном анализе и авто-
матизации производства; для исследования высоко-
молекулярных соединений, фармацевтических препа-
ратов, эфирных масел, при изучении строения камен-
ного угля и др. Один из разделов книги посвящен
вопросам применения электронно-счетных машин в
ИК-спектроскопии для кодирования спектральных
данных и обработки библиографических материалов
в целях получения необходимой информации.

Книга предназначена прежде всего для инженерно-
технических работников, применяющих ИК-спектро-
скопию в своей практике, но она представляет безус-
ловный интерес и для специалистов, работающих в
области ИК-спектроскопии.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

готовит к выпуску в свет
в 1970 г.

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ПОЛИМЕРОВ. Под ред.
М. Кантова, перевод с английского, 40 изд. л.

В книге ведущих специалистов в области физико-химии полимеров рассматриваются теоретические и экспериментальные аспекты разделения полимерных систем на фракции. Подробно разбираются методы получения фракций: дробное осаждение, адсорбционная хроматография, хроматография на проникаемом геле, термическая диффузия. Описаны основные методы определения распределений по молекулярным весам (турбидиметрическое титрование, ультрацентрифугирование и др.), а также ряд реологических методов. В книге имеются ценные справочные данные по условиям фракционирования распространенных типов полимеров.

Книга представляет интерес для химиков, работающих в области полимеров, — научных и инженерно-технических работников, а также для биохимиков и биофизиков, изучающих свойства макромолекулярных соединений.

2. p. 24 k.

