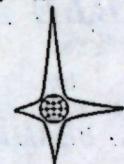


Ф. Бимиш

Аналитическая
химия
благородных
металлов

часть 2





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. Бимши

Аналитическая
химия
благородных
металлов

Частъ 2

Перевод с английского
канд. хим. наук
Н. А. ЕЗЕРСКОП,
канд. хим. наук
Н. В. ПРОКОФЬЕВОЙ,
канд. хим. наук
Н. В. ФЕДОРЕНКО

Под редакцией
канд. хим. наук
С. И. ГИНЗБУРГ

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»

Москва, 1969

БЕРИЧСКИЕ ВІДКЛАДАННІ
ІДУЧА СІЛУ. А.В.І.С.
ІЗ БОЛЬШАЙ ІЗДІННЯМ

ГЛАВА 3

**МЕТОДЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕМИ
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Характер природных материалов, содержащих платиновые металлы, и требования, предъявляемые к аналитическим лабораториям, анализирующим эти металлы, способствуют развитию быстрых эмпирических методов, а не более точных, но довольно длительных методов осаждения. Вместе с тем гравиметрические методы количественного определения остаются не только арбитражными методами, но и сохраняют свое значение при усовершенствовании процессов аффинажа. Большинство методов разделения до сих пор основано на использовании селективного осаждения, и во многих случаях выделение каждого платинового металла не обходится без применения какого-либо гравиметрического метода. Хотя для разделения металлов методы осаждения в конце концов могут уступить место методам ионного обмена, маловероятно, что в будущем промышленность платиновых металлов и химики-аналитики смогут обойтись без эффективных гравиметрических методов. Для малораспространенных платиновых металлов, к сожалению, известно очень мало таких гравиметрических и эмпирических методов, тогда как для палладия число аналитических методов так велико, что даже специалисты в этой области не всегда могут выбрать наиболее эффективный.

РУТЕНИЙ

Хотя для определения рутения отсутствуют хорошие специфические реагенты, этот металл наряду с осмием можно легко отделить отгонкой в виде летучей четырехокиси. Сравнительная оценка различных процессов дистилляции дана в гл. 2; здесь только можно отметить, что главные методы основаны на: а) обработке щелочного раствора металла хлором; б) селективном удалении осмия азотной кислотой с последующим окислением рутения броматом; в) совместной отгонке двух металлов в раствор перекиси водорода после их окисления хлорной кислотой и на последующем отделении осмия окислением.

Редакция литературы по химии

Инд. 2-5-5
97-69

Центральная научная
Библиотека Академии наук Киргизской ССР

перекисью водорода. При определении малых количеств рутения как в рудах, так и в концентратах автор предпочитает окисление хлорной кислотой. Применение азотной кислоты, которую необходимо удалить после отделения осмия, иногда приводит к заниженным результатам по осмию и рутению и создает дополнительные трудности при определении оставшихся платиновых металлов. Для каждой из этих перегонок рекомендованы особые поглощающие жидкости, состав которых определяет предварительную обработку раствора перед осаждением и выбор осадителя.

Самый надежный поглотитель для четырехокиси рутения — раствор щелочи, однако в этом случае возникают трудности, связанные с определением рутения, так как почти все реагенты, используемые для гравиметрического определения, осаждают его либо из кислого раствора, либо из нейтрального, полученного после соответствующей обработки кислого раствора.

Если оптимальная кислотность создается путем подкисления щелочного раствора, рутений, как и большинство платиновых металлов, может перейти в коллоидное состояние и при осаждении адсорбировать соли, находящиеся в растворе.

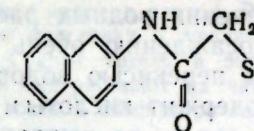
По указанной причине часто в качестве поглотителя предпочитают употреблять раствор соляной кислоты и двуокиси серы, однако при этом перед осаждением необходимо удалить избыток кислоты выпариванием. Недавно [99] при определении миллиграммовых количеств рутения удалось использовать водный раствор соляной кислоты, не содержащий восстановителя. Однако этот вариант широко рекомендовать нельзя, так как интервал концентраций металла, в пределах которого можно использовать одну кислоту, не установлен.

Применение бромистоводородной кислоты позволяет избежать полного выпаривания раствора; в этом случае при подготовке к осаждению достаточно выпарить раствор до требуемой кислотности.

Хорошим поглотителем оказалась перекись водорода, не требующая никакого или только незначительного выпаривания раствора перед добавлением осаждающего реагента. Специфические трудности, связанные с использованием каждого поглотителя, очень подробно обсуждены в гл. 2.

Рутений можно осаждать такими классическими осадителями, как сероводород, цинк, магний, этанол и т. д. Кроме того, есть удобные методы гравиметрического определения с помощью тиоалида, а также гидролитический метод. Во всех случаях весовой формой является металл, который после прокаливания на воздухе восстанавливают водородом.

Тиоалид



Содержание рутения в фильтрате после осаждения его тиоалидом проверяли отгонкой оставшегося металла из фильтрата, а также методом радиоактивных индикаторов [21]. Было показано, что при соблюдении рекомендуемых условий наблюдается полное осаждение и при содержании 6 мг рутения в исходном растворе в фильтрате остается металла менее 1 : 10 000. Сотрудниками автора выполнены сотни определений рутения тиоалидом с большой точностью. Однако в последнее время в нескольких работах указывалось, что при применении тиоалида могут получаться заниженные результаты. Это утверждение было высказано впервые в работе [276], автор которой при определении полумикро количеств рутения получал заниженные результаты с максимальной ошибкой до 10%. По-видимому, такое заключение основано не на собственном опыте работы, а скорее на оценке данных, приведенных в статьях [96], где рассматривалось влияние на точность определения веществ, присутствующих в растворе. Очевидно, для критической оценки метода такие данные нельзя использовать. Высказано еще одно возражение против метода осаждения рутения тиоалидом [277]. Авторы не рекомендуют применять его для установления титра растворов рутения и указывают, что при осаждении рутения из образцов, содержащих до 20 мг металла, получаются неточные результаты вследствие довольно высокой растворимости осадка: металл находили как в маточном растворе, так и в промывных водах. Несмотря на эти высказывания, тиоалид считают очень хорошим реагентом для количественных определений, и при условии строгого соблюдения методики можно добиться высокой точности определения. Само собой разумеется, что тиоалид не может быть специфическим реагентом для рутения и в присутствии большинства сопутствующих металлов рутений перед определением должен быть прежде всего отделен. Присутствие в растворе нитрато- и нитрозокомплексов мешает определению как рутения, так и других платиновых металлов. Некоторые из образующихся нитрозосоединений были описаны Звягинцевым [278].

Количественное осаждение рутения тиоалидом практически можно проводить в растворах всех поглотителей, применяемых для улавливания четырехокиси. Выполнение методики, использующей в качестве поглотителя горячий раствор тиоалида, не

содержащий кислоты, сопряжено с некоторыми техническими трудностями. При применении водных растворов едкого натра подготовка раствора к осаждению очень длительна [96]. Особенno удобно работать с перекисью водорода, так как в этом случае поглотитель не содержит кислоты и количественное осаждение можно проводить сразу, не выпаривая раствора. Перед осаждением раствор следует профильтровать. При использовании перекиси водорода с ацетанилидом в качестве стабилизатора комплекс рутения с тионалидом плохо коагулирует; при этом всегда получаются заниженные результаты. Во всех случаях перед добавлением тионалида поглотитель нужно прокипятить, иначе оставшаяся перекись водорода вступит с ним в реакцию. Продукт реакции не идентифицирован и представляет собой соединение белого цвета с т. пл. 178—183°.

В соединении рутения с тионалидом соотношение между металлом и реагентом составляет 1:2. Все попытки использовать осадок в качестве весовой формы были неудачны. По-видимому, избыток реагента не удаляется полностью при промывании, несмотря на его хорошую растворимость в горячей воде. Возможно также, что завышенные результаты при взвешивании осадка объясняются присутствием в нем частично разложившегося комплекса рутения(III), содержащего гидроокись. Это совпадает с установленным мнением о трехвалентном состоянии рутения в его комплексах.

Методика 72 [96]

К 50 мл раствора хлорида рутения, содержащего 2—20 мг металла, добавляют 0,6 мл концентрированной соляной кислоты. Если в качестве поглотителя применяют перекись водорода, то переносят ее в стакан на 150 мл, добавляют то же количество кислоты и кипятят для разложения оставшейся перекиси. Взвешивают тионалид, беря некоторый избыток его по сравнению с расчетным количеством, растворяют в 3 мл этанола и с помощью капилляра приливают к раствору рутения (примечание 1).

Кипятят до полной коагуляции осадка. (Кипятят 1 час, в противном случае получаются заниженные результаты.) Фильтруют через фильтр диаметром 7 см из бумаги ватман № 42 или через соответствующий фарфоровый тигель с фильтрующим дном. В последнем случае осадок осторожно озолят, чтобы избежать потерь от его распыления. Если пользуются бумажным фильтром, для удаления избытка влаги его сушат на воронке под инфракрасной лампой, складывают и помещают в высокий фарфоровый тигель (5/0 Coors) объемом 1—3 мл. Тигель ставят в холодную муфельную печь, осадок обугливают, а затем озолят для удаления органических соединений. По мнению автора, озоление легче контролировать, если пользоваться газовой микрогорелкой.

Тигель переносят в фарфоровую лодочку (можно работать сразу с несколькими тиглями), помещают в трубку из стекла викор размером 750×25 мм (внутренний диаметр) и нагревают в трубчатой печи (примечание 2). Водород пропускают со скоростью 2—3 пузырька в 1 сек; скорость проверяют при помощи реометра, присоединенного к концу трубы. Увеличивают температуру до 600—700° примерно за 30 мин и продолжают восста-

новление еще 20 мин, хотя часто оно проходит гораздо быстрее. Немного охлаждают печь и заменяют водород азотом. Вынимают трубку из печи, помещают на металлическую подставку и, увеличив ток азота, охлаждают до комнатной температуры. Ставят тигель в экскатор с постоянной влажностью на 10 мин, затем выдерживают на чашке весов 10 мин и взвешивают. Необходимую влажность в экскаторе создают, помещая в него насыщенный раствор нитрата кальция.

Примечания. 1. Раствор реагента в этаноле следует отфильтровать; для серии определений можно приготовить стандартный раствор реагента и для осаждения использовать аликовые части.

2. Наиболее удобна разъемная печь, позволяющая вести визуальное наблюдение.

Не так давно для осаждения радиорутения были применены органические тиосоединения [279]. Тиоацетамид, тиомочевина, тиофенол, β-меркаптопропионовая кислота и 2,3-димеркапто-1-пропанол осаждают рутений-носитель из 2—3 M раствора азотной или соляной кислоты. Смесь нагревают до 90—100° в течение 30 мин. В среднем Ru^{103} и Ru^{106} определяют с точностью 94%.

β-Меркаптопропионовая кислота и 2,3-димеркапто-1-пропанол [280] также рекомендованы для осаждения рутения из азотнокислой среды. Эти реагенты дают хорошие результаты для определения рутения-носителя, но для обычного гравиметрического определения рутения их не испытывали и, по-видимому, они не имеют преимуществ перед тионалидом.

Гидролитическое осаждение

Наиболее старый гидролитический метод определения рутения заключается в поглощении его четырехокиси разбавленным раствором едкого кали, содержащим некоторое количество этанола, и осаждении рутения в виде окисла при нагревании этого раствора на паровой бане. Метод осложняется адсорбцией на осадке соли щелочного металла, которую обычно не удается полностью удалить продолжительным промыванием осадка. Во многих работах описаны попытки усовершенствовать этот процесс, но наилучших результатов достигли исследователи Национального бюро стандартов. Они получили нейтральный раствор из кислого раствора, устранив таким образом окклюзию двухокиси кремния и адсорбцию солей щелочных металлов. Загрязнение осадков, выделяющихся из почти нейтрального раствора, наблюдается и в этом случае и приобретает особое значение при осаждении очень малых количеств рутения. Уменьшить веса и объемы реагентов соразмерно с очень малым количеством рутения не всегда удается. Вероятно, большая часть абсолютных ошибок, наблюдавшихся при определении макроколичеств, присуща также и определению микроколичеств. Ошибки отчасти объясняются неумелым проведением конечного процесса

выщелачивания. В том случае, когда требуется высокая точность, пользоваться этим методом для определения миллиграммовых количеств рутения нельзя.

Методика 73 [90] (измененная)

Нагревают до кипения 100 мл раствора комплексного хлорида рутения, содержащего 200 мг металла. Если при отгонке рутений поглощали раствором соляной кислоты, содержащей двуокись серы, то раствор необходимо упарить до влажного остатка. Упаривание повторяют трижды, добавляя каждый раз соляную кислоту, после чего приливают 25 мл воды, кипятят до полного растворения солей рутения, фильтруют и промывают примерно 150 мл 0,1 M соляной кислоты. Нагревают раствор до кипения и приливают к нему 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия до появления осадка. Приливать раствор следует очень медленно, лучше всего пользоваться тонким капилляром или пипеткой с маленьким отверстием. Продолжая нагревание, нейтрализуют раствор гидрокарбонатом до pH 6. Оптимальную скорость нейтрализации обычно устанавливают экспериментально (примечание 1).

Для коагуляции осадка раствор кипятят. Осадок отфильтровывают через фарфоровый фильтрующий тигель A2 и промывают 100 мл 1%-ного водного раствора хлорида аммония. Добавляют примерно 50 мг влажного твердого хлорида аммония, чтобы избежать выбрасывания при прокаливании. Осторожно удаляют хлорид аммония, прокаливая осадок в атмосфере воздуха, после чего продолжают прокаливание в течение 20 мин. Тигель охлаждают в течение 20 мин в токе двуокиси углерода и определяют рутений взвешиванием в виде металла (примечание 2).

Примечания. 1. Слишком быстрое добавление гидрокарбоната натрия может привести к местной нейтрализации раствора и pH выше 6. В обоих случаях подкисление раствора может дать заниженные результаты. Величину pH раствора определяют инструментальным методом или с помощью индикатора. Для этой цели пригоден 0,04%-ный раствор бромкрезолового пурпурного, который нужно приливать с помощью стеклянной палочки после перемешивания горячего раствора. Удобно пользоваться палочкой, у которой оттянутый кончик заканчивается небольшим шариком. Изменение цвета индикатора от желтого до синего заметить довольно легко.

2. Результаты, как правило, немного завышены, поэтому рекомендуется перед взвешиванием промывать металлы горячей водой. Такое выщелачивание уменьшает положительную ошибку, но не устраивает источника ошибки. При больших количествах рутения, порядка 50–200 мг, гидроокись рутения (III) фильтруют через фильтр диаметром 7–9 см из бумаги ватман № 42. После насыщения хлоридом аммония фильтр с осадком переносят в фарфоровый тигель и осторожно озолняют, причем лучше это сделать на горелке Бунзена. При осторожном нагревании можно заметить только тонкую струйку уноса некоторой части осадка. После озolationи осадок сильно прокаливают и восстанавливают, как описано ранее.

Для больших количеств рутения гидролитический метод дает хорошие результаты, причем осадок образуется быстро, легко фильтруется и промывается. В присутствии азотной кислоты осаждение неполное, и если раствор рутения был предварительно обработан нитратом или нитритом, то их нужно удалить полностью. Это достигается повторным выпариванием с соляной кислотой.

Сероводород

Хотя рутений входит в группу элементов, осаждающихся сероводородом из кислых растворов, этот реагент нельзя рекомендовать для гравиметрического определения рутения. Методики,

приведенные в различных учебниках, указывают, что осаждение следует вести из солянокислой среды. Коричневый сульфид рутения (III) осаждается медленно и неколичественно. Применение повышенного давления способствует осаждению, однако, по мнению автора книги, этот метод неудовлетворителен при любых условиях. Кроме того, после прокаливания и восстановления сульфидов редко удается получить чистый металл.

Не так давно был предложен многообещающий метод осаждения рутения в виде сульфида [281]. По предложенной методике к слабому аммиачному раствору хлорида рутения добавляют сначала значительный избыток сульфида натрия, затем уксусную кислоту и ацетат аммония. Осадок $\text{Ru}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тщательно отмывают водой, этанолом и эфиром, после чего сушат в вакууме и взвешивают. При этом отмечалась высокая точность и воспроизводимость результатов: для количеств порядка 18–86 мг ошибка составляла менее 1%. При проверке метода автором книги оказалось, что в действительности таким путем можно выделить только 40–55% рутения. Объяснения такому отклонению в точности и воспроизводимости не получено [282].

Таким образом, для гравиметрического определения рутения сульфидный метод не рекомендуется. Однако методику, предложенную для осаждения [281], можно использовать для разделения. Для этой цели она и нашла применение [283].

Восстановители

Для восстановления четырехокиси рутения в щелочном растворе применяют этанол. Этот метод нельзя рекомендовать для практического применения.

Для выделения рутения рекомендуют обычно восстановление металлами, особенно магнием и цинком. Этот метод, несмотря на его кажущуюся привлекательность, требует количественного удаления избытка восстановителя. Поскольку металлы-восстановители относительно легко растворяются в разбавленных кислотах, а рутений считается инертным по отношению к минеральным кислотам, процесс селективного растворения, казалось бы, довольно прост. Некоторые аспекты техники выполнения этого процесса обсуждались в гл. 2, где указывалось на возможность растворения тонко измельченных платиновых металлов в кислотах. Кроме того, некоторые платиновые металлы образуют с металлами-восстановителями сплавы, особенно при прокаливании. Эти вопросы частично рассматриваются при обсуждении восстановления платины цинком (методика 103). Хотя нет данных, позволяющих рассмотреть эти явления в применении к рутению, при селективном растворении цинка могут возникнуть те же трудности, с которыми встречаются при восстановлении платины.

Эрс и Янг [277] считают, что методы восстановления цинком или магнием непригодны. Они показали, что восстановленный рутений выделяется в виде очень мелких частиц, которые прилипают к стенкам стакана, захватывая при этом восстановитель. Железо также признано непригодным в качестве восстановителя. Несмотря на ограниченность сведений об этих методах восстановления, можно ожидать, что магний наиболее эффективен. Хотя гидролитический и тионалидный методы более удобны и заслуживают предпочтения, восстановители могут найти применение для предварительного отделения, а также в некоторых особых случаях. Кеннеди и Фитцджеральд [284] применяли магний для выделения рутения из растворов, полученных из растворов, и определяли его радиоактивными методами. Подобным способом Шаннон [285], используя магний, определял гравиметрически радиорутений в органических материалах, измеряя затем его β -активность.

Пшеницын и Федоров [286] осаждали рутений магнием в медно-никелевых шламах по методике, приведенной ниже.

Методика 74 [286]

К 150 мл слабокислого раствора, содержащего 25—100 мг рутения, добавляют избыток порошка магния. Нагревают до растворения избытка магния. При этом следует помнить, что продолжительное нагревание слабокислого раствора может вызвать растворение выделившегося мелкораздробленного рутения. Фильтруют через фарфоровый тигель A2, промывают 0,1 л. серной кислотой, затем водой. Сушат при температуре около 100°, прокаливают в токе водорода, охлаждают в токе двуокиси углерода и взвешивают в виде металла.

ОСМИЙ

В наиболее распространенных природных материалах, содержащих платиновые металлы, осмий составляет незначительную долю от той части продукта, которая обычно называется нерастворимым остатком и которая сама по себе представляет незначительную часть материала. В нерастворимом остатке осмий, вероятно, находится в виде осмистого иридия того или иного типа. Это название сохраняется вследствие того, что очень мало известно о химических и минералогических свойствах осмистого иридия. Еще меньше известно о свойствах осмистого иридия в нерастворимом остатке, образующемся в ходе анализа платиновых руд и концентратов.

В литературе, посвященной анализу, не содержится сведений о методах, позволяющих прямо определять осмий в рудах. Вероятно, это связано с тем, что при извлечении осмия из руд не знают процента его извлечения. Использование обжига при переработке руд неблагоприятно отражается на извлечении осмия.

Очевидно, гравиметрические реагенты непригодны для определения малых количеств осмия в рудах. Однако иногда требуется установить состав минералов или концентратов, содержащих значительные количества осмия. К счастью, его можно отделить от других металлов отгонкой в виде четырехокиси, после чего определить в дистилляте гравиметрически.

Для выделения осмия применяли такие обычные восстановители, как алюминий, гидразин и формальдегид. Наиболее эффективные гравиметрические методы основаны на осаждении гидрокарбонатом натрия, сульфатом стрихнина, тионалидом, акридином и 2-фенилбензотиазолом. В качестве осадителей применяют также сероводород и 1, 2, 3-бензотиазол.

Сульфат стрихнина ($C_{21}H_{22}O_2N_2$)₂ · H₂SO₄

Хотя многие органические реагенты осаждают осмий, ни один из осадков не может служить весовой формой. Так как озоление на воздухе неприемлемо, использовать для количественного выделения осмия органические осадители нельзя. Сульфат стрихнина, предложенный Огберном и Миллером [287], осаждает осмий в виде комплекса канареечно-желтого цвета, который можно взвешивать. Поскольку реагент не представляет собой чистого соединения, авторам пришлось ввести поправочный коэффициент, что малоприемлемо вообще и в данном случае также.

В дальнейшем стрихнин в качестве осадителя для количественных определений исследовали Гофман и др. [288]. Ранее им удалось установить, что обычные органические комплексы осмия можно озолять в атмосфере водорода благодаря катализитической реакции осмия, ведущей к образованию летучих органических соединений, по-видимому таких, как метан и т. д. В нейтральной среде осмий в виде комплексного бромида количественно осаждается стрихнином в виде красно-коричневого соединения, которое прокаливают в водороде до металла и взвешивают.

Существуют различные мнения относительно состава осадка и эффективности стрихнина как количественного реагента. Огберн и Миллер полагают, что в осадке на один атом осмия приходится три молекулы стрихнина и что в его состав не входит ни сульфат, ни хлор. Гилкрист [100] нашел, что осаждение неподтвержденное, и показал, что из бромоосмата и хлороосмата аммония образуются разные комплексы и что осадок, по-видимому, представляет собой соль стрихнина, содержащую в качестве аниона галогеноосмат. Автор книги подтвердил данные Гилкриста о составе комплекса и данные Огберна и Миллера о том, что осаждение количественное. Однако это относится

только к раствору бромоосмата. Непонятно, почему содержание осмия в хлороосмата стрихнина, приведенное последними авторами, также удалось подтвердить, хотя они указывали на отсутствие галогена в осадке.

К сожалению, метод не пригоден для анализа ни раствора хлороосмата, ни раствора, полученного при поглощении дистиллята соляной кислотой, насыщенной двуокисью серы. В этих средах в фильтрате находят примерно 0,1—0,2 мг осмия.

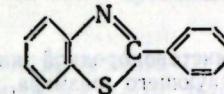
Кроме того, возникают трудности, связанные с тем, что при осаждении стрихнином среда должна быть нейтральной или слабокислой. В этих условиях сопутствующие неблагородные и некоторые платиновые металлы сосаждаются. Несмотря на то что осмий перед определением отделяют от других металлов, осадок, полученный в почти нейтральной среде, содержит небольшое количество примесей, таких, как железо, внесенных с реагентами или из стекла, что становится особенно заметным при определении миллиграммовых количеств осмия. Можно сказать, что возникают те же трудности, которые снижают достоинства описанного ниже гидролитического метода. В отличие от других гравиметрических методов только в случае осмия можно прямо определить твердые примеси в осажденном металле. Осмий удаляется почти всегда в виде летучей четырехокиси, а такие примеси, как железо, двуокись кремния и др., остаются. Осмий нельзя отогнать только из силикатных остатков, из которых он не удаляется даже при температуре красного каления. Причину этого не смогли объяснить [102]. Очевидно, существует какая-то связь с характером среды, из которой ведется осаждение, что заметно, если использовать в качестве поглощающего раствора бромистоводородную, а не соляную кислоту, насыщенную двуокисью серы. Однако ошибки такого типа имеют значение только при осаждении миллиграммовых количеств.

Методика 75 [288]

Раствор, полученный при поглощении четырехокиси осмия бромистоводородной кислотой, упаривают до малого объема, разбавляют, фильтруют и доводят объем раствора водой до 50 мл. К этому раствору добавляют раствор бромистоводородной кислоты, содержащей 3—20 мг осмия (или раствор, содержащий эквивалентное количество бромоосмата аммония), и затем избыток водного раствора, содержащий сульфат стрихнина. Сразу же выпадает красно-коричневый комплекс, который при нагревании на водяной бане коагулирует за несколько минут. Раствор охлаждают, дают отстояться и фильтруют через взвешенный фарфоровый фильтрующий тигель A2. Осадок, оставшийся в стакане, переносят на фильтр, смывая его 0,02 M соляной кислотой. Тигель помещают в прозрачную кварцевую трубку для прокаливания и пропускают в течение 5 мин водород. Затем медленно озоляют, нагревая на слабом пламени, и после удаления углерода нагревают еще 2 час на полном пламени горелки Мекера. Охлаждают в водороде, затем в азоте и ставят тигель на 10 мин в эксикатор с постоянной влажностью, содержащий

насыщенный раствор нитрата кальция, а затем на 20 мин под колпак весов. Прокаливание в водороде повторяют до постоянного веса. Тигель помещают в защитном приспособлении в муфель на 1 час при 750°. Снова прокаливают в водороде и взвешивают, как указано выше. Этот вес вычитают из веса, полученного вначале, и получают таким образом вес холостой пробы.

2-Фенилбензотиазол



По методике, которая описана выше, можно из раствора бромоосмата выделить в осадок комплексное соединение осмия с 2-фенилбензотиазолом. Но из раствора, содержащего комплексные хлориды или полученного поглощением четырехокиси соляной кислотой, содержащей двуокись серы, этот реагент, так же как и стрихнин, осаждает осмий не полностью. Осадок прокаливают так же, как и комплекс со стрихнином, но комплекс с тиазолом при прокаливании в водороде способен переходить в жидкое состояние. Возможно, что потери объясняются проникновением жидкости через фарфоровый фильтр; их можно устранить, поместив тигель в небольшую фарфоровую чашку. Эмпирическая формула осмивого комплекса OsL_2Br_6 (L -реагент). Соответствующий комплексный хлорид образуется таким же образом.

Методика 76 [288]

В стакан на 100 мл помещают навеску бромоосмата, содержащую 3—25 мг осмия, или отфильтрованный раствор четырехокиси осмия в бромистоводородной кислоте, полученный после отгонки. Для выделения соли прибавляют 25 мл 4 M бромистоводородной кислоты и избыток раствора 2-фенилбензотиазола (т. плавл. 114—115°) в 25 мл 4 M бромистоводородной кислоты. Темно-красное соединение выпадает в осадок при комнатной температуре, сразу же после смешивания. Осадку дают отстояться и отфильтровывают через взвешенный фильтрующий тигель A2. Мелкие частички переносят стеклянной лопаткой или стеклянной палочкой с оттянутым концом, заканчивающимся маленьkim стеклянным шариком. Промывают небольшим объемом 0,2 M соляной кислоты. Взвешенный тигель ставят во взвешенную маленькую фарфоровую чашку, сжигают органические соединения в водороде, прокаливают и взвешивают, как описано в методике 75. Для большей точности ставят холостой опыт с прокаливанием на воздухе, как это описано в предыдущей методике.

Не так давно при применении этого реагента для осаждения осмия из раствора, содержащего около 2 мг металла, было замечено, что для осаждения осмия нужно добавить хлорид гидроксиляммония, после чего оно протекает медленно; для количественного осаждения требуется около 24 час [53]. Анализируемые раствор в данном случае готовили, поглощая четырехокись

осмия бромистоводородной кислотой, причем четырехокись получали окислением осмия перекисью водорода в сернокислой среде. На основании сказанного выше для отгонки рекомендуют измененную методику. Здесь уместно снова обратить внимание на влияние способа получения анализируемого раствора платинового металла на метод его определения.

Методика 77 [53]

Обмывают приемник бромистоводородной кислотой (1:4) и собирают жидкость в стакан соответствующего размера, затем добавляют 200 мг хлорида гидроксиламмония и ставят на паровую баню на 30 мин. Осаждение ведут избытком реагента. Оставляют на 45 час, прокаливают и взвешивают, как описано в методике 75.

Тионалид

Из трех органических реагентов, используемых для осаждения осмия, этот осадитель, применение которого для рутения описано ранее, употребляется чаще других. В противоположность стрихнину и 2-фенилбензотиазолу тионалид может осаждать осмий из растворов четырехокиси в соляной кислоте, содержащей двуокись серы. Однако тионалид не рекомендуют, если четырехокись получают окислением осмия перекисью водорода в сернокислой среде, так как осадок коагулирует не полностью. Причина этого точно не установлена, и для таких растворов тионалид применять нельзя. В холостом опыте после осаждения тионалидом и удаления осмия в виде четырехокиси остаток может содержать магний, который применяется в качестве восстановителя при приготовлении тионалида. Если тионалид нельзя купить, его можно приготовить по прописи автора книги [289]. В тионалидовом комплексе на один атом осмия приходится три молекулы тионалида (в противоположность рутению, на один атом которого приходится только две молекулы реагента).

Методика 78 [288]

В стакан на 100 мл помещают любой из следующих растворов: бромистоводородную кислоту, насыщенную двуокисью серы (содержание металла в этих растворах должно быть в пределах 2–30 мг). Если применяемый раствор содержит двуокись серы, то ее удаляют повторным выпариванием с соляной кислотой. Перед выпариванием этот раствор оставляют стоять на ночь. Равняют до 50 мл, так чтобы концентрация кислоты составляла 0,5 М (см. примечание).

Добавляют избыток тионалида, растворенного в 15 мл этанола. Успех определения зависит от метода добавления реагента. Раствор осторожно кипятят и приливают тионалид с помощью капилляра или по каплям в продолжение 30 мин. Для постепенного прибавления реагента наиболее удобна бюретка из боросиликатного стекла с оттянутым кончиком. Чтобы осадок хо-

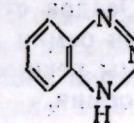
рошо сконденсировал и жидкость над ним была прозрачной, содержимое стакана кипятят 2 час. После этого еще час выдерживают на паровой бане, добавляя воду, чтобы объем оставался постоянным. Жидкость над осадком декантируют через фарфоровый тигель А2, который предварительно доводят до постоянного веса прокаливанием в водороде. Техника выполнения фильтрования, прокаливания и взвешивания описана в методике 75.

Примечание. Этот раствор перед осаждением не фильтруют, так как можно легко провести холостой опыт, прокаливая на воздухе металлический осмий (см. методику 75).

Сравнивая три реагента, можно отметить, что с сульфатом стрихнина и 2-фенилбензотиазолом работать легче, чем тионалидом, и определение занимает меньше времени. Но тионалидный комплекс лучше коагулирует и прокаливание осадка выполнять проще. Осаждение сульфатом стрихнина неудобно тем, что для этого нужна нейтральная или слабокислая среда; из которой находящиеся в растворе в виде примесей металлы могут соосаждаться в виде гидроокисей. Осаждение 2-фенилбензотиазолом ведут в сернокислой среде, и этого затруднения удается избежать. Интересно, что при осаждении осмия 2-фенилбензотиазолом из слабокислого раствора образуется комплекс черного цвета, состав которого неизвестен.

К сожалению, ни один из трех полученных комплексов не выделяется настолько чистым, чтобы его можно было использовать в качестве весовой формы.

1, 2, 3-Бензотиазол $C_6H_5N_3$

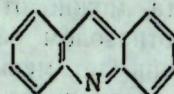


Вильсон и Байе [290] предложили использовать 1, 2, 3-бензотиазол как реагент, образующий с осмием весовую форму. Осаждение вели в буферном растворе уксусная кислота — ацетат натрия; при этом осаждалось соединение $Os(OH)_3(C_6H_5N_3)_3$ желто-коричневого цвета, которое промывали горячей водой и сушили 1 час при 110°. Осаждение можно также проводить прямо из раствора, полученного при отгонке осмия (VIII) в 0,1 М едком натре. Результаты, полученные авторами для количеств 2–25 мг, указывают на высокую точность и воспроизводимость метода.

Поскольку этот метод, по-видимому, лучше остальных, автор настоящей книги пытался применить его в различных условиях, включая и указанные другими авторами. К сожалению, данные о точности и воспроизводимости, приведенные в оригинальной работе, не подтвердились. Полученные результаты показали,

что, хотя осаждение количественное, выделенный комплекс либо не индивидуальное соединение, либо (и это более вероятно) содержит примеси, которые не удаляются при промывании по предложенной методике. Хотя метод рекомендовать и не следует, возможно, неудачные результаты, полученные автором книги, являются следствием несовершенной техники эксперимента.

Акридин



Уксуснокислый раствор акридина применяют для осаждения различных весовых форм осмия. Спаку и Георгиу [291] осадили из растворов осмия в соляной и бромистоводородной кислотах соответственно H_2OsCl_6 (акридин)₂ и H_2OsBr_6 (акридин)₂. Осаждение возможно также из солянокислых растворов, содержащих этанол. Для получения весовой формы осадок промывают этанолом, затем эфиром и сушат в вакууме. При определении в виде комплексных хлоридов медь, хром, кобальт и железо не мешают.

Третья весовая форма получена из солянокислого или сернокислого раствора $[OsThio_6][Cr(CNS)_6]$ ($Thio$ — тиомочевина). Для получения осадка к раствору осмия приливают солянокислый раствор тиомочевины и избыток концентрированного раствора $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$. Осадок сушат при 105°. Метод требует предварительной отгонки осмия для отделения его от примесей. Все три весовые формы рекомендуются для определения миллиграммовых количеств осмия.

Методика 79 [291]. Акридиновый метод

К 10–15 мл солянокислого раствора, содержащего 0,6–5 мг осмия, добавляют избыток 2%-ного уксуснокислого раствора акридина. Желтый раствор нагревают несколько минут, охлаждают и фильтруют коричневый осадок через фильтрующий тигель. Промывают сначала очень разбавленной уксусной кислотой, дистиллированной водой, затем 95%-ным этанолом и, наконец, абсолютным этанолом или эфиром. Сушат 5–10 мин в вакууме при комнатной температуре и взвешивают в виде H_2OsCl_6 (акридин)₂.

Примечание. $[OsBr_6]^{2-}$ осаждают тем же способом, а осадок промывают уксусной кислотой и водой и сушат при 110°.

Для роданидного метода требуется $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$, который получают по следующей методике.

Методика 80 [291]. Роданидный метод

Получение $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$. Смешивают 15 г роданида калия с 12,5 г хромовых квасцов. Окраска изменяется от фиолетовой до розовой. Нагревают до 80°, выдерживают 2 час и затем охлаждают до комнатной

температуры. Добавляют этанол для удаления сульфата, фильтруют и упаривают до начала кристаллизации.

Ход анализа. К солянокислому или сернокислому раствору четырехокиси осмия добавляют сернокислый раствор тиомочевины и спустя 15–20 мин избыток концентрированного раствора роданида хрома. Дают отстояться и фильтруют через фильтрующий тигель с пористым дном A2 или A. Промывают водой, сушат при 105° и взвешивают в виде $[OsThio_6][Cr(CNS)_6]$.

Гидролитическое осаждение

Особенности этого метода обсуждались в методике 73. Главное внимание следует обратить на тщательное соблюдение условий начала осаждения, особенно при определении малых количеств осмия. Можно убедиться на опыте, что метод гидролитического осаждения осмия, который известен химикам-аналитикам очень давно, можно применять, не имея ясных представлений о химической сущности используемых технических приемов. Несомненно, гидролитическое осаждение — один из лучших методов анализа. Однако незнание подлинной природы соединений платиновых металлов, находящихся в растворах, приводит к некоторым затруднениям.

Для осмия, как и для рутения, нет метода, позволяющего определять его в растворах, получаемых при отгонке и поглощении четырехокиси. Поглотители для осмия и рутения в основном одинаковы и каждый из них перед прибавлением осадителя требует особой обработки. Раствор соляной кислоты, содержащий двуокись серы, употребляют довольно часто, однако для всех методов гравиметрического определения необходимо перед осаждением удалять двуокись серы. Гилкрист [100] удалял ее выпариванием и последующим кипячением с соляной кислотой. Однако другие авторы, после этой обработки, получали для осмия заниженные результаты, причем ошибки, сами по себе незначительные, становились особенно заметными при определении миллиграммовых количеств осмия. Некоторые исследователи объясняли такие ошибки улетучиванием осмия [101] при выпаривании, другие [103] считали, что при выпаривании потеря не происходит. Во всяком случае, было найдено, что, если раствор, полученный после отгонки осмия в соляную кислоту, насыщенный двуокисью серы, оставить при комнатной температуре на 12–16 час, его можно потом концентрировать путем кипячения и осмий при этом не теряется. Известно также, что при добавлении тиомочевины к свежеприготовленному дистиллату в результате образования комплекса осмия с тиомочевиной развивается интенсивная розовая окраска; в то время как в дистилляте, постоявшем несколько часов, окраска менее интенсивна, а после выдержки в течение 24 час окраска может совсем не появиться.

Эти наблюдения можно объяснить по-разному. Возможно, что в свежеприготовленном дистилляте осмий содержится частично в виде четырехокиси, которая теряется при нагревании раствора еще до того, как она восстановится полностью. Гейльман и Неб [103] показали, что при выпаривании солянокислого дистиллята, содержащего двуокись серы, осмий не теряется. Можно предположить также, что различные результаты реакции с тиомочевиной объясняются изменением состава комплексов осмия, находящихся в растворе.

Гидролитический метод, описанный ниже, рекомендуется для количества осмия порядка 15—50 мг. Он непригоден для определения нескольких миллиграммов осмия, если требуется высокая точность. При соответствующем увеличении объема и количества реагентов этим методом можно определять большие количества осмия порядка 200—300 мг. Химик-аналитик может использовать гидролитический метод даже при определении очень малых количеств металла, так как осадок имеет хорошие физические характеристики, хотя и содержит значительное количество примесей. При определении миллиграммовых количеств следует проводить холостой опыт, в котором осмий в конце окисляют и удаляют в виде четырехокиси. Некоторые данные, касающиеся этого вопроса, приведены в литературе [102]. Спектрограммы осадков, полученных после улетучивания осмия, указывают на присутствие железа, двуокиси кремния и осмия. Окислением осадка при высокой температуре осмий удалить не удается. Обработка осадка азотной кислотой также малоэффективна, однако при плавлении с карбонатом натрия осмий отгоняется. Осмий иногда остается даже при прокаливании; это показывает, что метод холостого опыта нельзя применять без разбора для повышения точности.

Методика 81 [102]

К 50—75 мл кипящего разбавленного солянокислого раствора соли осмия или раствора, полученного поглощением его четырехокиси соляной кислотой, насыщенной двуокисью серы, и обработанного, как указано выше, для удаления последней, приливают вначале по каплям 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия. После выделения и коагуляции гидратированной окиси осмия с помощью гидрокарбоната натрия повышают pH раствора до 4, профенолового синего, который приливают по палочке, как это описано для рулонирования в методике 73. Раствор с осадком кипятят до полной коагуляции. Для ускорения коагуляции приливают 10 мл отфильтрованного 95%-ного этанола и оставляют на паровой бане по крайней мере на 2 час. Прозрачный раствор декантируют на взвешенный пористый фарфоровый тигель A2. К осадку приливают 25 мл 1%-ного раствора хлорида аммония и 10 мл 95%-ного этанола и ставят снова на паровую баню на 15 мин, после чего декантируют, как и раньше. Осадок промывают 4 раза 1%-ным раствором хлорида аммония и при этом переносят его в тигель. Остатки гидроокиси осмия переносят

на фильтр с помощью кусочка фильтровальной бумаги, промывают несколькими миллилитрами этанола и посыпают сверху перекристаллизованным хлоридом аммония. Тигель помещают в кварцевую трубку для прокаливания, через которую пропускают водород. Спустя 5 мин нагревают горелкой Мекера до тех пор, пока хлорид аммония не улетучится. Хорошо прокаливают в течение часа, охлаждают 5 мин в водороде, затем 15 мин в азоте. Помещают на 10 мин в экскатор над насыщенным раствором нитрата кальция и взвешивают после выдерживания под колпаком весов в течение 20 мин. При холостом опыте прокаливают осмий на воздухе, повторяя приемы нагревания и взвешивания, описанные выше.

В табл. 1 приведены результаты определения осмия при его содержании 5 мг. Однако при определении больших количеств осмия точность вполне приемлемая. Вес пробы в холостом опыте не пропорционален весу металлического осмия и зависит в значительной степени от количества реагентов и используемого объема раствора.

Таблица 1
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСМИЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПОСЛЕ ОТГОНКИ ЕГО ИЗ РАСТВОРА БРОМООСМАТА АММОНИЯ С ПОМОЩЬЮ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ В СОЛЯНУЮ КИСЛОТУ, СОДЕРЖАЩУЮ ДВУОКИСЬ СЕРЫ [102]

Номер образца	Взято осмия (в виде бромоосмата аммония), мг	Общий вес восстановленного осадка, мг	Вес остатка после улетучивания четырехокиси осмия, мг	Отогнано осмия, мг	Разность между взятым количеством осмия и улетучившимся, вес. %
1	4,893	5,441	0,716	4,725	-3,5
2	5,193	5,686	0,594	5,092	-2,0
3	5,051	5,638	0,704	4,934	-2,3
4	4,920	5,306	0,485	4,821	-2,0
5	5,236	6,129	1,372	4,757	-9,2
6	5,321	6,252	1,042	5,210	-2,1
7	5,219	5,791	0,745	5,046	-3,3
8	5,337	6,057	0,986	5,072	-5,0

Прочие органические реагенты

Многие из органических реагентов, по-видимому, пригодны для гравиметрического определения осмия. Можно надеяться, что в дальнейшем будут получены комплексные соединения для определения осмия в виде весовых форм. В табл. 2 приведены результаты изучения различных органических функциональных групп для гравиметрического определения осмия.

Другие методы

При определении осмия приходится пользоваться методом определения его в кислых дистиллятах. Этот метод состоит в выпаривании раствора для удаления летучих абсорбентов и последующем высушивании и прокаливании в токе водорода

ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ [288]

Таблица 2

Реагенты	Соляная кислота	
	0,05M	4M
Замещенные тиазолы		
2-Аминобензотиазол	Окрашено	
2-Аминотиазол	Окрашено	
6-Амино-2-меркаптобензотиазол	Г	В
2-Амино-4-(<i>p</i> -дифенил) тиазол	Б	Г
2-Этилмеркаптобензоксазол		Г
2-Оксифенилбензоксазол	Б	
2-Меркаптобензоксазол	В	Г
2-Меркаптобензотиазол	В	
2-Меркапто-4,5-диметилтиазол	В	
2-Меркапто-4-фенилтиазол	Б	
3-Метилмеркаптобензотиазол		Окрашено
6-Нитро-2-меркаптобензотиазол	Б	
2-Фенилбензотиазол	Б	
Замещенные тиомочевины		
1,3-Дифенилтиомочевина	В	
Дифенилтиокарбазид	В	
1,3-Ди-(<i>p</i> -толил) тиомочевина	В	
1-Ацетил-2-тиогидантон	Г	
5-Бензаль-2-тиогидантон	Б	
1-Бензоиль-2-тиогидантон	Б	
5-Фурфураль-2-тиогидантон	Б	
5-(2-Оксибензаль)-2-тиогидантон	Б	
Другие реагенты		
Бруции		А
<i>n</i> -Нитрофенилазо-1-нафтол	А	
1-Нитрозо-2-нафтол	Б	
1,10-Фенантролин	Б	
Сульфат стрихинина	А	

Примечание. Количество осмия, найденное в фильтрате, мкг: А — 0; Б — от 20 до 40; В — от 40 до 100; Г > 100.

поглощенного осмия. Трудности, возникающие при проведении этой простой операции, связаны с присутствием примесей, которые не удаляются при селективном выщелачивании. Хотя метод можно применять для приближенных определений, у него никаких преимуществ, и для точных определений его рекомендовать нельзя.

Несколько необычный подход к определению осмия описан Музилем и Пичем [292], которые отгоняли осмий в токе кислого газа в предварительно взвешенную колбу с едким кали. Метод

может иметь значение в тех случаях, когда нужно определять большие количества осмия, но для широкого употребления он непригоден: трудности, связанные со взвешиванием колбы, ограничивают его.

Для осмия применяли обычные восстановители: алюминий [293], гидразин [294] и формальдегид [294], однако ни один из них для определения рекомендовать нельзя. Иногда пользуются сероводородом, но он также неприемлем.

РОДИЙ

В рудах, содержащих платиновые металлы, родий находится в очень малых количествах. В анализе его выделение долгое время оставалось наиболее трудным процессом. Родий устойчив к воздействию обычных кислот и окисляющих смесей, но растворяется при соответствующих условиях в серной кислоте и при сплавлении с некоторыми кислыми сульфатами. Это свойство использовали для количественного отделения родия, однако такая методика требует значительной затраты труда и не отличается большой точностью.

К сожалению, простое растворение сплава в воде вызывает затруднения при последующем определении родия большинством методов. Эти помехи часто возрастают при выпаривании сернокислых растворов для удаления сопутствующих рутения и осмия. На эти факты нужно обратить внимание тем исследователям, которые занимаются изучением новых реагентов для количественного определения платиновых металлов, особенно при определении степени помех со стороны сопутствующих металлов.

В настоящее время существует несколько аналитических методов определения родия. Специфических реагентов для гравиметрического определения нет. В основном эти реагенты применяют для группового отделения сопутствующих родию металлов, причем с их помощью родий определяют количественно только в растворах, не содержащих катионов тяжелых металлов.

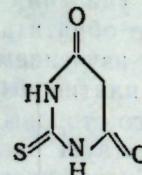
Однако частичное отделение родия может быть выполнено различными методами. Некоторые неблагородные металлы можно отделить от родия гидролизом в присутствии нитрита [143, 144], при этом уменьшение соотношения между количеством родия и неблагородных металлов затрудняет отделение. С помощью гидролиза отделяют также родий от платины (IV) [144]. Золото осаждают различными восстановителями [295], а палладий хорошо отделяется диметилглиоксимом. Рутений и осмий отделяют отгонкой в виде четырехокисей.

Отделение родия от иридия — наиболее трудная задача. До недавнего времени селективное растворение в различных кислотах, кислых солях и окисляющих смесях было единственным ме-

тодом количественного разделения. Этот процесс составлял часть давно применяемого мокрого метода. В одних случаях его применение не дает никаких результатов, в других приводит к большой затрате труда и не дает нужной точности. При работе с малыми количествами или в том случае, если нужна большая точность определения, следует избегать разделения методом селективного растворения. Не так давно точное разделение микрограммовых количеств родия и иридия удалось осуществить селективным восстановлением [53, 124], однако при этом возникла трудность в определении иридия в продукте реакции, что само по себе очень сложно. К счастью, теперь известен хроматографический метод разделения [190], ионообменный [126, 129, 174] и метод жидкостной экстракции [130]. Эти методы позволяют надеяться на возможность точного определения содержания родия и иридия в таких сложных материалах, как руды и концентраты.

Для количественного определения родия применяют тиобарбитуровую кислоту, 2-меркаптобензоксазол, тиоацетанилид, *n*-аминофенилдитиокарбамат аммония, соль гексамминкобальта, сероводород, гидрокарбонат натрия, а также такие восстановители, как сульфат гидразина, муравьиная кислота и хлорид титана (III).

Тиобарбитуровая кислота



Тиобарбитуровая кислота успешно применяется для осаждения родия в виде комплекса неопределенного состава, который необходимо прокалить и восстановить для получения весовой формы — металла. В коричневом осадке соотношение родия и тиобарбитуревой кислоты составляет 1 : 2, что соответствует необычной степени окисления родия, равной двум. Этот реагент также осаждает палладий. В условиях, рекомендуемых для осаждения родия, осадки с медью, никелем и железом образуются с трудом, но иногда эти металлы мешают осаждению. Во всяком случае родий желательно отделить от них. Определение тиобарбитуревой кислотой по точности сравнимо с определением сероводородом. В обоих случаях результаты несколько завышены, если прокаливание проводят недостаточно осторожно. Это вообще характерно для осаждения платиновых металлов серусо-не всегда вызвана плохо проведенным прокаливанием.

Как и при осаждении сероводородом, родий в растворе должен находиться в форме комплексного хлорида. Хотя реагент не применяли для осаждения родия из растворов, предварительно выпаренных с серной кислотой до выделения ее паров, маловероятно, что в этих случаях можно получить количественные результаты. Родий в таких растворах осаждают сероводородом по методике 87.

Часто определению родия предшествует разложение органических соединений. Для этих целей лучшим окислителем является горячая смесь серной и азотной кислот. Операция требует некоторого навыка, особенно когда осаждение затрудняется действием малых количеств азотной кислоты. Иногда азотсодержащие соединения не удается разложить даже при сильном дымлении. Хорошие результаты дает поочередное выпаривание с водой и дымление, но наиболее эффективно окисление органических соединений действием смеси азотной кислоты и 30%-ной перекиси водорода.

Методика 82 [296]

К 200 мл раствора родия (в виде хлорида), содержащего 2—25 мг металла, добавляют 3 мл соляной кислоты, 10 мл свежеприготовленного и отфильтрованного 1,4%-ного (вес/объем) раствора тиобарбитуровой кислоты в 95%-ном этаноле и нагревают до кипения. Цвет раствора родия изменяется от розового до темного красно-коричневого. Из него после 2—3 мин кипячения выпадает мелкий красно-коричневый осадок. Для полной коагуляции осадка достаточно кипятить 2 часа. Если замечается подбрасывание, то добавляют несколько см² беззольных бумажных таблеток. Отстоявшуюся жидкость фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см. Осадок в стакане промывают водой, дают отстояться и отстоявшуюся жидкость снова фильтруют. Затем сильной струей воды переносят осадок на фильтр, вытирают стекни стакана небольшим кусочком беззольной бумаги с помощью стеклянной палочки. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель (2 мл тигля на 1 г образца) и прокаливают в муфеле при 650—700°. Восстанавливают в водороде, затем азоте и взвешивают в виде металла. Техника озоления и взвешивания подобна описанной выше для рутения в методике 72.

2-Меркаптобензоксазол и 2-меркаптобензотиазол

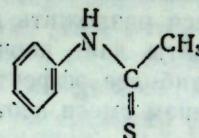


Хейнс и Райан [297] применяли как 2-меркаптобензоксазол, так и соответствующий тиазол для осаждения комплексов родия из растворов, содержащих хлорид аммония. В 0,05 M азотной кислоте с помощью тиазола было получено количественное осаждение, но с оксазолом его достичь не удалось. Последний образует комплекс, в котором на один атом родия приходится три молекулы реагента. Точность и воспроизводимость такие же, как и в случае применения тиобарбитуревой кислоты.

Методика 83 [297]

К раствору хлорида родия, содержащему 5–20 мг металла, приливают 5 мл 1%-ного водного раствора хлорида аммония и разбавляют водой до 50 мл. Нагревают до кипения и добавляют 3–4 мл раствора реагента, содержащего 1,5 г 2-меркаптобензоксазола или 2-меркаптобензотиазола в 100 мл ледяной уксусной кислоты. Продолжают нагревание в течение 2 час при слабом кипении, охлаждают и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см. Хорошо промывают 0,1 M уксусной кислотой, прокаливают на воздухе, восстанавливают в водороде, охлаждают в атмосфере двухокиси углерода и взвешивают в виде металла. Приемы прокаливания, восстановления и взвешивания аналогичны описанным в методике 72.

Тиоацетанилид



Предложено много методик для отделения родия от иридия и их последующего гравиметрического определения. Эти методы основаны на восстановлении родия до двухвалентного состояния и осаждении его органическим осадителем. В качестве восстановителей применяют хлорид хрома(II), хлорид титана(III) или хлорид ванадия(II) и, кроме того, различные органические серу-содержащие соединения.

Поллард после восстановления родия хлоридом титана(III) осаждал его 2-меркаптобензотиазолом, а затем определял в фильтрате иридий. Метод ограничивается определением микроколичеств, поскольку осадок комплекса родия имеет довольно большой объем, но в то же время последующее определение в фильтрате иридия — процесс довольно сложный и не подходит для микроколичеств.

Джексон [123] предполагает восстанавливать родий хлоридом хрома(II) и осаждать тиоацетанилидом. Иридий затем определяют в фильтрате тиомочевиной (методика 91).

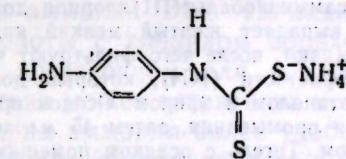
Комплекс родия имеет состав $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CS-CH}_3)_4\text{Cl}_2$. При осаждении из солянокислой среды родий обычно загрязнен иридием. Лучше всего проводить разделение в растворе, содержащем одновременно азотную, серную кислоты и сульфат лития. Раствор нагревают до выделения паров серной кислоты, а затем разбавляют водой. Прокаленный и восстановленный металлический родий обычно загрязнен небольшой примесью хрома. Последний удаляют хлорированием и последующей обработкой царской водкой. По некоторым данным, железо, кобальт и никель не осаждаются в условиях, предложенных для осаждения родия, однако доказательств этому не приведено.

Методика 84 [123]

Выпаривают раствор хлорида, содержащий 1–100 мг родия, 10 мл концентрированной азотной кислоты и 10 мл раствора сульфата лития в серной кислоте (266 г сульфата лития растворяют при нагревании в 1 л концентрированной серной кислоты до тех пор, пока вся соль не растворится), до начала выделения паров серной кислоты. Сильно нагревают и добавляют 0,5 мл хлорной кислоты до полного растворения. После завершения реакции раствор охлаждают, разбавляют, кипятят и снова охлаждают до комнатной температуры.

Разбавляют холодной дистиллированной водой до 200–300 мл, добавляют 0,5 мл профильтрованного раствора тиоацетанилида (2 г реагента в 100 мл ледяной уксусной кислоты) на каждый миллиграмм родия, затем добавляют 2–5 мл 1,0 M раствора хлорида хрома(II). При добавлении реагентов раствор перемешивают, избегая окисления хрома(II) кислородом воздуха. Раствор оставляют на 2–3 час, время от времени помешивая его, затем фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 44 (11 см) и тщательно отмывают осадок родия разбавленной соляной кислотой (1 : 99). Фильтрат сохраняют для определения в нем иридия по методике 91. Осадок осторожно прокаливают, нагревают в токе водорода, охлаждают. Обрабатывают соляной кислотой в платиновой чашке и выпаривают досуха. Остаток смачивают соляной кислотой (1 : 99), фильтруют через фильтр диаметром 9 см из бумаги ватман № 44, промывают горячей водой, прокаливают и восстанавливают. Нагревают в токе хлора до 650–700°, охлаждают, обрабатывают царской водкой (1 : 4) и фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 44 (9 см). Оставшийся в осадке родий прокаливают, восстанавливают до металла и взвешивают.

Примечание. Из данных автора нельзя понять, удаляется ли полностью хром при хлорировании. Известно [34], что при хлорировании родиевой губки при 600–710° получаются два растворимых продукта — твердый остаток и летучее соединение.

n-Аминофенилдитиокарбамат аммония

Этот реагент осаждает оба металла — родий и иридий. Для выполнения методики следует выпарить досуха раствор родия(III), содержащий 10 мг металла, в присутствии 1 г или менее хлорида натрия.

Методика 85 [298]

Раствор родия выпаривают с соляной кислотой. К остатку добавляют воду и снова выпаривают. Последнюю операцию повторяют до полного удаления соляной кислоты. Добавляют 10–20 мл воды и нагревают до слабого кипения. При помешивании приливают 4-кратный избыток свежеприготовленного 1%-ного водного раствора *n*-аминофенилдитиокарбамата аммония. Конечный объем раствора должен составлять 50–100 мл. Нагревают на водяной бане еще 75 мин, затем добавляют раствор метилового фиолетового (0,002 г/мл), так чтобы его количество примерно было равно

предполагаемому количеству родия, после чего нагревают еще 15 мин. Охлаждают, фильтруют и промывают. Медленно прокаливают, восстанавливают в водороде, охлаждают в двуокиси углерода и взвешивают.

Гексамминкобальт(III)хлорид

Дема и Вуасю [299] предложили метод определения миллиграммовых количеств родия в виде весовой формы. Если к горячему слабокислому раствору родия(III) добавить гексамминкобальт(III)хлорид или нитрат в присутствии избытка нитрата натрия, то образуется желтый кристаллический осадок $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$, который промывают этианолом и эфиром, сушат в вакууме и взвешивают. В присутствии иридия результаты завышены на 5—10%. Золото восстанавливается реагентом до металла; кобальт мешает определению.

Палладий, платина(IV), осмий(IV), железо, медь и никель не мешают определению.

Методика 86 [299]

Реагенты. Кристаллический нитрит натрия.

Свежеприготовленный насыщенный раствор гексамминкобальт(III)хлорида. Раствор для промывания готовят добавлением к 5 мл 50%-ного раствора нитрита натрия 0,05—0,1 г гексаммина и разбавляют до 100 мл дистиллированной водой.

Абсолютный этианол.

Абсолютный диэтиловый эфир.

Ход анализа. К нейтральному или слабокислому раствору, содержащему 0,1—1 г родия(III), добавляют кристаллический нитрит натрия в избытке до перехода красной окраски в желтую. Затем по каплям добавляют горячий насыщенный раствор гексамминкобальт(III)хлорида до изменения окраски на оранжевую. Тотчас же выпадает желтый мелкий кристаллический осадок. Раствор с осадком охлаждают, после чего фильтруют через фильтрующий тигель соответствующей пористости (1G4), который доведен до постоянного веса после промывания этианолом и эфирем. Осадок промывают ранее приготовленным раствором для промывания, затем 45 мл абсолютного этианола и, наконец, 2—4 раза эфирем. Тигель с осадком помещают в вакуум-экскаватор на 10—15 мин и выдерживают в нем до постоянного веса. Взвешивают в виде $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$.

К числу органических реагентов, которые можно использовать для гравиметрического определения родия, относятся 1-нитро-2-нафтол, 1,2,3-бензотриазол и тионалид.

Осаждение с помощью 1-нитро-2-нафтола предложено Вананабэ [300], который выделял $\text{Rh}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_3$ при pH 4,85—5,6. Для осаждения требуется большой избыток реагента. Считают, что после прокаливания осадка образуется Rh_2O_3 , однако маловероятно, что последний представляет собой весовую форму.

Вильсон и Уомак [301] применяли 1,2,3-бензотриазол для количественного осаждения родия из слабокислых растворов в виде $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Авторы полагают, что метод пригоден

для гравиметрического определения, однако методики не приводят.

Киниц и Ромбок [302] определяли родий титриметрически тионалидом (методика 118). Дюваль и др. [303] рекомендовали тионалид для гравиметрического определения. Авторы определяли состав весовых форм при осаждении родия тионалидом и 2-меркаптобензоксазолом с помощью термолиза, причем первый реагент образует комплекс, вес которого не изменяется в пределах между 79 и 250°. Аналитики относятся с осторожностью к использованию такой весовой формы, единственным аргументом в пользу которой служит постоянство состава. В этом случае, а также в ряде других не сообщается, можно ли отмыть органический комплекс родия от осадителя и т. д. По этой причине автор настоящей книги считает, что эти реагенты непригодны для определения родия в виде весовых форм.

Сероводород

Осаждение сероводородом из кислых растворов — один из наиболее распространенных методов определения родия. К сожалению, присутствие серной кислоты мешает определению. Однако определение возможно, если раствор нагреть с соляной кислотой; при этом раствор сульфата, окрашенный в желтый цвет, переходит в розовый хлорид [192, 304]. Эффективность этой обработки подвергалась сомнению [235]. Считают, что для получения розового раствора хлорида наибольший эффект дает выпаривание раствора досуха в присутствии хлорида натрия или, еще лучше, хлорида аммония [242]. По-видимому, при взаимодействии серной кислоты с хлоридом образуется соляная кислота в количестве, достаточном для получения комплексного хлорида. Хлорид натрия может загрязнять металлический родий, поэтому летучий хлорид аммония более удобен. В соответствующих условиях осаждение сероводородом — очень хороший метод. Осадок имеет высокие физические характеристики, легко коагулирует и хорошо фильтруется. Однако полученный сульфид родия очистить трудно, и поэтому отмытый осадок прокаливают до окисла и восстанавливают до металла.

Методика 87 [242]

Сернокислый раствор родия упаривают до 5 мл. Затем добавляют 50 мл 20%-ного раствора хлорида аммония и упаривают досуха. При этой обработке цвет раствора изменяется от желтого к розовому. Добавляют 200 мл воды. Величина pH раствора должна быть в пределах 0,9—1,1. Если исходным раствором служит хлорид родия, то его разбавляют до 200 мл и добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты.

Нагревают раствор до кипения и через кипящий раствор пропускают сильный ток сероводорода до тех пор, пока осадок не сконденсирует полностью и раствор над ним не станет прозрачным. Осадок фильтруют через

фильтр из бумаги ватман № 42, выбирая размер фильтра в зависимости от веса осадка. Промывают вначале 0,1 н. серной кислотой, затем 0,1 M соляной кислотой. Частички сульфида, прилипшие к стенке стакана, удаляют кусочком беззольного фильтра, который затем присоединяют к основному осадку. Приемы прокаливания, восстановления и взвешивания подобны описанным для рутения (методика 72). При использовании фарфорового тигля примерно на 15–20 мл его охлаждают 20 мин в экскаторе, имеющем постоянную влажность, затем выдерживают 20 мин перед первым взвешиванием и столько же времени под колпаком весов. Холостой опыт проводят подобным же образом.

Примечание. При определении с сероводородом результаты обычно немного завышены; ошибка несколько уменьшается, если при прокаливании температуру повышают медленно.

Недавно опубликован метод, в котором сульфид родия используют в качестве весовой формы. Таймни и Салария [28], обработав раствор до щелочной реакции аммиаком, а затем добавив в него значительный избыток сульфида натрия, выделили осадок $\text{Rh}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$. Затем в раствор добавляли избыток уксусной кислоты и ацетата аммония и кипятили. Осадок отмывали органическими растворителями и сушили в вакуум-экскаторе. Из полученных результатов следует, что при определении 18–45 мг родия ошибка составляет менее 0,1 %. При определении этим методом автором настоящей книги были получены ошибки до 10–20 %. В дальнейшем никаких изменений, повышающих эффективность, точность и воспроизводимость метода, не было внесено.

Гидролитическое осаждение

Гидролитическое осаждение родия часто предпочитают осаждению сероводородом в тех случаях, когда требуется переосаждение, поскольку окисел легче перевести в растворимый хлорид. Методика осаждения проста, физические характеристики окисла удовлетворительны, а переведение его в металл не составляет труда. Однако для определения малых количеств родия метод обладает серьезными недостатками. Из нейтрального раствора одновременно осаждаются различные примеси, даже незначительные количества которых дают ощутимую ошибку при определении миллиграммовых количеств родия. Эту положительную ошибку уменьшают, увеличивая объем раствора и сокращая количество реагента, но эти меры не всегда снижают высокую относительную ошибку при малом содержании родия. Из металлов, нерастворимых в минеральных кислотах, примеси можно удалить путем их селективного растворения. Такое выщелачивание редко удаляет примеси и иногда приводит к растворению определяемого металла. Эти процессы обычно проводят в конце, и поэтому часто при определении малых количеств родия нельзя достичь достаточной точности и воспроизводимости.

Предложено несколько методов селективного растворения примесей. При определении родия в присутствии меди Мозер и Грабер [305] осаждали оба металла в виде сульфидов, окисляли, восстанавливали и после этого удаляли медь азотной кислотой. Такие методы можно рекомендовать только для грубых определений.

Гидролитический метод, которым пользуются в настоящее время, возник на основе большого числа различных методик. Вначале он основывался на получении трех- и четырехвалентного родия. Мозер и Грабер [305] применяли окислительный гидролиз, используя бромид и бромат калия. Такие реагенты, как раствор гидрокарбоната натрия в бромной воде, возможно, осаждают гидратированную двуокись родия [306]. При pH около 7 различные карбонаты осаждают окись родия (III) [307]. Имеются сведения, что в щелочной среде в отсутствие окислителей образуется соединение родия (II), даже если вначале в растворе был четырехвалентный родий. С аналитической точки зрения лучшими физическими свойствами обладает зеленая гидратированная двуокись родия, и поэтому все приемлемые гидролитические методы включают применение окислителей при нейтрализации растворов родия. Бромат натрия признан хорошим окислителем, но приемы его прибавления и нейтрализации отчасти спорны. Мозер и Грабер [305] применяли бромат калия в почти нейтральном растворе, содержащем бромид, и полноту осаждения определяли по отсутствию запаха брома. Модификацию этого метода предложил Гилкрест [119]. Он пригоден для определения 10–25 мг родия или иридия.

Методика 88 [119]

Нагревают до кипения 150–200 мл раствора хлорида родия, добавляют 10 мл 10%-ного раствора бромата натрия. При слабом кипении добавляют по каплям профильтрованный 10%-ный раствор гидрокарбоната натрия до \sim pH 6, что проверяют с помощью внешнего индикатора — бромкрезолового пурпурного. Тонкую стеклянную палочку, оканчивающуюся маленьким шариком, погружают в раствор и к капле раствора на палочке добавляют из капилляра капельку индикатора. Изменение окраски на шарике легко заметить. При использовании pH-метра раствор перед погружением электродов охлаждают (примечание 1). При \sim pH 6 добавляют еще 5 мл раствора бромата и кипятят 5 мин, в течение которых темная суспензия коагулирует. Если нужно, добавляют требуемое количество гидрокарбоната натрия до \sim pH 7,5, что устанавливают с помощью pH-метра или крезолового красного, который применяют в качестве внешнего индикатора, и наблюдают изменение окраски на стеклянной палочке.

Раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см. Осадок промывают 200 мл 1%-ного раствора хлорида аммония. При недостаточно тщательном промывании результаты получаются сильно завышенными и плохо воспроизводимыми. Стакан вытирают одним или двумя кусочками фильтровальной бумаги, третьим кусочком вытирают воронку над фильтровальной бумагой, так как двуокись выползает (примечание 2).

Примечания. 1. Аналитик с большим опытом может заметить конечную точку по появлению зелено-зеленой двуокиси родия и по запаху брома, который начинает выделяться, как только раствор становится щелочным. Оптимальное значение pH находится между 6 и 8. Таким образом, избыток раствора гидрокарбоната натрия в 2 или 3 мл не вызовет пептизации осадка.

2. Для холостого опыта отрывают три кусочка той же фильтровальной бумаги. Этот метод очистки стакана предпочтительнее очистки стеклянной лопаточкой.

Для определения малых количеств родия, выделенного из веркблея и загрязненного бором, двуокисью кремния, алюминием и т. д., можно применить модифицированный гидролитический метод, описанный в методике 90 для определения иридия.

Восстановители

Для гравиметрического определения родия восстановители применяются редко. В основном методы восстановления используются для отделения родия перед его определением.

Гутбир и Мюллер [308] для гравиметрического определения использовали гидрат или сульфат гидразиния; в различных учебниках приведены методы восстановления муравьиной кислотой с последующим выщелачиванием прокаленного осадка царской водкой. Для точных аналитических определений эту обработку рекомендовать нельзя.

Восстановление цинком и магнием используют во многих старых аналитических методах, применяемых для анализа корольков или веркблеев. Краткие методики, описывающие применение металлов-восстановителей для растворов родия, даны Скоттом [304]. Однако, насколько известно автору книги, данные о точности и воспроизводимости этих методов отсутствуют. Против таких методов говорят следующие факты: в отсутствие избытка восстановителя осажденный родий имеет тенденцию вновь растворяться; избыток восстановителя всегда загрязняет родий. Удаление восстановителя селективным растворением в избытке кислоты не всегда приемлемо, так как мелкодисперсный родий может растворяться в кислотах-окислителях*.

Хлорид титана(III) применяют для отделения родия от иридия, с последующим осаждением родия в виде сульфида [119]. Подобным же образом родий отделяют от иридия хлоридом хрома(II) [125]. Из этих двух методов автор книги предпочитает первый, так как соль хрома(II) частично окисляется воздухом. Однако возможно, что из фильтрата, содержащего иридий, с помощью ионного обмена соль хрома(II) легче удалить, чем соль титана.

* Растворение мелкодисперсного металлического родия наблюдается в растворах соляной кислоты, которую едва ли можно считать окислителем в этой системе. Возможно, в реакции участвует кислород воздуха. — Прим. ред.

Сурьма как восстановитель

Метод селективного восстановления микрограммовых количеств родия и отделение его от иридия мелкодисперсным порошком сурьмы дает точные количественные результаты [124]. Иridий при этом восстанавливается только до трехвалентного состояния. Осаждение можно вести в сернокислой или солянокислой среде. В фильтрате сурьму отделяют от иридия, отгоняя ее выпариванием с серией кислотой. Однако, метод испытан только для таких количеств родия и иридия, которые меньше предела, допустимого для гравиметрического определения. Подробности описаны в методике 11.

Медь как восстановитель

Тонкий порошок меди применяют для количественного выделения из растворов микро- и миллиграммовых количеств металлического родия. Хотя верхний предел концентраций не установлен, можно предполагать, что метод можно применять для граммовых количеств родия. Метод был предложен [122] для одновременного выделения родия и отделения его от иридия. Удаление избытка солей меди из раствора иридия легко осуществляется с помощью ионного обмена, так как медь присутствует в растворе в форме катионного, а иридий — в форме анионного комплекса. Разделение описано в методике 8.

Иридий

При определении иридия встречаются те же аналитические трудности, что и при определении родия. Кроме того, иридий в отсутствие примесей не растворяется во всех минеральных кислотах и их смесях. Устойчивость тонко измельченного иридия к действию смеси концентрированных растворов соляной и азотной кислот часто не принимают во внимание. Так, метод количественного растворения иридия, остающегося после разварки серебряного королька, в смеси концентрированных соляной и азотной кислот совершенно непригоден [236].

Иридий или его окислы можно перевести в растворимые соли различными методами. Для этой цели используют метод сплавления с перекисью натрия; однако при этом в раствор вводится значительное количество солей, образующихся при растворении материала тигля. Инертность иридия хорошо иллюстрирует один из распространенных методов его определения [198] в присутствии платины, который заключается в плавлении на веркблей и в последующем избирательном растворении свинца в азотной кислоте и платины в царской водке (методика 38).

Дальнейшие трудности при гравиметрическом определении иридия связаны с потерей металла при прокаливании его на воздухе. В химической литературе нет указаний на то, что такая потеря может служить источником ошибок, особенно при определении микроколичеств. Для установления размера потерь автором были проведены специальные исследования [34].

Для этого выбрали серию тиглей, вес которых в условиях опыта оставался постоянным. Полученный после гидролитического осаждения и затем восстановленный металл прокаливали в этих тиглях при 650—675° в течение 4 час. В этих условиях заметного уменьшения веса не наблюдалось. Как видно из табл. 3, значительные потери происходили при температуре выше 800°. Прокаливание проводили в муфельной печи, крышку которой слегка приоткрывали для доступа воздуха. Перед каждым взвешиванием остатки восстанавливали в атмосфере водорода.

Таблица 3
ПОТЕРИ ИРИДИЯ ПРИ НАГРЕВАНИИ НА ВОЗДУХЕ [34]

Время, час	Температура, °C	1		2		3		4	
		вес образца, мг	потеря веса ^a , мг	вес образца, мг	потеря веса ^a , мг	вес образца, мг	потеря веса ^a , мг	вес образца, мг	потеря веса ^a , мг
0	—	12,310	—	13,124	—	16,283	—	15,864	—
1,5	800—925	11,883	0,427	12,929	0,195	16,087	0,196	15,681	0,183
1,0	850—950	11,689	0,194	12,774	0,155	15,981	0,106	15,525	0,156
1,0	850—950	11,504	0,185	12,625	0,149	15,833	0,148	15,405	0,120
1,0	850—950	11,316	0,188	12,462	0,163	15,698	0,185	15,303	0,097

^a Потеря веса после каждого прокаливания.

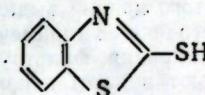
Было установлено, что при микрографиметрическом определении иридия следует избегать чрезмерного повышения температуры при прокаливании. Прокаливание при температуре ниже 650° можно проводить в течение обычного времени.

В процессе прокаливания на воздухе иридий всегда изменяет окраску от серой до черной и увеличивается в весе. Если это увеличение веса отнести за счет взаимодействия с кислородом, то состав черного соединения должен примерно отвечать формуле разряда окисел Ir_2O_3 . Однако принято считать, что при окислении на воздухе образуется окисел IrO_2 . Причины возможных потерь иридия при нагревании в атмосфере кислорода были рассмотрены в гл. 1, и их отнесли за счет образования Ir_2O_3 при температуре выше 1000°.

Для иридия, как и для родия, предложено незначительное число гравиметрических реагентов, причем ни один из них не специфичен. К реагентам, заслуживающим внимания, можно от-

нести 2-меркаптобензотиазол, гидрокарбонат натрия, тиомочевину, *n*-аминафенилдитиокарбамат и хлорид тетрафениларсения.

2-Меркаптобензотиазол [197]



Хотя многие органические реагенты дают осадки с иридием, их нельзя рекомендовать в качестве весовой формы и только один можно использовать для количественного определения.

В растворах, содержащих уксусную кислоту и ацетат аммония, 2-меркаптобензотиазол образует с иридием объемистый оранжевый осадок. Для его полного осаждения требуется 15 час. При этом следует избегать избытка минеральных кислот; оптимальная концентрация кислоты должна быть 0,005—0,01 M. Метод пригоден для определения небольших количеств иридия. При содержании металла более 20 мг объем осадка очень велик и с ним трудно работать. Для таких больших количеств удобнее применять гидролитический метод, который описан ниже.

Методика 89 [197]

К 5 мл раствора хлоропридата натрия, содержащего 1 мг/мл иридия, добавляют 10 мл ледяной уксусной кислоты, 1 мл 20%-ного раствора ацетата аммония и 25 мл воды. Смесь нагревают до начала кипения, добавляют 10 мл свежеприготовленного 1%-ного раствора 2-меркаптобензотиазола в 95%-ном этаноле. Одновременно, чтобы уменьшить толчки при кипении, добавляют две небольшие стеклянные бусины. (Осадитель, очищенный кристаллизацией из этанола, имеет т. пл. 180,5—181°.) Смесь энергично кипятят в течение 1 час; при этом иридий выделяется в виде объемистого оранжевого осадка. К концу указанного промежутка времени (или раньше, если объем осадка) обмывают часовое стекло и стенки сосуда горячим раствором, содержащим 2% ацетата аммония и 2% уксусной кислоты. Конечный объем раствора должен составлять 50—70 мл.

Смесь нагревают на паровой бане в течение 24 час, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см, промывают примерно 100 мл горячего раствора, содержащего 2% ацетата аммония и 2% уксусной кислоты. Фильтр сушат (удобнее всего сушить при помощи лампы) и переносят во взвешенный тигель. Фильтр озолят в муфеле при 350°, выдерживают тигель 45 мин при 650—700°, охлаждают, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в атмосфере азота и взвешивают. Точность определения возрастает при охлаждении тигля в экскаваторе над интратом кальция. Холостую пробу обрабатывают подобным же образом. Вес ее не должен превышать 0,1—0,2 мг.

При аналитическом определении иридия в природных соединениях при помощи пробирной плавки и т. д. металл может содержать значительные количества таких примесей, как кремний, алюминий, бор и др. Для подобных случаев можно рекомендовать следующую методику.

Методика 90

Раствор иридия, пропущенный через катионит (см. методику 8), упаривают досуха. Для удаления бора добавляют несколько капель соляной кислоты и 10 мл чистого метанола, после чего снова медленно упаривают досуха. К остатку добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты и 50 мл воды. После этого иридий выделяют гидролитическим способом, описанным для родия в методике 88 (примечание 1).

Гидратированную двуокись иридия фильтруют через фильтрующий тигель емкостью 2 мл, прокаливают и восстанавливают так же, как в случае родия. Затем металл хлорируют при 700°, растворяют в тигле и в трубке с помощью 100 мл 0,1 M соляной кислоты, после чего фильтруют. Фильтрат упаривают досуха, добавляют 5 мл воды, затем 2 мл раствора, содержащего 70 мг винной кислоты, и обрабатывают 2-меркаптобензотиазолом по методике 89 (примечание 2).

Примечания. 1. Найдено, что осаждение на этой стадии при помощи 2-меркаптобензотиазола неполное. Промежуточной ступенью в этом случае является гидролитическое осаждение, которое, по данным холостого опыта, применимо лишь для количеств 5 мг и более. Поэтому трудности на этой стадии связаны с достижением полного гидролитического осаждения.

2. После пробирной плавки кремний, бор и алюминий отделяют от королька в виде шлака.

Выделенный иридий иногда содержит свинец, однако следует учитывать, что метод с 2-меркаптобензотиазолом можно применять при содержании ограниченных количеств свинца. Результаты, полученные при этом осаждении, приведены в табл. 4. Отделение подробно описано в методиках 89 и 90.

Таблица 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ В ПРИСУТСТВИИ СВИНЦА
ПРИ ПОМОЩИ 2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛА [197]

Номер опыта	Взято иридия, мг	Взято свинца, мг	Номер определения	Найдено среднее количество иридия, мг	Среднее отклонение, мг	Средняя ошибка, %	Проверка фильтрата
1	5,02	—	4	5,02	-0,01	—	Не окрашен
2	10,03	—	3	10,03	-0,01	—	То же
3	15,05	—	4	15,03	-0,01	-0,1	»
4	20,06	—	2	20,05	—	—	»
5	25,08	—	1	25,04	—	-0,2	Окрашен слабо
6	—	—	—	-0,01	—	—	—
7	4,95	—	2	4,95	—	—	Не окрашен
8	4,95	1	3	4,98	-0,02	+0,6	Окрашен слабо
9	4,95	2	2	4,96	—	+0,2	Не окрашен
10	4,95	3	4	4,93	-0,02	-0,4	—
11	4,95	7	3	4,95	-0,04	—	Окрашен слабо

Гидролитическое осаждение [34, 119]

Лучший метод для гравиметрического определения иридия — гидролитическое осаждение. Один из наиболее эффективных вариантов этого метода заключается в окислении до иридия (IV)

и осаждении гидратированной двуокиси осторожным подщелачиванием раствора до pH 6. Последнюю переводят в раствор одним из известных методов. При определении небольших количеств иридия (так же как при определении других платиновых металлов) получают завышенные результаты, которые частично можно исправить непосредственным отмыванием осадка. Метод гидролитического осаждения иридия подобен описанному выше для родия (методика 88). Табл. 5 иллюстрирует точность метода при определении миллиграммовых количеств иридия.

Таблица 5

ГИДРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИРИДИЯ [197]

Образец	Взято металла в виде хлориридата натрия, мг	Найдено металла, мг	Проверка фильтрата
A1	10,07	10,29	Не окрашен
A2	10,28	10,28	То же
A3	10,26	10,26	»
B1	2,48	2,50	»
B2	2,51	2,51	Слегка окрашен
B3	5,00	5,00	Не окрашен
B4	4,96	5,00	То же

Сероводород

Для точного количественного определения иридия осаждение сероводородом не рекомендуют, так как обычно считают, что полного осаждения достичь очень трудно. Однако такое мнение не единодушно и некоторые аналитики пользуются этим методом. Для количественного осаждения сульфида предложен ряд методов, в которых чаще всего используют повышенное давление и повторную обработку сероводородом. Автору удавалось количественно осадить сульфид, используя любой из известных до 1959 г. методов. Эти опытные данные противоречат сделанному не так давно выводу о том, что наиболее надежный метод определения иридия основан на его осаждении в виде сульфида из горячего раствора, содержащего 20 об.-% соляной кислоты [281]. Сульфидный метод обычно предполагает осаждение иридия в виде $\text{Ir}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ при действии значительного избытка сульфида натрия или аммония и последующем добавлении избытка уксусной кислоты или ацетата аммония. Осадок многократно промывают водным раствором этанола и эфиром, после чего высушивают в вакууме.

Приведенные для этого метода данные показывают, что при содержании иридия 1—38 мг ошибки составляют менее 0,5%, однако автором книги найдено, что положительные ошибки доходят до 6—14%. Таимни и Салария утверждают, что полученный таким образом сульфид иридия ($\text{Ir}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) устойчив вплоть до 85°. Дюваль с сотр. [309] термогравиметрическим методом не обнаружили ни указанного соединения, ни каких-либо других весовых форм сульфида иридия.

Трудности количественного осаждения иридия сероводородом послужили причиной использования в качестве осадителей других сульфидов. Гаглиарди и Пич [310] показали, что тиоформамид осаждает платиновые металлы в последовательности $\text{Pd}, \text{Ru}, \text{Pt}, \text{Rh}, \text{Os}, \text{Ir}$. Вероятно, таким образом можно отделить палладий от иридия и т. д. Для рекомендации этих весовых методов пока мало оснований.

Тиомочевина

Пшеницын и Прокофьева [311] использовали тиомочевину для осаждения платиновых металлов в виде сульфидов в сернокислой среде при повышенной температуре. Авторы показали, что медь и свинец, а при малых концентрациях железо и никель не мешают осаждению*. Джексон [123] применял тиомочевину для осаждения иридия после отделения родия тиоацетанилидом. Этот метод дает удовлетворительные результаты при содержании иридия 0,5—100 мг. При очень небольшом содержании иридий определяют титриметрически. Как родий, так и иридий следует отделять от сопутствующих неблагородных и платиновых металлов. Метод заслуживает внимания.

Методика 91 [123]

К раствору иридия, полученному после осаждения родия и содержащему тиоацетанид (методика 84), добавляют по 25 мл концентрированных азотной и серной кислот. Нагревают на электроплитке до 250° (определая температуру раствора термометром на 360°) и быстро окисляют, добавив вначале несколько капель азотной, а затем хлорной кислоты. По окончании реакции вносят 2—4 г тиомочевины и после коагуляции осадка сульфида иридия снимают с плитки. Охлаждают, разбавляют до 250 мл и отфильтровывают через фильтр из бумаги ватман № 41 диаметром 11 см. Если осадок не выпал, раствор разбавляют и кипятят (в присутствии иридия в растворе сера коллектирует малые количества сульфида иридия). После этого раствор фильтруют. Осадок тщательно промывают горячей водой и осторожно прокаливают.

* Это не совсем правильно. В работе [311] написано, что «железо, никель, селен в небольших концентрациях не мешают. Медь, свинец, олово соассаждаются частично, а теллур — полностью». По сравнению с работой [123] авторы исследовали более широкий интервал концентраций иридия и влиянию большего чистоты примесей. — Прим. ред.

В платиновой чашке осадок обрабатывают фтористоводородной кислотой и упаривают досуха. Остаток смачивают разбавленной соляной кислотой и смывают в небольшой стакан. Добавляют равное количество концентрированной соляной кислоты и кипятят. Раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 44 (9 см), осадок прокаливают, восстанавливают до металла и взвешивают.

Если количество сульфида иридия очень мало, то тиомочевинный осадок снова переносят в стакан, разлагают 20 мл концентрированной азотной кислоты и 2—3 мл раствора, содержащего серную кислоту и сульфат лития (см. методику 84). Упаривают до появления паров и окисляют оставшийся углерод, вначале азотной, а затем хлорной кислотой. Раствор разбавляют и фильтруют. Фильтрат упаривают и после окисления определяют иридий (по методике 120) титрованием раствором гидрохинона в присутствии нескольких капель индикатора 3,3'-дихлорбензидина.

n-Аминофенилдитиокарбамат

Пшеницын и Федоренко [298] использовали соли N-замещенной дитиокарбаминовой кислоты для гравиметрического определения иридия и родия (для последнего см. методику 85). Предложенный для иридия метод требует предварительного разделения двух металлов. Оранжево-коричневый осадок, содержащий иридий, может перейти в коллоидное состояние, и поэтому для его коагуляции применяют метиловый фиолетовый. При оптимальных условиях количества коагулятора должно быть примерно равно количеству иридия.

Методика 92 [298]

Раствор иридия, содержащий около 10 мг металла и около 1 г хлорида натрия, упаривают досуха. Добавляют 1—2 мл кипящей воды и снова упаривают досуха. Операцию повторяют до полного исчезновения запаха соляной кислоты. Добавляют 10—20 мл воды, нагревают до начала кипения, после чего при помешивании приливают 4-кратный избыток свежеприготовленного 1%-ного водного раствора *n*-аминофенилдитиокарбамата аммония. Конечный объем раствора должен составлять 50—100 мл. Реакционную смесь нагревают на водяной бане 3 час. Добавляют необходимое количество раствора метилового фиолетового (2 мг/мл) и нагревают еще 15 мин. Охлаждают, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 (7 см). Осадок отмывают от хлорида натрия, медленно скижают (предпочтительно на газовом пламени), восстанавливают в водороде, охлаждают в атмосфере азота и взвешивают в виде металла.

Восстановители

Некоторые старые аналитические методы основаны на восстановлении иридия цинком. Этот метод мало пригоден для количественного осаждения. Осадок всегда загрязнен и различные способы его отмывания малоэффективны. Во всяком случае, в литературе отсутствуют данные, по которым можно было бы судить о точности метода восстановления тем или другим металлом.

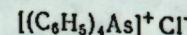
Дюваль, Шамп и Фоконье [309] успешно применяли для восстановления муравьиную кислоту. В работе использовали

обычную среду — ацетат аммония. Чтобы избежать потерь при фильтровании, связанных с коллоидным характером осадка металла, в фильтрующий тигель добавляли стеклянную вату. После промывания осадок переносили в тигель, пригодный для взвешивания на термовесах. Можно также использовать стеклянный тигель Гуча, в который помещена стеклянная вата. Иридий определяют после растворения фильтрующей среды фтористоводородной кислотой и прокаливания осадка до 879°. Результаты удовлетворительны; применяемые обычно прокаливание в водороде и охлаждение в азоте не требуются.

Гексахлороиридат аммония

Осаждение в виде гексахлороиридата аммония часто применяют в качестве метода разделения. Для количественного определения этот метод непригоден ввиду его малой избирательности и большой растворимости осадка. Однако есть примеры удачного использования метода; так Шёллер [312] отделял иридий от железа, отдав предпочтение этому методу за его относительную быстроту, точность и простоту. Для гравиметрического определения иридия реагент рекомендовать нельзя.

Хлорид тетрафениларсония



Иридий(IV) можно осадить из растворов его солей хлоридом бензилтрифенилfosфония и хлоридом тетрафениларсония. Небольшое количество иридия в виде весовых форм. По полученным данным, последний реагент обеспечивает лучшую воспроизводимость и точность, особенно для количеств в несколько миллиграммов. Осадитель должен быть очищен, поскольку продажный препарат содержит примеси, восстанавливающие иридий до трехвалентного состояния. При тщательном выполнении методики осадок не содержит соосажденных примесей. Так как наблюдается тенденция к пересыщению, реагент добавляют при помешивании. Считают, что остальные платиновые металлы не мешают определению.

Методика 93 [313]

Раствор иридия обрабатывают несколькими каплями 30%-ной перекиси водорода и 100—200 мг хлорида натрия и упаривают почти досуха на водяной бане. Добавляют немного воды и с помощью соляной кислоты доводят кислотность раствора иридия(IV) до 0,21—1,0 M, после чего приливают при помешивании 0,04 M раствора тетрафениларсония (1,67 г на 100 мл) до концентрации 0,01 M. Выделяется красно-коричневый кристаллический осадок.

Его оставляют на 1 час и затем фильтруют через стеклянный фильтр или фильтрующий тигель с пористым дном. Промывают насыщенным раствором осадителя, который готовят заранее. Для этого суспензию осадителя в дистиллированной воде, нагретой до 60—70°, охлаждают до комнатной температуры, перемешивают и фильтруют. Осадок иридия сушат до постоянного веса при 110°.

Примечание. К сожалению, автор не приводит формулы образующегося соединения. Рекомендованный фактор пересчета 0,1647 указывает на то, что осадок представляет собой смесь.

ПАЛЛАДИЙ

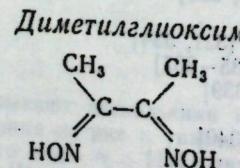
Оксими

Из шести платиновых металлов по сравнению с остальными платиновыми металлами для палладия предложено наибольшее число как классических, так и инструментальных методов определения. Ограничено число осаждающих реагентов, известных для остальных платиновых металлов, объясняется тем, что они встречаются в трехвалентном состоянии и легко образуют различные устойчивые растворимые комплексы. Попытки найти для палладия реагенты, которые были бы лучше уже известных, не имели успеха. В тех случаях, когда проводят сравнительную оценку методов, требования, предъявляемые к реагенту, либо слишком незначительны и неприемлемы, либо преувеличены. Так или иначе, для палладия известно много хороших осадителей, к которым относятся оксими. В табл. 6 приведены реагенты на палладий и соответствующие ссылки. Те реагенты, для которых приведены методики, отмечены звездочкой. Однако это не означает, что отмеченные реагенты в чем-то превосходят остальные; они адекватны им и рекомендованы для обычных случаев. В табл. 7 приведены оксими, эмпирические формулы их соединений с палладием, выпадающих в осадок, кислотность среды, в которой ведут осаждение, и некоторые данные о том, какие металлы мешают определению.

Таблица 6
РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ

- * 1. Диметилглиоксим [314, 330]
- * 2. Салицилальдоксим [158, 321]
- * 3. Ниоксим [332, 333]
- 4. Бензоилметилглиоксим [321, 334]
- 5. β -Фурфуральдоксим [335—337]
- 6. α -Фурилдиоксим [338, 339]
- 7. α -Бензоиноксим [331]
- 8. Оксалилдиамидоксим [340]
- 9. 2-Тиофен-транс-альдоксим [341]
- 10. 1,10-Фенантролин [95, 342, 343]
- 11. α -Нитрозо- β -нафтол [95, 344, 345]
- 12. 2-Окси-1-нафтальдегид [348]
- 13. 1,2,3-Бензотриазол [349—351]

14. 2-(*o*-Оксифенил) бензоксазол [352]
15. N-Фенил-N-фенилазогидроксиламин [353]
16. 6-Нитрохинолин [345, 355]
17. 5-Метил-8-оксихинолин [356]
18. Хинальдиновая кислота [357]
19. 2,3-Пиридиндикарбоновая кислота (хинолиновая) [358]
20. β -Аминопиколиновая кислота [359]
21. Пиразолиновая кислота [357]
22. Пиазоленол [360]
23. 1,3-Диметил-4-амино-5-оксиминоаллоксан [361]
24. α , β -бис-(Оксимино) ацетоацет-*o*-толуидид [362]
25. 3-Окси-1-(*n*-толил)-3-фенилтриазин [363]
26. *n*-Аминосалициловая кислота [365]
27. *n*-Аминоацетофеноны [366, 367]
28. Фталаниловая кислота
- 1-Нафтилфталаниловая кислота
- n*-Толилфталаниловая кислота [368]
29. Пиридин, анилин, хинолин [369]
30. Дитиоцианаты и амины [370]
31. Пиридин + бихромат калия [371]
32. *o*-Карбоксизонитрозоацетанилид [372]
33. α , β -Диоксимидоацетоацетанилид [373]
34. α , β -Диоксиминоацетоацет-*o*-хлоранилид [374]
35. Гидразид *m*-нитробензойной кислоты [375]
36. Диэтилендиамины
- Тетраиодомеркурат (II) [376]
37. 2-Меркаптобензотиазол [377]
- 2-Меркаптобензимидазол
38. бис-(Алилтиокарбамид) гидразин [378, 379]
39. *n*-Этилсульфанилбензальдегидтиосемикарбазон [380]
40. Тиофенол, тиобарбитуровая кислота, фенилтиогидантиновая кислота [296]
41. Диэтидитиофосфорная кислота [381]
42. Иодид [382]
43. Сероводород и тиоформамид [383]
44. Сульфид натрия [281, 282]
45. Цианид [384]
46. Гидрокарбонат натрия (гидролитический) [192]
47. Гидразин [385–389]
48. Ацетилен [390]
49. Этилен [391]
50. Муравьиная кислота [392]



Несомненно, наиболее важной группой осадителей для палладия являются оксими. Применение диметилглиоксими для количественного определения было предложено впервые Дюпарком

Таблица 7.

ОСЛАЖДЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ОКСИМИМИ

Оксим	Состав осадка	pH среды перед осаждением	Мешающие элементы
Диметилглиоксим	(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂ Pd	0,2	Au, Pt
Салицилальдоксим	(C ₇ H ₆ O ₂) ₂ Pd	0,5 M HCl	?
Бензоилметилглиоксим	(C ₁₀ H ₉ N ₂ O ₃) ₂ Pd	0,2 M HCl	?
2-Тиофен-транс-альдоксим	(C ₅ H ₅ NOS) ₂ Cl ₂ Pd		Ag, Pt, Os, Ru, Sn, Ce
α -Бензоиноксим	?	Слабокислая	?
β -Фурфуральдоксим	Pd(C ₅ H ₅ NO ₂) ₂ Cl ₂ Pd	0,5 M HCl	Au, Pt
α -Фурилдиоксим	Pd(C ₁₀ H ₇ N ₂ O ₄) ₂ Pd	0,2–5	Au, Os
Диоксим 1,2-циклогександиона (ниоксим)	Pd(C ₆ H ₉ N ₂ O ₂) ₂ Pd	0,7–5	Au, Pt
Оксалилдиамидоксим	C ₂ H ₅ N ₄ O ₂ Pd · 2H ₂ O при 115° становится безводным	4–6, содержащая NH ₄ OH NH ₄ Cl	Au, Ni, Pt (при соотношении Pd к металлу ниже 2)

[314], Вундером и Тюрингером [315], которые нашли, что реагент количественно осаждает палладий в кислой среде и никель в щелочной. Осаждение ведут без нагревания; реагент растворяют в разбавленной соляной кислоте. Комплекс палладия прокаливают до металла. В одном из методов [316] диметилглиоксим применяют для осаждения золота и палладия, причем для выделения золота раствор нагревают в присутствии избытка реагента. Гутбир и Феллинер [317] применяли диметилглиоксим для отделения палладия от олова. Дэйвис [318] отделял палладий от платины без загрязнения последней. Гольбрайх [319] применял диметилглиоксим для определения малых количеств палладия в присутствии избытка никеля. Чигнер [320] отделял от палладия золото, серебро и неблагородные металлы при помощи нитрита натрия, а затем из этого раствора выделял диметилглиоксимат палладия в виде весовой формы. Хольцер [321] не рекомендовал прямое взвешивание, так как при полном удалении избытка реагента происходила потеря осадка. Поскольку при большом избытке реагента наблюдаются ошибки определения, следует регулировать количество реагента таким образом, чтобы стало возможным прямое взвешивание; по этой причине металлы в виде весовой формы применяют редко.

Оптимальная кислотность при осаждении комплекса палладия с диметилглиоксимом является предметом дискуссии.

Пешкова и Шленская [322] считают 2 M раствор кислоты оптимальным. По мнению Морачевского и др. [323], концентрация выше 1,5 M по азотной, соляной или хлорной кислоте снижает полноту осаждения; такое же влияние оказывает 2 н. серная кислота. Лотт и др. [324] предложили вести осаждение почти из нейтральной среды. По их мнению, при pH 5,5 происходит селективное выделение палладия, причем помехи со стороны присутствующих катионов устраняют добавлением EDTA. В этих условиях палладий можно осадить в присутствии иона аммония, который в щелочной среде мешает определению.

Влияние концентрированной соляной кислоты на осаждение комплекса палладия с диметилглиоксом обсуждалось Шарпом и Уэйфилдом [325]; ими также были идентифицированы некоторые продукты. Хотя единое мнение об оптимальной кислотности для гравиметрического определения отсутствует, автору книги удалось достичь достаточной избирательности и количественного выделения палладия в 0,2 M растворе соляной кислоты.

По данным Шампа, Фоконье и Дювала [326], комплекс можно нагревать в температурном интервале 45—171°, а по данным Тасиро [327] — в пределах 100—200°. Эффективность этого гравиметрического метода определения палладия и отделения его от остальных платиновых металлов обсуждалась Эрсом и Бергом [328]. Эти авторы нашли, что потери при растворении комплекса незначительны; они становятся заметными при определении малых количеств палладия. Отделение от платины, родия и иридия наиболее успешно, когда содержание палладия намного превышает содержание примесей.

Гордон и сотр. [329] разработали гомогенный метод осаждения диметилглиоксамина палладия. К 3%-ной соляной кислоте добавляли избыток диацетила и хлорида гидроксиаламмония. Метод пригоден для определения не более 25 мг палладия; продолжительность осаждения составляет около 16 час. Хотя в этом методе фильтрование протекает легче, он не имеет преимуществ по сравнению с общепринятым методом.

По данным автора книги, степень загрязнения осадка палладия вследствие соосаждения частично зависит от характера предварительной обработки платиновых металлов. Растворение в горячей серной кислоте способствует соосаждению комплекса платины с диметилглиоксом [115]. При осаждении палладия из кипящего солянокислого раствора, содержащего платину, она соосаждается с палладием в виде голубовато-бронзовых анизотропных кристаллов диметилглиоксамина платины. Присутствие платины обнаруживают по зеленому оттенку желтого палладия — это при выделении палладия диметилглиоксом из фильтра-

та, полученного после удаления золота с помощью гидрохинона [142]. Для осаждения палладия в этой среде необходимо создать определенную концентрацию (см. методику 34).

Растворение загрязненного диметилглиоксамина — непростая задача. Обычный прием растворения в царской водке и переосаждения для этого непригоден. Гилкрист [192] показал, что при этом наблюдаются значительные потери, а палладий можно обнаружить в фильтрате после выпаривания его с серной кислотой. При нагревании большого количества палладия с серной кислотой до выделения ее паров может образоваться окисел палладия, который не растворяется даже в царской водке. С другой стороны, при прокаливании часто наблюдаются потери, связанные с улетучиванием либо комплексного соединения металла с диметилглиоксом, либо продукта его разложения. Часто целесообразно переосаждать осадок палладия с диметилглиоксом; если это нежелательно, можно провести предварительную обработку и таким образом избежать большого загрязнения осадка.

В отношении потерь при растворении мнение автора книги совпадает с мнением Эрса [328]. Для граммовых количеств палладия такие потери не имеют значения, даже если палладий можно обнаружить в фильтрате. При малых количествах металла возникают трудности, связанные с собиранием мелко измельченного осадка. В этом случае требуется относительное сокращение объема раствора. Диметилглиоксим практически полностью связывает палладий в комплекс, что подтверждается его использованием для определения субмикрочастичных металлов методом экстракции.

Прокаливание комплекса с диметилглиоксом обычно не применяют при гравиметрическом определении палладия, однако некоторые авторы, в том числе и автор книги, пользуются этим методом. Чтобы избежать улетучивания, осадок можно вначале нагреть на горелке Бунзена. Это позволяет контролировать степень нагрева лучше, чем в муфеле. Автор книги успешно применял приемы работы, описанные в методике 94; он завертывал осадок с фильтром в другой влажный фильтр и прокаливал его на горелке Мекера без предварительного медленного высушивания. Возможно, при этом комплекс разлагается еще до начала его улетучивания. При использовании такого сложного приема прокаливания метод дает достаточно большую точность.

Аналитикам, недостаточно опытным в области анализа платиновых металлов, выбрать среди оксимов наиболее подходящий реагент очень трудно. Сложность предъявляемых к реагенту требований, отсутствие почти во всех случаях данных о растворимости и помехах делают задачу почти невыполнимой. По мнению

автора книги, эти методы мало отличаются друг от друга. В большинстве случаев нужно отдать предпочтение диметилглиоксиму, так как он дешев, доступен, достаточно чувствителен, селективен и образует осадок, с которым удобно манипулировать.

Что касается его растворимости в воде, то при отмывании палладиевого комплекса от избытка диметилглиоксимиа встречаются небольшие осложнения. Если растворимость комплекса в воде влияет на результаты, автор применял натриевую соль, которая почти не применяется при осаждении палладия.

Как указывалось выше, платина в некоторых условиях мешает определению палладия диметилглиоксимом. При обычном приготовлении раствора путем растворения металла в царской водке и переведении его в хлорид индиго-синий или бронзовый комплекс платины почти никогда не осаждается. Соли осмия, рутения и иридия, растворенные в разбавленной соляной или серной кислоте, не дают осадка даже при контакте со спиртовым раствором диметилглиоксимиа в течение нескольких дней; помехи, вызываемые этими металлами, могут возникнуть только за счет адсорбции или окклюзии.

Железо(III), особенно в азотнокислой или хлорнокислой среде, снижает полноту осаждения, причем тем больше, чем ниже кислотность раствора.

Методика 94

К 0,25 M солянокислому или азотнокислому раствору, содержащему 5—25 мг палладия, приливают избыток водного раствора диметилглиоксимиа (около 8 мг осадителя на 1 мг палладия). Общий объем раствора около 100 мл на 5 мл и 200 мл на 25 мг палладия. Раствор перемешивают и ставят на 15 мин на паровую баню; затем охлаждают 45 мин, в течение которых оранжево-желтый осадок выделяется и коагулирует. Отстоявшуюся жидкость фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель А2 объемом 3 мл. Затем на него переносят осадок с помощью стеклянной палочки соответствующего диаметра и удаляют следы осадка со стенок стакана водой и палочкой с резиновым наконечником. Осадок промывают примерно 200 мл воды, сушат при 110° и взвешивают.

Если требуется переосаждение, то тигель с осадком помещают в стакан на 200 мл, наливают в тигель 2 мл концентрированной серной кислоты и несколько капель азотной кислоты. Для окисления органических соединений стакан нагревают на паровой бане, добавляют 10 мл воды, нагревают, вынимают тигель щипцами с платиновыми наконечниками и хорошо промывают его водой, применяя отсасывание. Промывные воды добавляют к основному раствору. Раствор выпаривают до паров серной кислоты, добавляют несколько капель азотной кислоты, снова выпаривают до паров, добавляют несколько миллилитров воды и опять выпаривают до паров серной кислоты. Разбавляют водой, чтобы раствор был 0,25 M по кислоте, фильтруют и переосаждают.

Примечание. Осадок можно растворить и в том случае, если он отфильтрован через 7-сантиметровый бумажный фильтр. Если не нужна большая точность, осадок растворяют в царской водке, раствор разбавляют водой и переосаждают из него палладий. Разложение органических веществ серной и азотной кислотами способствует осаждению платины диметилглиоксимиом.

Если осадок палладия загрязнен платиной, то его прокаливают до металла и растворяют в царской водке. Продолжительное выпаривание с серной кислотой больших количеств палладия может привести к выделению его в виде красно-коричневого осадка. Поэтому выпаривать нужно осторожно, а если осадок выпадает, то его можно растворить в небольшом количестве воды при кипячении.

Прокаливание

В литературе приведено немного сведений относительно потерь металла при прокаливании диметилглиоксимиата палладия. Предложен ряд приемов для предотвращения потерь, и в частности завертывание фильтра с осадком перед прокаливанием в другой фильтр.

Рекомендуют два приема:

1. Плотно завернутый в фильтровальную бумагу осадок помещают в фарфоровый тигель соответствующего размера. Озоляют с помощью микрогорелки или на небольшом пламени так, чтобы дым был чуть заметен. Одновременно происходит медленное подсушивание. Если же подсушить осадок заранее, то он при озолении может вспыхнуть, что неизбежно приводит к потере металла, даже если осадок был завернут в фильтр. После полного озоляния осадка его прокаливают на сильном пламени.

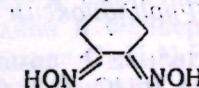
2. Влажный осадок вместе с фильтром помещают в фарфоровый тигель, который ставят в другой тигель, и нагревают на полном пламени горелки Мекера. Нагревание продолжают до полного озоления. Если операция проведена тщательно, углерод в осадке не остается.

Салицилальдоксим

Хольцер [321] применял комплекс палладия с салицилальдоксимом в виде весовой формы еще до того, как для этой же цели был предложен диметилглиоксим. Комплекс выделялся количественно из растворов менее 0,3 M по соляной или 1,0 н. по серной кислоте. Описано количественное отделение палладия от платины, иридия, рутения, золота, никеля, железа(III) и свинца [331].

Фрейзер с сотр. [158] применял салицилальдоксим для определения палладия в присутствии больших количеств свинца. Эта методика позволяет определять палладий в свинцовых корольках. Осаджение проводят так, как описано выше (методика 41).

Ниоксим



Ниоксим растворяется в воде и образует с палладием соединение желтого цвета, которое менее растворимо в воде, чем соответствующее соединение с диметилглиоксимиом. Минимальный избыток реагента равен 30%; интервал концентраций палладия

составляет 5—30 мг. Избирательность реагента такая же, как у диметилглиоксими (мешает золото и при определенных условиях платина).

Методика 95 [332]

Объем раствора, содержащего палладий, доводят до 200 мл, подкисляют соляной кислотой до pH 1 и нагревают до 60°. Приливают по каплям 30%-ный избыток 0,8%-ного водного раствора ионоксими (0,43 мл на 1 мг палладия) и выдерживают 30 мин при 60°, изредка перемешивая. Фильтруют через фильтрующий тигель А2, промывают горячей водой, сушат в течение 1 час при 110° и взвешивают.

Бензоилметилглиоксим

Гануш, Йилек, Лукач [334] и позже Хольцер [321] впервые применили бензоилметилглиоксим в качестве гравиметрического реагента для палладия. Первые авторы осаждали палладий 40%-ным избытком реагента из кипящего солянокислого раствора, затем оставляли раствор на 12 час. Осадок сушили при 105° и взвешивали.

Помехи, вызываемые платиной, иридием, родием, осмием и золотом, устранили, добавляя к раствору вначале соляную кислоту, а затем уже реагент. Однако мешающее влияние золота, по-видимому, нельзя устранить.

β-Фурфуральдоксим

Хейс и Чандли [335] выделяли β-фурфуральдоксимом палладий при комнатной температуре в виде желтого комплекса. Реагент хорошо растворялся в воде и легко вымывался из осадка. Последний сушили при 110°. Золото мешало определению; а платиновые металлы, железо, кобальт и никель не мешали. Определение можно вести в присутствии нитратов и сульфатов. Пшеницын и Некрасова [336] применяли β-фурфуральдоксим для определения больших количеств палладия в присутствии меди и никеля. Пино-Перес и др. [337] предложили гомогенное осаждение этим реагентом с применением в качестве исходных соединений фурфураля и гидроксиамина.

α-Фурилдиоксим

Рид и Бенкс [338] выделили с помощью α-фурилдиоксими палладий в виде комплекса $Pd(C_{10}H_7N_2O_4)_2$, который использовали в качестве весовой формы. Селективность у этого реагента такая же, как и у других оксими. В кислой среде никель, медь, иридий, рутений и платина определению не мешают, а золото и осмий мешают. По данным Ямасаки и др. [339], анти-форма ре-

агента образует комплекс, в котором на 1 г·атом палладия приходится два моля реагента, в то время как с амфи-формой образуется комплекс, где на 1 г·атом приходится лишь один моль реагента. Возможно, комплекс пригоден для колориметрических определений.

α-Бензоиноксим

α-Бензоиноксим применяют для осаждения палладия из слабокислых растворов [331], особенно при микроопределениях.

Оксалилшамидоксим

Реагент предложен [340] для выделения палладия из растворов аммиака или хлорида аммония. Осадок представляет собой желтые иглы состава $Pd(C_2H_5N_4O_2)_2 \cdot 2H_2O$. Ему дают отстояться в течение ночи и фильтруют через тигель Гуча, затем промывают холодным аммиачным раствором, сушат при 100—115° и взвешивают в виде безводной формы. В интервале pH 4—6 с помощью этого реагента можно отделить палладий от никеля и платины. Преимущество метода состоит в том, что осадок выделяется в виде кристаллов.

2-Тиофен-транс-альдоксим

Тандон и Бхаттачария [341] выделяли с помощью этого реагента светло-желтый осадок, который может служить весовой формой. Количественное осаждение возможно в широком интервале от довольно кислой среды до раствора с pH 6. Выше этого значения pH осаждение неколичественное. Комплекс устойчив по отношению к концентрированной соляной кислоте. Определению мешают серебро, золото, рутений(III), осмий(IV), платина(II), церий(IV) и олово(II). Умеренные количества платины в отсутствие оксалата аммония не мешают.

Другие органические реагенты

В течение последних тридцати лет для осаждения палладия, кроме оксими, предложены различные органические реагенты. Райан [342], а также Райан и Фейнер [343] применяли 1,10-фenantролин. Комплекс состава $C_{12}H_8N_2PdCl_2$ количественно осаждали из 1—20%-ного солянокислого раствора, отмывали и определяли его в виде весовой формы либо взвешивали после про-каливания до металла.

Родий не мешает определению, но в присутствии платины и иридия результаты по палладию несколько завышены. Эти два

металла тоже образуют комплексы с реагентом, которые осаждаются совместно с палладием; при содержании платины и иридия в количествах порядка нескольких миллиграммов и более ошибки довольно ощутимы. Поэтому перед переосаждением рекомендуют обрабатывать прокаленный осадок царской водкой. Дюваль [95] относит 1,10-фенантролин к хорошим реагентам. Кривая термического разложения образующегося соединения показывает, что комплекс устойчив при высокой температуре (389°). Интересно отметить, что состав осадка изменяется в зависимости от того, с каким анионом был связан палладий перед осаждением.

Применение α -нитрозо- β -нафтоля для количественного осаждения было предложено впервые Шмидтом [344]. Осаждение ведут из слабокислого раствора, и хотя состав осадка известен, его рекомендуют прокаливать до металла. С помощью этого реагента можно отделить палладий от родия и платины. Вундер и Тюрингер [345] использовали реагент для отделения палладия от меди и железа. Для этого раствор, содержащий не более 50 мг палладия, подкисляли соляной и уксусной кислотами и выделяли осадок из горячего раствора. Дюваль [95] показал, что комплекс палладия с α -нитрозо- β -нафтоловом устойчив до 245° , и рекомендовал этот реагент для определения палладия.

В вопросе о применении α -нитро- β -нафтоля для определения палладия существует некоторая неясность [346]. Майр и Продингер [347] сообщали, что α -нитропроизводное загрязнено α -нитрозосоединением. Несмотря на это, α -нитрометодика продолжает обсуждаться в литературе.

Для осаждения палладия применяют также и другие производные нафтоля. Песис [348] предложил 2-окси-1-нафтильбензид для осаждения палладия при pH 2,5–3 в присутствии меди, кобальта, никеля и свинца.

Вильсон с сотр. [349, 350], действуя 1, 2, 3-бензотриазолом в среде ацетатного буфера, получили белый осадок $Pd(C_6H_5N_3)_2Cl_2$, который можно осторожно высушить при 110 – 150° . Для устранения влияния примесей применяют EDTA. Золото и платина(II) мешают определению. Авторы предлагают метод, позволяющий определять палладий только в присутствии следов других платиновых металлов. Ломакина и Тарасевич [351] осаждали 1, 2, 3-бензотриазолом из сильнокислой среды осадок состава $2C_6H_4N_3PdCl_2$. Эти же авторы предложили также методику выделения палладия из кислой среды 5-бром-1, 2, 3-бензотриазолом. Предполагают, что неблагородные металлы, платина, родий, иридий и золото не мешают.

Вильсон и Байе [352] с помощью 2(2-оксифенил)бензоксазола выделили из водно-этанольного раствора при комнатной

температуре желтый комплекс состава $Pd(C_{13}H_8NO_2)_2$. Осадок промывали этанолом, сушили при 110° и использовали в виде весовой формы. Железо(III), медь, никель, нитрат, сульфат и платиновые металлы не мешали, за исключением, по-видимому, золота.

Согани и Бхаттачария [353] считают *N*-фенил-*N*-фенилазогидроксиламин лучшим реагентом для гравиметрического определения палладия. Желто-коричневое соединение $(C_{12}H_{10}N_3O)_2Pd$ осаждалось в интервале pH 1,6–8 и имело хорошие физические характеристики; оно может использоваться в качестве весовой формы и имеет удобный фактор пересчета. При длительном кипячении избыток реагента можно уменьшить, что является преимуществом метода. Этот реагент нового типа легко синтезируется, что позволит с успехом применять его вообще для определения катионов. Однако приведенные данные и методика не дают основания предпочесть его диметилглиоксиму и другим органическим осадителям. Для разделения палладия и платины необходимо выпаривать раствор, содержащий оба металла, до паров серной кислоты, что осложняет метод. Для устранения помех со стороны меди, которая обычно сопутствует платиновым металлам и затрудняет их определение, в данном случае предложено подкислять раствор до pH 2–2,5 для увеличения селективного осаждения палладия, что по сравнению с диметилглиоксимом ограничивает возможности метода.

В качестве осадителей для палладия применяют различные производные хинолина. Огберн и Рисмейер [354] осаждали палладий 6-нитрохинолином и определяли его в виде соединения с этим реагентом, хотя в описанной методике предложено прокаливание осадка до металла. Авторы предполагали, что соединение имеет состав $Pd(C_9H_6N_2O_2)_2$, однако Райан [355] опроверг это мнение, показав, что продукт реакции отвечает формуле $Pd(C_9H_6N_2O_2)_2Cl_2$. Степень влияния других платиновых металлов на точность определения не установлена.

5-Метил-8-оксихинолин применял Са [356]. Он выделил из горячего раствора, содержащего избыток ацетата, оранжевое соединение $Pd(C_{10}H_8NO)_2 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, которое промывал и сушил при 105° . В приведенной методике автор описал также синтез реагента.

Хинальдиновая кислота [357] при pH 3–7 осаждает палладий из горячего раствора, содержащего хлорид аммония и винную кислоту. Комплекс состава $Pd(C_{10}H_6NO_2)_2$ устойчив вплоть до 353° и пригоден для определения в виде весовой формы. Медь и золото мешают.

При pH 3 различные замещенные хинолины применяют в качестве осадителей для палладия [355]. Результаты, приведенные для четырнадцати производных, показывают, что положение заместителя в хинолиновом ядре и введение нитрогруппы

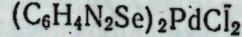
не оказывают большого влияния на способность реагента образовывать комплекс с $[PdCl_4]^{2-}$. Замещенные хинолины реагируют с палладием(II) с образованием незаряженных частиц Q_2Cl_2Pd , а не ионных комплексов, таких, как $[QH]^+ [PtCl_6]^{2-}$, где Q — производное хинолина.

Часто для осаждения палладия применяют *производные пиридина*. Так, 2, 3-пиридиндикарбоновая (хинолиновая) кислота [358] применяется для осаждения из солянокислой или азотнокислой среды при кислотности от 0,25 M до pH 2,1. Комплексы состава $Pd(C_7H_4NO_4)_2$ сушат при 110° и взвешивают или после промывания растворяют в определенном избытке стандартного раствора цианида калия и титруют нитратом серебра в присутствии аммиака и иодида калия. Влияние меди устраниют, добавляя во время осаждения EDTA. Платиновые металлы не мешают определению, а влияние золота не описано.

Маджумдар и Бэг [359] применяли *β-аминопиколовую кислоту* (2-карбокси-3-аминопиридин) для осаждения палладия из солянокислого раствора при pH выше 3 и выделили соединение $Pd(C_6H_5N_2O_2)_2$. Осадок отмывали водой и сушили при 110°. Мешающее влияние меди устранили добавлением EDTA. Для пиколововой кислоты и ее производных, так же как для хинолиновой кислоты, пригоден описанный выше титриметрический метод. Следует ожидать, что золото будет мешать в обоих методах.

α-Пиколовая кислота [357] является хорошим реагентом для палладия. Весовая форма состава $Pd(C_6H_4NO_2)_2$ осаждается в интервале pH 3—7. Комплекс устойчив до 380° и, хотя он несколько растворим в горячей воде, в холодной воде он совсем не растворяется. Медь, свинец, кальций и стронций маскируют EDTA, железо(III), хром(III) и т. д. — винной кислотой. Перед добавлением маскирующих реагентов раствор нейтрализуют водным аммиаком и прибавляют буфер ацетат натрия — уксусная кислота и только после этого осадитель.

Циглер и Глемзер [360] для осаждения палладия из слабокислого кипящего раствора в виде весовой формы



применили *пиазоселенол*, растворенный в метаноле. Осадок промывали водой и метанолом и сушили при 110°.

1,3-Диметил-4-амино-5-оксиминоаллоксан [361] осаждает красный палладиевый хлорокомплекс при pH 1—3. Весовая форма хорошо фильтруется; ее сушат при 100—110°. Платина, осмий, иридий, золото, никель, кобальт и медь мешают определению.

С α, β-бис-(оксимино)ацетоацет-ο-толуидидом палладий образует желтый комплекс в интервале pH 0,1—10 [362]; при этом платиновые металлы, по-видимому, сильно мешают.

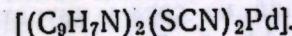
3-Окси-1-(п-толил)-3-фенилтриазин [363] применяют для осаждения 10—20 мг палладия при pH 2,0—3,0. Осадок загрязняется реагентом, и для очистки его нагревают 1 час на водяной бане, после чего его можно использовать в качестве весовой формы.

Присоединением различных групп к анилину получен целый ряд реагентов для количественного осаждения палладия. *n-тиоцианатанилин* [364] образует комплекс состава $(R-NH_2)_2Cl_2Pd$ при pH раствора выше 0,25. Комплекс устойчив, и его можно сушить при 130—140°. Он нерастворим в органических растворителях, а также в основных и кислых растворах, имеющих pH больше, чем указано выше. Медь и платина, по-видимому, не мешают.

Датта [365] в интервале pH 3,7—4,2 применял в качестве осадителя *n-аминосалициловую кислоту*. При этом медь и никель не мешают; отделение от платины, золота, урана и т. д. проводят при температуре ниже 45°. Шонтал [366] выделил *n-аминоацетофеноном* из водного раствора желтое соединение состава $(NH_2C_6H_4COCH_3)_2PdCl_2$. Его сушат при 80°, после чего используют в виде весовой формы или прокаливают до металла. В присутствии золота и платины получаются отрицательные ошибки. Метод успешно применяли для анализа различных сплавов. Де Говре [367] применил ряд оригинальных методов для определения палладия в ювелирных сплавах, причем осадок сушил при 120—140°, после чего прокаливал его до металла.

Датта [368] изучал *производные ароматических аминокислот*. С *фталаниловой*, *n-толилфталаниловой* и *1-нафтилфталаниловой* кислотами палладий образует желтые или оранжевые осадки, пригодные в качестве весовой формы. Осаждение проводили в области pH 2—4,5. Медь и никель не мешают, но железо(III) перед осаждением следует удалить.

Для осаждения палладия применяют *пиридин*, *анилин* и *хинолин* [369] в присутствии иодида калия. Все три комплекса можно использовать в виде весовых форм для количеств палладия порядка 10—200 мг. Родий и иридий не мешают. Дитиоцианатодинаминовый комплекс палладия [370] дает устойчивую весовую форму $[(C_5H_5N)_2(SCN)_2Pd]$, а хинолин —



Полученные соединения сушат в вакууме.

Пиридин и бихромат калия осаждают палладий в виде $[(C_5H_5N)_4Pd][Cr_2O_7]$. Иридий, родий, золото и никель определению не мешают [371].

o-Карбоксизонитроацетанилид [372] осаждает при pH 2—3 объемистый оранжево-желтый осадок состава $[(C_9H_7N_2O_4)_2Pd]$, который может служить весовой формой.

Дейв и Талати [373] применяли в качестве гравиметрического реагента α , β -диоксимидоацетоацетанилайд. Ими выделен комплекс состава $[(C_{10}H_{10}N_3O_3)_2Pd]$. При pH 0,4—10,1 авторы количественно выделяли палладий α , β -диоксиминоацетоацет-*o*-хлоранилайдом [374] в виде желтого осадка состава $(C_{10}H_9ClN_3O_3)_2Pd$. Железо, медь и никель не мешают определению; нитраты мешают.

Гидразид m-нитрозобензойной кислоты количественно выделяет желтый палладиевый комплекс из азотникислых, соляно-кислых и сернокислых растворов [375]. Осадок прокаливают. Из большинства сопутствующих палладию металлов мешает только золото. В предложенную методику включен также метод отделения палладия.

Палладий также можно выделить в виде *тетрациодомеркурата(II)диэтилендиаминпалладия(II)* $[Pd(en)_2][HgI_4]$. Осадок хорошо фильтруется; его сушат при 115°. Многие примеси мешают определению, и ввиду сложности подготовки к осаждению метод в присутствии сопутствующих металлов непригоден для практических целей.

Меркаптаны

Меркаптаны осаждают большинство катионов металлов. Для определения палладия предложено только несколько соединений, но можно ожидать, что многие другие также пригодны для определения. К сожалению, эти реагенты не имеют преимуществ по сравнению с применяемыми в настоящее время осадителями.

Маджумдар и Чакрабарти [377] применяли 2-меркаптобензотиазол и 2-меркаптобензимидазол. Условия осаждения и мешающие элементы для обоих реагентов одинаковы. Осадки имеют состав $(C_7H_4NS_2)_2Pd$ и $(C_7H_5N_2S)_2Pd$. Обе весовые формы сушат при 110°. Осаждение ведут в присутствии EDTA и винной или лимонной кислоты. Наличие примесей серебра, свинца и ртути проверяют иодидом калия; золота — тиосульфатированием. Платина мешает определению.

Этанольный раствор *бис-(аллилтиокарбамид)гидразина* [378, 379] осаждает палладий из среды цитратного буферного раствора при pH 3,1—4,5 в виде красного осадка состава $(C_8H_{12}N_4S_2)_2Pd$. Комплекс промывают горячей водой и ацетоном и сушат при 105°. По-видимому, остальные платиновые металлы, а также никель и цинк не мешают. Медь, ртуть и серебро мешают определению.

n-Этилсульфонилбензальдегидтиосемикарбазон [380] осаждает из горячего раствора (0,4 M по соляной кислоте) оранжево-желтый осадок состава $(C_{10}H_{12}N_3O_2S_2)_2Pd$. После высушки

вания при 110—120° комплекс используют в качестве весовой формы.

Керрах и др. [296] успешно осаждали палладий из кислых растворов, используя различные органические сульфиды, к которым относятся тиофенол, *тиобарбитуровая кислота* и *фенилтиогидантоновая кислота*. Несмотря на то что сопутствующие неблагородные металлы, например медь, никель, железо, плохо осаждаются этими органическими реагентами, они применяются гораздо реже оксимов. Полученные комплексы необходимо почти всегда прокаливать до металла, так как их трудно отмыть. В большинстве случаев золото и платиновые металлы мешают определению.

Диэтилдитиофосфорная кислота — очень интересный реагент для палладия. Бусев и Иванютин [381], добавляя к палладиевому раствору реагент в виде никелевой соли, получили желто-оранжевый мелкокристаллический осадок $[(C_2H_5O)_2PS_2]_2Pd$, который предложили применять как весовую форму. Для этого осадок фильтровали через фарфоровый микротигель, промывали водой и сушали при 105°. Влияние платины устранили, добавляя бисульфат натрия при pH 5. Железо, медь и свинец маскировали EDTA и тартратами при pH 9, создаваемом добавлением аммиака. Приведенные данные указывают на невысокую точность. Метод требует дальнейшего изучения.

Неорганические осадители

Иодид

Осаждение палладия в виде иодида возможно только в чистых растворах. Тот факт, что большинство иодидов нерастворимо и что осадок растворяется в избытке иодида, ограничивает применение этого метода. С другой стороны, осадок имеет хорошие физические характеристики и при определенных условиях можно получить высокую точность и воспроизводимость. Скотт [304] и Бэгби [234] показали, что при осаждении следует избегать избытка иодида калия и кипячения раствора. Не так давно [382] этот метод вновь исследовали и установили, что в водной среде примерно до 0,8 н. по кислоте осторожное кипячение во время осаждения вполне допустимо. Применение даже десятикратного избытка иодида калия не приводит к потере палладия. Дюваль считает, что в интервале температур 84—365° иодид палладия можно нагревать без разложения.

Методика 96 [382]

К 150 мл раствора, содержащего 25 мг или менее палладия, добавляют вначале 3 мл концентрированной азотной кислоты, а затем постепенно избыток 1%-ного раствора иодида калия и осторожно кипятят в течение 20 мин.

Осадок фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель, хорошо промывают водой, сушат при 110° и взвешивают в виде PdI_2 .

Иногда поступают иначе. Промытый осадок осторожно прокаливают, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в двуокиси углерода и взвешивают в виде металла. Прокаливание осадка требует меньше внимания, чем прокаливание диметилглиоксамина палладия. Ни один из методов определения палладия не обладает такой точностью, как этот, и поэтому он является лучшим для определения титра стандартных растворов палладия.

Сероводород

Несмотря на то что сероводород количественно выделяет палладий, с ним не очень приятно работать. Осадок не образует весовой формы, а прокаливание до окисла или металла затруднительно. Гаглиарди и Пич [383] рекомендуют в качестве осадителя тиоформамид в горячих растворах и указывают, что сульфид легко фильтруется и промывается.

Метод осаждения весовой формы $\text{PdS}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ описан Таймни и Салария [281]. Раствор нейтрализуют аммиаком, добавляют избыток сульфида аммония или натрия и большой избыток уксусной кислоты и ацетата аммония, кипятят, фильтруют, хорошо промывают водой, этианолом, затем эфиром и, наконец, сушат в вакуум-эксикаторе. Авторы считают, что при определении 5—67 мг палладия точность составляет 0,2%. Автор настоящей книги нашел, что для 25 мг образцов палладия ошибка колеблется в пределах от +1 до +7% [282].

Цианиды

Розе [384] применял цианид для выделения палладия в виде белого осадка цианида. Согласно Дювалю [95], белый осадок неустойчив и безводный цианид невозможно взвесить. Метод не имеет преимуществ и не рекомендуется.

Гидрокарбонат натрия (гидролитический метод)

Осаждение в виде гидроокиси нашло широкое применение. В более старых методах не удавалось выделить чистый осадок. Хороший метод количественного осаждения гидроокиси палладия (IV) предложен Гилкристом [192], который окислял палладий броматом калия, затем нейтрализовал раствор до $\text{pH} 6$ и, наконец, до $\text{pH} 8$. Это осаждение является составной частью метода отделения родия, иридия и палладия от платины и главной областью его применения. Осадок не представляет собой весовой формы, и, хотя гидроокись легко восстанавливается до металла прокаливанием в двуокиси углерода или в водороде, этот метод не следует рекомендовать, поскольку для палладия существует масса других осадителей. Описание гидролитического осаждения включено в методики 30, 81, 88 и др.

Восстановители

В качестве реагентов, восстанавливающих палладий до металла, наиболее часто применяют гидразин, ацетилен и этилен. Эти восстановители широко применялись для осаждения до того, как был предложен диметилглиоксим, и некоторые аналитики до сих пор предпочитают ими пользоваться. В начале двадцатого века Янаш и Битгес [385] предложили применять сульфат гидразиния (или хлорид гидразиния) в горячих подкисленных растворах и прокаливать смесь металла и его окислов на воздухе, а затем в водороде. Обсуждалось также применение солей гидразиния для отделения палладия от различных катионов. При осаждении из растворов, содержащих палладий и медь, осадок оказывался загрязненным медью вследствие катализитического действия осажденного палладия, образующего гидрид, который выделял водород в активной форме. Платина, золото, серебро, свинец и др. также мешают определению палладия. В последней работе Паала и Амбергера [386] установлено, что в кислой и щелочной среде гидразин выделяет металлический палладий, а не смесь его с окислами. Гутбир и Фалько [387] подтвердили эти данные. Не так давно Бурриель и Пино-Перес [388, 389] показали, что в кислой среде гидразин не полностью восстанавливает палладий, но в присутствии селена и теллура последний выделяется полностью.

Ацетилен [390] рекомендуют как основной заменитель сероводорода. Его применяют для осаждения палладия, а в присутствии меди, платины, иридия и родия используют для отделения вместо гидразина. Ацетилен в газообразном состоянии или в виде водного раствора можно применять как осадитель в кислой среде. Коричневый осадок не является чистым соединением, и при количественном определении его необходимо прокаливать до металла. Осмий этим реагентом отделить нельзя, но в присутствии палладия оба металла очень быстро выделяются количественно. Золото осаждается ацетиленом только в кислой среде.

Чтобы избежать загрязнения осадка при осаждении ацетиленом, Огберн и Брейстону [391] применяли этилен. В этом случае помехи со стороны сопутствующих металлов незначительны и осадок легко фильтруется. Его сушат при 105° и взвешивают. Дювали [95] показал, что это соединение устойчиво до 384° ; окисление начинается около 410° , а PdO образуется в интервале 788 — 830° . При выделении палладия этиленом из смеси шести платиновых металлов положительная ошибка составляет 0,75%.

Тредвелл и Голл [392] предложили методику осаждения палладия в виде металла муравьиной кислотой. Чтобы избежать растворения выделившегося металла, в раствор прибавляют

карбонат натрия. Осадок прокаливают на сильном пламени горелки; после этого восстановления не требуется.

Для определения палладия применяют много других восстановителей. Применение таких реагентов, как этанол в щелочной среде, окись углерода, цинк и т. д., представляет значительные трудности и дает мало преимуществ.

Сейчас уже очевидно, что существует некоторое перепроизводство осадителей для палладия. Наиболее широко применяют органические реагенты. Среди них лучшим для гравиметрических определений автор книги считает диметилглиоксим (или его натриевую соль), который пригоден как для исследовательских целей, так и для анализа. Людям, мало знакомым с областью анализа платиновых металлов, следует опасаться переоценки достоинств того или иного реагента.

Аналитическая химия растворов платиновых металлов необычайно сложна, поэтому исследователи должны беспристрастно приводить те данные, которые они получают.

ПЛАТИНА

Галогеноплатинаты

Эти методы основаны на незначительной растворимости гексахлоро- или гексабромоплатинатов аммония, калия, рубидия и таллия(I).

Осаждение платины в виде соли аммония применяется очень давно для ее отделения в технологии и анализе. Сопутствующие неблагородные металлы почти не мешают; из платиновых металлов в некоторой степени мешают иридий, родий и палладий. Серьезным недостатком метода является значительная растворимость аммониевой соли, хотя потери от растворимости можно уменьшить, добавив избыток раствора хлорида аммония или проводя осаждение в этанольной среде. Очевидно, некоторые из этих приемов могут способствовать соосаждению. Во всяком случае, в присутствии платиновых металлов нужно проводить пересаждение.

Шёллер [393], рекомендуя хлорид аммония как осадитель для платины, несколько видоизменил ход анализа, что позволило получить более чистый осадок. Он предположил, что наибольшее загрязнение происходит в последних стадиях образования осадка, и включил двухстадийное осаждение. Первую и наибольшую часть хлороплатината и хлороиридата отделяли и суспендировали в кипящей соляной кислоте, через которую пропускали ток хлора. Затем платину и иридий осаждали при помощи хлорида аммония из насыщенного хлором раствора и образовавшийся осадок прокаливали до металла. Фильтрат и промывные воды от первого осаждения вместе с фильтратом и

промывными водами от второго осаждения выпаривали в присутствии твердого хлората натрия и избытка хлорида аммония. Осадок прокаливали до металла и обрабатывали царской водкой, а остаток вместе с первой и основной частью металлов сплавляли со свинцом в графитовом тигле. Образующийся сплав обрабатывали азотной кислотой и т. д., чтобы отделить иридий. Небольшие количества платины, содержащиеся в остаточных фильтратах, осаждали цинком. Метод дает приемлемые результаты, если не требуется высокая точность, анализируются образцы большого веса и аналитик имеет достаточный опыт. Метод не рекомендуется для анализа образцов, содержащих миллиграммовые количества платиновых металлов.

Недостатком метода Шёллера считает соосаждение, которого можно избежать переосаждением осадка, не опасаясь потерь

Таблица 8
ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ ХЛОРИДОМ АММОНИЯ [394]

Номер опыта	Введено Pt, мг	Найдено Pt		Введено NH ₄ Cl, г	Промывной раствор
		мг	%		
1 ^a	5,00	4,81	96,3	8,5	
2	5,00	4,87	97,4	8,5	
3 ^b	5,00	4,92	98,5	8,5	
4	5,00	4,90	98,0	8,5	
Среднее значение		4,87	97,5		
Среднее отклонение		0,7%			
5	9,95	9,82	98,7	3,5	
6	9,95	9,84	98,9	3,8	
7	9,95	9,87	99,2	4,5	
8 ^b	9,95	9,57	96,2	3,8	
9 ^c	9,95	9,75	98,0	2,9	
Среднее значение		9,77	98,2		
Среднее отклонение		0,9			

^a Пробу выпаривали на паровой бане до начала осаждения хлорида аммония. Выпавшие кристаллы хлорида аммония растворяли сразу в небольшом количестве воды.

^b Пробу охлаждали до температуры ниже комнатной до начала выделения хлорида аммония, затем выдерживали при комнатной температуре до тех пор, пока он не растворится.

^c Платину осаждали из 41%-ного раствора этанола. Большая часть хлорида аммония выпадала в осадок и не растворялась при промывании этанолом, поэтому при прокаливании присутствовали значительные количества хлорида аммония.

^d Платину осаждали из 50%-ного раствора этанола. Прибавлено рассчитанное количество хлорида аммония для образования насыщенного раствора в 50%-ном этаноле. Хлорид аммония не осаждался.

платины, так как в соответствующих условиях она осаждается полностью. По мнению автора книги, Шёллер не приводит достаточно данных, что позволило бы оценить точность метода для образцов с большим или малым содержанием платины. Утверждение, что при определении платины окончательные результаты обычно совпадают с точностью до 0,001 г, не дает удовлетворительного ответа на вопрос о точности [393].

Эти критические замечания совсем не преследуют цели показать, что хлорид аммония, один из наиболее старых реагентов, утратил свое значение в промышленных и аналитических разделениях платиновых металлов. Автор хочет лишь подчеркнуть, что в настоящее время существуют лучшие методы отделения платины от неблагородных и других платиновых металлов.

Данные, полученные автором книги по методике 97, приведены в табл. 8. В таблице отражено влияние некоторых изменений хода анализа, описанного в этой методике.

Методика 97 [394]

Раствор хлорида платины, содержащий 2—10 мг платины в 25 мл раствора, нагревают на паровой бане примерно до 80° и прибавляют хлорид аммония до образования насыщенного раствора. Смесь оставляют в прохладном месте на ночь, затем фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42, промывают либо 20%-ным раствором хлорида аммония, либо 95%-ным раствором этанола. Сворачивают фильтр, помещают в фарфоровый тигель так, чтобы тройной слой фильтра находился сверху, и высушивают при 70°. Через 24 час температуру медленно повышают до 230° (температура разложения хлорида аммония). После выдерживания при этой температуре в течение нескольких часов тигель помещают в муфель при 200°, медленно повышают температуру и выдерживают при 800° в течение часа.

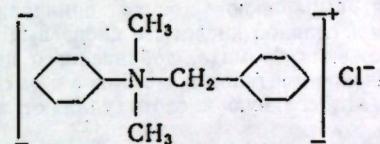
Анион гексагалогеноплатината образует осадки не только с аммонием, но и с калием, рубидием, таллием(I), тетраметилфосфонием [395], тетрафениларсонием [396] и диметилфенилбензиламмонием [397]. Образующиеся осадки широко используются для определения соответствующих катионов, кроме двух последних.

Бромид тетрафениларсона

Этот реагент применил Боде [396]. При действии бромида тетрафениларсона из горячего раствора платины выпадает оранжевый осадок состава $[(C_6H_5)_4As][PtBr_6]$. Смесь охлаждают до комнатной температуры, фильтруют, промывают водным раствором бромистоводородной кислоты и насыщенным раствором осадителя, высушивают при температуре 105—110° и взвешивают. Хлориды следует удалять полностью; присутствие нейтральных растворов нитратов допустимо. Платиновые металлы и золото мешают определению; влияние сопутствующих небла-

городных металлов не обсуждалось. Для миллиграммовых количеств платины были получены превосходные результаты. Дювалю с сотр. [398], однако, не удалось получить осадок постоянного состава, хотя платина при этом осаждалась полностью. До тех пор пока не будут получены данные, подтверждающие результаты Боде, метод рекомендовать нельзя.

Хлорид диметилфенилбензиламмония



Используя этот реагент, Райан [397] получил оранжевый осадок состава $[C_{15}\text{H}_{18}\text{N}]_2[\text{PtBr}_6]$. Осадок высушивали при 110° и взвешивали. При осаждении из растворов хлоридов четырехвалентной платины были получены заниженные результаты, но после перевода платины в бромиды для образцов, содержащих 1—10 мг платины, Райан получил превосходные результаты. При этом следует отделять остальные платиновые металлы; сопутствующие неблагородные металлы, такие, как Cu(II), Fe(III), Ni(II) и Cr(III), не мешают определению; умеренные количества свинца также не оказывают влияния на определение.

Этот метод с успехом можно применить к раствору, содержащему платину(IV), полученному после отделения остальных платиновых металлов в виде гидроокисей. Хлорид диметилфенилбензиламмония лучше стрихнина или бруцина, которые, хотя и образуют нерастворимые хлороплатинаты, дают небольшую точность и требуют для осаждения более строгого соблюдения кислотности раствора.

Уэстленд и Уэстланд [399] изучали условия осаждения платины хлоридом диметилфенилбензиламмония. Ими найдено, что условия нагревания, предложенные Райаном [397], пригодны для 10 мг платины, но для образцов в 20 мг приводят к ошибкам. Продолжительное нагревание или высушивание при температуре ниже 110° не уменьшало ошибку. Кроме того, применение метода, предложенного Райаном, к анализу растворов платины, выпаренных предварительно с серной кислотой до ее паров, дает низкие результаты*. Проверенный метод, рекомендуемый

* Недавно Райан нашел, что критические замечания Уэстланда вызваны применением последним загрязненного осадителя [Can. J. Chem., 40, 570 (1962)].

для микро- или полумикроколичеств платины, описан в методике 98.

Методика 98 [399]

Реагент. Реагент готовят смешиванием эквимолярных количеств бензилхлорида и диметиламина. Смеси дают постоять при комнатной температуре, пока не образуется кристаллическая масса. Промывают соль эфиrom для удаления непрореагировавших бензилхлорида и диметиламина. Растворяют соль в этаноле и перекристаллизовывают, добавляя этилацетат, чтобы получить белый кристаллический продукт.

Ход анализа. Фильтраты, содержащие платину, полученные после гидролитического разделения, выпаривают досуха, приливают несколько миллилитров концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают. Продолжают эту обработку до разложения бромата, добавленного перед гидролитическим разделением для переведения платиновых металлов в высшее валентное состояние. В отсутствие бромата соляную кислоту удаляют выпариванием с 0,5 г бромида натрия.

К каждому из выпаренных остатков (см. выше) прибавляют несколько миллилитров 6 M бромистоводородной кислоты и 10 мл воды и фильтруют через тигель с пористым дном. Если имеется темный остаток, его растворяют в нескольких каплях царской водки (1:3) и фильтруют в отдельный стакан. Промывают тигель и выпаривают раствор в царской водке досуха. Повторяют выпаривание несколько раз с несколькими каплями бромистоводородной кислоты. Раствор слегка подкисляют, разбавляют до нескольких миллилитров и присоединяют фильтрат к основному раствору.

Обрабатывают полученный раствор 48%-ным раствором бромистоводородной кислоты, так чтобы на 10 мг платины приходилось 4 мл кислоты. Концентрацию кислоты можно довести до 30%. Разбавляют водой до 100 мл и затем медленно при перемешивании прибавляют профильтрованный водный раствор хлорида диметилбензиламмония. Этот раствор следует хранить в темной склянке и готовить заново каждую неделю. Хотя избыток реагента не мешает, для полного осаждения достаточно 5 мл плюс 1 мл на каждые 10 мг платины. Смеси дают постоять три часа и фильтруют через взвешенный тигель с пористым дном. Промывают 1%-ным водным раствором реагента, затем 3 мл диоксана и 4 мл циклогексана. Нагревают при 80° до постоянного веса (0,5–1 час).

Обработка растворов, выпаренных с серной кислотой

Перевести платину, находящуюся в виде комплексного сульфата, в бромоплатинат значительно труднее, чем из хлороплатината. Однако превращение происходит быстро, если температура раствора превышает температуру кипения бромистоводородной кислоты. Ниже, приведена методика, применимая к сернокислым растворам платины.

Методика 99 [399]

Сернокислый раствор выпаривают приблизительно до 2 мл, охлаждают, прибавляют 1 мл воды и 10 капель 48%-ной бромистоводородной кислоты. Нагревают до появления паров бромистоводородной кислоты. Охлаждают и повторяют выпаривание после прибавления нескольких капель бромистоводородной кислоты. Не следует нагревать до прекращения выделения паров бромистоводородной кислоты. Фильтруют через тигель с пористым дном и осаждают, как описано выше.

Сероводород

Наиболее распространенный метод отделения платины от сопутствующих платиновых металлов состоит в окислении платины броматом до четырехвалентного состояния и последующем гидролитическом осаждении примесей гидрокарбонатом натрия. После такой обработки в фильтрате, содержащем платину, находятся также растворенные соли натрия. Перед обработкой сероводородом фильтраты, содержащие платину, выпаривают с соляной кислотой, чтобы разрушить бромат. При этом происходит взаимодействие значительного количества хлорида натрия с платиной.

Платиновые металлы принадлежат к аналитической группе элементов, образующих сульфиды в кислой среде, поэтому сероводород не является для них селективным осадителем. Для количественных целей осаждение в виде сульфидов широко применяют только для родия и платины. Для платины это один из старейших методов. Он был применен Берцелиусом в 1826 г. [400]. С тех пор накоплено очень мало данных относительно механизма осаждения, и до настоящего времени сохраняется эмпирический подход к проблеме выделения платины в виде сульфida.

В 1896 г. Антони и Люккези [401] указывали, что при 90° осаждается чистый сульфид PtS_2 ; смешанный коричневый осадок, полученный при комнатной температуре, при нагревании выделяет H_2S и при 200° переходит в PtS_2 . Ранее фон Майер [402] полагал, что осажденный сульфид представляет собой соединение неопределенного состава, содержащее дисульфид платины и сероводород. В 1950 г. Джексон [403] привел некоторые доказательства в пользу такой гипотезы. Все эти авторы получали сульфид действием насыщенным водным раствором сероводорода в 0,1 M соляной кислоте на платинохлористоводородную кислоту. Осадок промывали последовательно водой, этанолом, пиридином и эфиrom и высушивали при 100°. Состав соответствовал формуле $\text{PtS}_2 \cdot \text{H}_2\text{S}$. При нагревании в атмосфере азота между 150–250° из соединения выделялся сероводород. Термограмма сульфида платины, по данным Шампа, Фоконье и Дювала [398], не подтверждает этот состав соединения, хотя для получения сульфида был использован обычный способ пропускания в раствор сероводорода.

Относительно характера осадка можно сделать определенные выводы из дискуссии Файгеля [404] и Кольтгоффа [405]. Загрязнение сульфида меди сульфидом цинка Кольтгофф объяснял образованием координационных соединений, отвергая предпо-

ложение Файгеля о том, что реакция не подчиняется закону действующих масс. Кольтгофф привел доказательство того, что произведение растворимости соблюдается и что более или менее медленное уменьшение пересыщения раствора сульфидом цинка отчасти объясняется селективной адсорбцией сероводорода на поверхности сульфида меди. Механизм этой адсорбции не рассматривается; однако, если существует аналогия с данными Джексона [403], то, по-видимому, такое поглощение сероводорода не всегда представляет собой явление адсорбции.

В старых литературных источниках приведены разнообразные методы осаждения сульфида платины [13, 140, 392]; некоторые из них неприемлемы из-за излишне усложненных методик [406, 407]. Интересный пример гомогенного осаждения сульфида описан Дотом [408]. Он получал сероводород прибавлением дигидрофосфата натрия и сернистой кислоты к солянокислому раствору платины. В результате реакции выделялось некоторое количество серы.

Характерные старые методы осаждения объединены в три очень сходных стандартных метода [13, 140, 392]. Автор книги на основании собственных экспериментальных данных убедился, что при применении каждой из этих методик к анализу растворов платины, предварительно выпаренных в присутствии хлорида натрия, получаются завышенные результаты. Было найдено, что: а) точность анализа растворов платинохлористоводородной кислоты, предварительно выпаренных с хлоридом натрия, зависит от концентрации хлорида натрия и соляной кислоты; б) в присутствии хлорида натрия точные результаты получаются в том случае, если не проводилось кипячение раствора платинохлористоводородной кислоты.

Критически рассмотрев эти методы, Джексон [403] пришел к выводу, что положительной ошибки можно избежать, если к раствору платины, содержащему хлорид натрия, перед выпариванием его для удаления азотной кислоты прибавить хлорид аммония. Кроме того, найдено, что длительное пропускание сероводорода излишне. Полное и легкое осаждение достигается при добавлении раствора соляной кислоты, насыщенного сероводородом. Вопреки мнению некоторых авторов положительную ошибку после прокаливания нельзя всецело отнести за счет загрязнения платины серой. Эта ошибка вызвана также загрязнением платины хлоридом натрия, соосаждающимся с комплексом аммония. Во всяком случае, придерживаясь приведенной ниже методики, авторы получили достаточно точные результаты.

Методика 100 [403]

К раствору в царской водке, содержащему около 10 мг платины, прибавляют по 1 г хлорида натрия и хлорида аммония. Выпаривают досуха на паровой бане. Прибавляют 10 мл дистиллированной воды и вновь выпаривают досуха. Если требуется большая точность, растворяют остаток в воде, фильтруют и снова выпаривают фильтрат досуха. Прибавляют раствор, приготовленный из 20 мл 1 н. соляной кислоты и 30 мл воды и насыщенный сероводородом, выдерживают на водяной бане до тех пор, пока осадок не осадит. Попеременно подкисляют раствор, содержащий платину, кипятят и пропускают ток сероводорода в течение 30 мин.

Смеся охлаждают, фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 7 см, тщательно промывают 1%-ным водным раствором хлорида аммония. Фильтр осторожно сворачивают, помещают в фарфоровый тигель минимального размера, высушивают и осторожно прокаливают при 800° в течение часа. Охлаждают на воздухе и промывают 1%-ным раствором хлорида аммония. Раствор после промывания осадка фильтруют через небольшой фильтр, который затем присоединяют к основному осадку для повторного прокаливания при 800° в течение часа. Платину охлаждают в экскаторе над насыщенным раствором нитрата кальция и взвешивают.

Определение содержания платины в стандартных растворах с помощью сероводорода. Раствор платины в царской водке выпаривают досуха на паровой бане. Прибавляют несколько миллилитров воды и снова выпаривают. Операцию повторяют до удаления окислов азота. Приливают 25 мл воды, фильтруют, промывают (объем фильтрата не должен превышать 50 мл) и далее поступают так, как описано выше.

В отсутствие хлорида натрия сульфидный метод дает очень точные результаты.

Другие методы осаждения сульфидов

Новый метод осаждения сульфидов платиновых металлов предложен Таимни и Салария [281]. Метод определения платины прост и удобен. Раствор хлорида платины обрабатывают гидроокисью натрия и сульфидом натрия для получения растворимой $\text{PtS}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Перед нагреванием раствор обрабатывают уксусной кислотой и ацетатом аммония. Выделившийся осадок промывают водой, этанолом и эфиром, высушивают в вакууме и взвешивают в виде $\text{PtS}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ на стеклянном фильтре. Метод отличается высокой точностью.

Попытки подтвердить результаты, полученные Таимни и Салария [281], наталкиваются на трудности, связанные с одновременным осаждением серы, которая лишь частично удаляется растворителями, предложенными авторами. Большие поправки на холостой опыт понижают точность; кроме того, осадок прочно прилипает к стенкам стакана. К сожалению, в обсуждаемых статьях уделено недостаточно внимания таким важным вопросам, как приготовление реагентов и возможности использования холостых опытов. Уже после опубликования метода анализа

авторы исследовали устойчивость сульфидного реагента и детально описали способ его приготовления [409]. Применение этого метода к определению платины не дает особых преимуществ.

Данные, полученные автором книги, указывают, что выше области концентраций 40—75 мг платины ошибки составляют от +7 до +18%. Авторы метода указывали, что ошибки для области концентраций в пределах от 30 до 100 мг платины составляли менее 0,1%.

Методы, предложенные для осаждения сульфида платины без использования сероводорода, не очень надежны. Для этого был применен тиоформамид [410] в разбавленной серной кислоте или в смеси серной и соляной кислот. При использовании только одной соляной кислоты возникают трудности при фильтровании осадка. Для осаждения небольших количеств платины Аттерберг [411] предложил тиоуксусную кислоту. Рэй [412] обсуждал реакции с тиоацетамидом. Хотя этот осадитель широко применяют вместо сероводорода, об его использовании для осаждения платины известно мало. Органические тиосоли не следует считать просто реагентами, выделяющими свободный сероводород. Эти реагенты не способны быстро и количественно гидролизоваться в условиях осаждения и их нельзя заменить сероводородом без изменения методики. Гаглиарди и Пич [410] нашли, что палладий образует с тиоацетамидом промежуточное соединение. В работе [413], посвященной механизмам реакции тиоацетамида с металлами, образующими нерастворимые в кислотах сульфиды, показаны различные случаи образования промежуточных соединений. Полученные результаты позволяют предположить, что иногда взаимодействие с тиоацетамидом осложняется реакциями, механизмы которых зависят от кислотности.

Органические сульфиды

В литературе, посвященной химии органических сульфидов, часто встречаются работы, в которых для выделения органических соединений рекомендуют использовать комплексный хлорид платины. Так, Мазуревич [414] применил этот метод для получения 1, 2, 4-триазолов. Тщательное изучение этих работ помогло бы выявить многие реагенты, пригодные для осаждения платины. Пока можно рекомендовать только следующие три органических сульфида: фенилтиосемикарбазид, 2-меркаптобензотиазол и тиофенол. Реакции комплексного хлорида платины с этими и аналогичными органическими соединениями могут быть

очень сложными. Образование комплексных соединений было замечено Чугаевым и Беневоленским [415]. Осадки редко бывают индивидуальными веществами, и только соединение с тиофенолом используется как весовая форма. Эти реагенты в основном менее селективны, чем сероводород.

Фенилтиосемикарбазид

Нанто и сотр. [416] прибавляли 50%-ный раствор этого реагента в спирте к 150 мл раствора с pH 6—7, содержащего 2—15 мг платины. Смесь нагревали на паровой бане в течение 30 мин. Образовавшееся голубое соединение отфильтровывали и промывали горячей водой. Взвешивали металлическую платину после прокаливания при 900°.

Фенотиазин

Усова и Гаева [417], применявшие фенотиазин для определения платины в сплавах с золотом, предпочитали этот метод осаждению муравьиной кислотой. Усова с сотр. [418] высказали мысль, что на аналитические свойства тиомочевины оказывают влияние боковые цепи. Способность к осаждению благородных металлов увеличивается с введением фенилгетероциклических групп. Такие кислотные группы, как $\text{COOH}-\text{SO}_2-\text{NH}_2$, присоединенные к фенильным остаткам дифенилтиомочевины, увеличивали соосаждение неблагородных металлов.

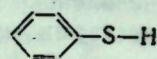
Тиомочевина

Применение тиомочевины для осаждения платины обсуждалось Пшеницыным и Прокофьевой [311]. Раствор платины и тиомочевины обрабатывали концентрированной серной кислотой и нагревали при перемешивании. Черный сульфид платины осаждался при 190—200°. Промытый осадок высушивали и прокаливали до металлической платины (см. также методику 91). Для количественного осаждения платины была использована также двуокись тиомочевины [419].

2-Меркаптобензотиазол

Убальдини [420, 421] применял этот реагент для отделения платины от палладия и родия. В отличие от платины эти металлы можно выделить из щелочных растворов гидроокиси калия. Присутствие солей натрия нежелательно.

Тиофенол



Керрах и др. [296] исследовали полноту осаждения платины различными органическими сульфидами; однако для количественных целей оказался пригодным не только тиофенол. При этом обычно наблюдались завышенные результаты, уменьшить их обычными методами очистки не удалось. При тщательном и осторожном прокаливании метод с применением тиофенола дает приемлемую точность при работе с образцами, содержащими 10–25 мг платины. Реагент имеет неприятный запах, неустойчив и окисляется при стоянии на воздухе, что ухудшает осаждение. Как правило, осадок имеет характерный желто-зеленый цвет. Если применяется окисленный реагент или если реагент прибавляют в горячий раствор, то при кипячении осадок становится оранжевым. Реагент можно хранить в небольшой ампуле, помещенной в большую камеру из материала Nesbit, из которой воздух удаляют током азота. Камеру закрывают крышкой, чтобы сохранить атмосферу азота. Раствор реагента должен быть прозрачным; его готовят каждые 3–4 дня. Вместо 1 мл 10%-ного раствора можно использовать 5 капель тиофенола.

Методика 101 [296]

Растворяют 10–25 мг платины в царской водке, выпаривают раствор до суха на паровой бане 4 раза в присутствии соляной кислоты, остаток растворяют в 0,01 л. соляной кислоте и фильтруют раствор. Фильтр промывают, озолняют, прокаливают, золу обрабатывают царской водкой и затем выпаривают раствор, как прежде. Растворяют остаток в воде, фильтруют и присоединяют к первому фильтрату. Разбавляют до 200 мл и подкисляют 4 каплями концентрированной соляной кислоты. Прибавляют 1 мл прозрачного 10%-ного (объем/объем) раствора тиофенола в 95%-ном этаноле и кипятят 2 час. Так как при кипячении осадок иногда прилипает к стенкам стакана или к покровному стеклу, смесь нагревают при 80° до тех пор, пока раствор над осадком не станет прозрачным. Для образца в 10 мг этот период может продолжаться до 12 час. Фильтруют через фильтр из бумаги фильтр № 44 и промывают водой. Фильтру и осадку дают постоять, чтобы стекла жидкость, затем влажный фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель (Coors 000) и нагревают сначала на небольшом пламени. Через некоторое время немного усиливают пламя горелки и продолжают медленно прокаливать до полного обугливания бумаги. Прокаливают осадок при температуре красного каления в течение 20 мин, охлаждают и взвешивают. Завышенные результаты получаются, если осадок сразу прокалить при высокой температуре.

Примечание. Для медленного прокаливания осадка изготавливают из материала Transite камеру сгорания с отверстиями на дне для входа воздуха. Камера снабжена тонкой стеклянной крышкой, которая удерживается на расстоянии 1 см над ее поверхностью, с окном для наблюдения за горением. Тиофенолят можно отфильтровать через тигель A2 с пористым дном и про-

мыть 0,012 M соляной кислотой. Тигель с осадком медленно нагревают до 400°, выдерживают при этой температуре 2–3 час и затем прокаливают при 800° в течение 30 мин.

Полное осаждение достигается при кислотности 0,05 M; при более высокой кислотности осаждение неполное.

Из термограмм, полученных Дювалем и сотр. [398] для тиофенолята платины, следует, что при 230–300° образуется соединение определенного состава $(C_6H_5S)_2Pt$, которое можно использовать в качестве весовой формы. Если прямое взвешивание нежелательно, можно применить следующую методику.

К образцу, содержащему 10–25 мг платины, прибавляют 4 капли концентрированной соляной кислоты и разбавляют до 200 мл водой. Прибавляют к холодному раствору 1 мл свежеприготовленного прозрачного 10%-ного (объем/объем) тиофенола в 95%-ном этаноле и кипятят в течение 2 час. Фильтруют через фильтр A2 средней пористости и промывают 50 мл 0,012 M соляной кислоты. Помещают тигель в муфель, нагревают при 235–275° в течение 1,5–2 час и взвешивают в виде $(C_6H_5S)_2Pt$. Фактор пересчета 0,4719.

Другие органические осадители

Сообщалось, что диметилглиоксим можно использовать для осаждения платины. Это ошибочное мнение возникло на основании работы Купера [422], в которой описан осадок диметилглиоксимата платины и указано, что этот осадок можно отфильтровать через тигель Гуча и взвесить в виде $C_8H_{14}N_4O_4Pt$. Однако в работе не приведены данные, указывающие на полноту осаждения и подтверждающие состав осадка. В более поздней работе [330] показано, что платина осаждается диметилглиоксимом не полностью. Во всяком случае, осаждаемое диметилглиоксимом комплексное соединение нельзя прямо взвешивать или прокаливать. Прокаливание обычно сопровождается сильными взрывами.

α -Фурилдиоксим был применен Огберном [423] для выделения платины при полуколичественном разделении платиновых металлов. Комплекс прокаливали до металла (весовая форма). Дюваль и сотр. [398] исследовали осадок термогравиметрически и сделали вывод, что, хотя платина и выделяется полностью, соединение ее с α -фурилдиоксимом нельзя использовать в качестве весовой формы. Так как Огберн прокаливал осадок до металла, возможно, он ничего не знал о примесях. Поскольку не были получены количественные данные, едва ли этот метод можно отнести к методам разделения.

Восстановители

Муравьиная кислота

Для восстановления платины до металла обычно применяют муравьиную кислоту, цинк и магний. Наиболее широкое применение находит муравьиная кислота. Химики, имеющие большой

опыт в области анализа платиновых металлов, обычно рекомендуют этот реагент, и в большинстве известных учебников приведена методика его применения. По мнению автора книги, для макролицества платины этот реагент дает удовлетворительные результаты, но для осаждения миллиграммовых количеств муравьиной кислоты рекомендовать нельзя. Нужно отметить, что существуют различные мнения по поводу восстановления платины муравьиной кислотой. Блэкмор и сотр. [394] сообщали, что средние результаты анализа образцов, содержащих 10 мг платины, хорошо совпадают, но плохая воспроизводимость указывает на компенсацию ошибок. Точность и воспроизводимость определения образцов, содержащих 5 мг платины, были низкими. Кроме того, без какой-либо видимой причины иногда значительные количества платины попадали в фильтрат. Промывание осадка разбавленным раствором электролита вместо воды не всегда предотвращало это явление. При точном соблюдении ре-

Таблица 9
ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ [394]

Номер опыта ^a	Взято Pt, мг	Найдено Pt, мг	Среднее отклонение, %	Найдено Pt в фильтрате, мкг
1	9,95	10,0	0,42	—
2	9,95	9,95	0,58	—
3	9,95	9,95	0,20	—
4	9,95	9,96	0,18	—
Среднее значение		9,96	0,35	
5	5,00	5,10	1,00	—
6	5,00	5,02	0,60	—
7	5,00	5,01	—	—
8	5,00	5,02	1,35	—
9	5,00	5,01	0,60	—
10	5,00	5,02	0,30	30
11	5,00	5,02	0,25	—
12	5,00	5,01	0,75	—
13	5,00	4,96	0,30	150
14	5,00	4,97	0,20	150
15	5,00	5,15	2,90	75
16	5,00	5,21	0,45	85
Среднее значение		5,05	0,85	

^a В каждом опыте выполнено по четыре параллельных определений.

комендованной методики обычно получали прозрачные фильтраты, но иногда осадки плохо коагулировали и при промывании хорошо сконденсировавших осадков наблюдалась пептизация. Поэтому пришли к заключению, что точность, получаемая при осаждении муравьиной кислотой, недостаточна для весовых определений малых количеств платины. Кроме того, следует подчеркнуть, что при осаждении платины муравьиной кислотой происходит загрязнение ее такими металлами, как медь и т. д.

Так как восстановление муравьиной кислотой очень часто рекомендуют независимо от количества определяемой платины, в табл. 9 помещены данные, показывающие, какую воспроизводимость и точность можно получить при определении малых количеств платины. Поскольку ошибки не пропорциональны весу платины, восстановление муравьиной кислотой является удобным методом для определения количеств платины порядка 100 мг и более. В обычно рекомендуемом методе, который описан ниже, исключен длительный период нагревания раствора. При нагревании около 3 час получаются осадки, которые не коагулируют и иногда близки к коллоидному состоянию; при промывании они обычно пептизируются.

Методика 102 [394]

К 150 мл раствора, содержащего платину, из которого окислы азота удалены выпариванием с соляной кислотой, прибавляют 5 г ацетата натрия и 1 мл муравьиной кислоты. Раствор помещают на паровую баню на 5–6 час, охлаждают, фильтруют через беззольный фильтр. Небольшими кусочками фильтра собирают платину со стенок стакана. Промывают горячей водой для удаления хлоридов. Заворачивают осадок в фильтр, прокаливают, медленно повышая температуру, затем окончательно при 800°. Охлаждают над насыщенным раствором нитрата кальция и взвешивают в виде мегалла.

Цинк

Осаждение цинком не рекомендуют для весового определения платины. Этим методом обычно отделяют платину от неблагородных металлов, однако попытки автора применить его или к отделению, или к определению платины привели к ошибкам порядка 10%. Блэкмор и сотр. [394] пытались выяснить причину ошибки и предложили точный метод анализа образцов, содержащих 10 мг платины. При этом они сделали важное наблюдение, что при осаждении платины цинком в присутствии меди осадок нельзя обрабатывать растворами кислот, так как это приводит к растворению некоторой части платины. Во всяком случае, значительные количества платины всегда обнаруживаются в промывном растворе. Вместо обработки кислотами Блэкмор удалял цинк из осадка, прокаливая последний в

водороде. При большом загрязнении осадка наблюдалось не- полное улетучивание цинка, по-видимому, вследствие образования сплава платины с цинком.

В случае применения цинка для аналитических целей нужно учитывать два обстоятельства: при избытке цинка образуется механическая смесь с осажденной платиной и получаются завышенные результаты определения платины независимо от метода очистки осадка; отсутствие цинка в конечной стадии осаждения платины приводит к ее растворению в кислом растворе, особенно при продолжительном нагревании. Поскольку аналитическое определение возможно только в кислых растворах, применение этого метода ограничено. Если приблизительно известно содержание платины, метод, предлагаемый Блэкмором [394], дает удовлетворительную точность.

Методика 103 [394]

Раствор платинохлористоводородной кислоты, содержащей примерно 10 мг платины, выпаривают до консистенции сиропа на паровой бане, прибавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 85 мл. Готовят водную суспензию, содержащую 5,5 мг/мл цинка, быстро приливая воду к некоторому количеству цинковой пыли в сухом стакане и энергично перемешивая содержимое. Раствор платины нагревают на паровой бане и прибавляют 100 мг цинка порциями по 0,5 мл через каждые 10—15 сек, перемешивая при этом и суспензию и реакционную смесь. Прибавляют еще 100 мг цинка приблизительно с удвоенной скоростью. Осторожно кипятят полученную смесь в течение часа, фильтруют в горячем виде, промывают остаток сначала декантацией с 5 мл горячей 1%-ной соляной кис-

Таблица 10
ОСАЖДЕНИЕ ПЛАТИНЫ ЦИНКОМ [394]

Номер опыта	Взято Pt, мг	Найдено Pt, мг	Найдено Pt в фильтрате и холостом опыте, мкг
1	1,00	1,00	5
2	1,00	0,99	5
3	1,99	1,99	5
4	1,99	1,99	5
5	3,97	3,96	5
6	3,97	4,00	15
7	3,97	3,97	15
8	3,97	3,96	10
9	5,96	6,03	20
10	5,96	5,98	10
11	9,97	9,98	10
12	9,97	9,92	10
13	9,97	9,92	10
14	9,97	9,92	10
15	9,97	9,97	10

лоты, затем 60—70 мл горячей воды или лучше равным объемом горячего 1%-ного раствора хлорида аммония. Вытирают стенки стакана небольшим кусочком фильтровальной бумаги, смоченной 1%-ной соляной кислотой.

Прокаливают осадок и бумагу, медленно повышая температуру в муфеле до 600°, и продолжают нагревание в течение часа. Охлаждают, затем прокаливают в атмосфере водорода с помощью горелки Мекера в течение часа. Охлаждают в токе азота, затем на воздухе и взвешивают металлическую платину. Из полученных результатов вычитывают данные холостого опыта, который проводят, прибавляя цинк к раствору соляной кислоты при pH 1,3 и нагревая до прекращения реакции. Затем нагревают до кипения, отфильтровывают и прокаливают, как описано выше.

Так как цинк обычно не рекомендуют для количественного определения платины, в табл. 10 показана точность, которую можно получить при применении вышеописанного метода.

Другие восстановители

Относительно применения магния в качестве восстановителя для определений платины нет достоверных данных. Лейдье и Кеннессен [293] и другие применяли и магний, и алюминий для восстановления платины. Считают, что при восстановлении магнием степень загрязнения платины меньше, чем при восстановлении цинком. Поскольку методы определения платины немногочислены и ни один из них не безупречен, метод восстановления магнием следует изучить детально.

Существует значительное число реагентов, осаждающих платину, к которым относятся ртуть, хлорид титана(III), теллур, водород и т. п. Последний широко применяют для выделения платины из остатков, получаемых при определении калия и т. д.

Прокаливание платины

При прокаливании осадка металлической платины химик должен считаться с явлением, которое становится заметным при высоких температурах. Прокаливание в этих условиях в присутствии кислорода приводит к потерям веса. По-видимому, при этом образуются летучие окислы, подобные тем, которые дают осмий и рутений. В гл. I читатель может найти высказанные по поводу этого явления различные гипотезы. Дюваль [95, 398] указывает на незначительное увеличение веса прокаленного осадка платины. Предположение о том, что при 538—607° появляется слой PtO, требует подтверждения. Исследования, проведенные за последнее время по хемосорбции кислорода на платине при температуре между 0 и 800°, подтверждают образование окисла нестехиометрического состава. Эта проблема представляет научный интерес и имеет практическое значение.

ЗОЛОТО

При количественном выделении золота основное внимание следует уделять точному соблюдению методики. Чтобы избежать потерь мелких, но тяжелых частиц, нужно учитывать влияние кислотности, скорости добавления реагента, времени нагревания, а также прилипание частиц золота к стенкам стакана. В рекомендованных ниже методиках осадитель добавляют с помощью тонкого капилляра, золото переносят из стакана освещая его снизу яркой лампой, стенки стакана вытирают кусочком бессольного фильтра, обернутого вокруг оттянутого конца стеклянной палочки, которая заканчивается небольшим шариком. Можно также пользоваться стеклянной лопаточкой. Из рассмотрения потенциалов восстановления можно предположить, что способность к образованию мелких частиц изменяется в зависимости от реагента.

Изучением оптимальной температуры прокаливания осажденного золота занимался целый ряд исследователей. Иси [424] рекомендует температуру выше 230°, Киба и Икеда [425] — 700°. Шами, Фоконье и Дюваль [426] пытались объяснить выбор разной температуры прокаливания. Предполагают, что некоторое влияние оказывает окклюдированный органический восстановитель. Дюваль, наблюдая явление, до сих пор не нашедшее объяснения, писал, что золото адсорбирует кислород в количестве, зависящем от природы осадителя и атмосферы, в которой проводится нагревание. Поглощение кислорода сопровождается увеличением веса металла примерно на 1%. Этот процесс обратим, и если кривая охлаждения идентична кривой нагревания, то количество освобождающегося кислорода равно поглощенному при нагревании. Наиболее отчетливо такое взаимодействие с кислородом заметно при прокаливании золота, осажденного пирогаллом.

Самые распространенные методы количественного определения золота основаны на восстановлении его до металла. На величины потенциала восстановления золота можно ожидать, что для его осаждения должно существовать много реагентов. Так, стандартный раствор золота при его хранении в лаборатории восстанавливается даже пылью, находящейся в воздухе. Наиболее эффективными считают органические восстановители. К ним относятся щавелевая кислота, диметилглиоксим, муравьиная кислота, гидрохинон и различные производные аминофенола. Для этих реагентов разработаны методики.

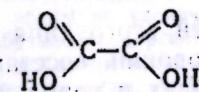
Перечисленные выше, а также другие реагенты можно использовать в большей или меньшей степени только при отсутствии в растворе окислов азота. Эти окислы обычно присутствуют в рас-

творе, если анализируемый материал представляет собой металл или окисел, для растворения которых применяют царскую водку. Существуют различные приемы удаления азотной кислоты соляной кислотой. Эта операция осложняется восстановлением солей золота. Чтобы избежать этого, к раствору часто добавляют хлорид натрия для переведения золота в хлороаурат натрия. К раствору добавляют несколько миллиграммов хлорида натрия, упаривают его и обрабатывают соляной кислотой. Операцию повторяют несколько раз. Обычная ошибка допускаемая при проведении этой операции, заключается в прибавлении большого объема соляной кислоты. Окислы азота удаляются с парами за несколько минут.

В том случае, когда присутствие хлорида натрия нежелательно, пользуются одним из двух других методов. Упаривание с соляной кислотой можно вести и без хлорида натрия, если делать это с большой осторожностью. Влажный остаток помещают на паровую баню и сушат, пока на дне стакана не образуется кольцо влажных солей золота. Если стакан снять с паровой бани или только приподнять его на несколько сантиметров, то раствор застывает. Обычно достаточно повторить обработку кислотой трижды, особенно когда мало золота, чтобы подготовить его для осаждения щавелевой кислотой.

Поллард [427] использовал другой метод. Он растворял небольшие количества золота в фарфоровом тигле в 2 каплях азотной и 6 каплях соляной кислоты и помещал тигель в сосуд на 150 мл. Сосуд закрывал пробкой, через которую пропускал две трубки: одну опускал почти до самого тигля, вторую — только до верхней части стакана и соединял ее с насосом. Через первую трубку в стакан поступал очищенный воздух, который, соприкасаясь с поверхностью раствора царской водки, быстро удалял из нее окислы азота. Поллард применял эту обработку при титриметрических определениях. Чтобы рекомендовать ее для обычных гравиметрических определений, данных недостаточно. Однако этот метод удобно использовать при осаждении золота гидрохиноном, который не очень чувствителен к азотной кислоте.

Щавелевая кислота



Щавелевая кислота — один из наиболее часто применяемых восстановителей для золота. В 1841 г. Кемп [428] применил ее для отделения золота от платины, а много позже Магдалена [429] привел описание этого осаждения. Малован [430]

рекомендует добавлять к раствору щавелевой кислоты оксалат морфолина для получения более удобного в обращении осадка. Преимущество щавелевой кислоты состоит в том, что избыток реагента не имеет значения и что реагент устойчив и легко получается в чистом виде. Однако успешное осаждение зависит от метода приготовления и времени хранения раствора золота. Из растворов, обработанных царской водкой, а затем соляной кислотой, выделяется чрезвычайно мелкий осадок, иногда прочно прилипающий к стенкам стакана; часто осаждение неполное. Эти трудности становятся ощутимыми, когда золото осаждается из растворов его чистых солей или количество его составляет несколько миллиграммов. Причина этого не совсем ясна. При таком осаждении требуется продолжительное нагревание. Приведенная ниже методика рекомендована только для растворов чистых солей, содержащих более 10 мг золота, обработанных сначала царской водкой, а затем соляной кислотой.

Методика 104 [431]

Раствор золота, из которого предварительно удалены окислы азота, добавляют дистиллированной водой до 100 мл, добавляют последовательно 2 мл концентрированной соляной кислоты, 5 капель концентрированной серной кислоты, затем 2 или 3 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты и оставляют на ночь на паровой бане. Отстоявшийся раствор фильтруют через фильтр диаметром 7 см или через фильтрующий тигель А2. Осадок смывают сильной струей дистиллированной воды. Стенки стакана тщательно очищают, попеременно протирая их небольшим кусочком фильтровальной бумаги и обмывая водой, которую сливают на фильтр. Это основной прием при осаждении золота щавелевой кислотой. Фильтр с осадком помещают в фарфоровый тигель и прокаливают до металла. Тигель охлаждают 15 мин на воздухе, 20 мин в закрытом сосуде, 20 мин под колпаком весов и затем взвешивают.

Проявители для фотографии

Золото восстанавливается различными аминофенолами, аминами и циклическими спиртами. Некоторые из них приведены в табл. 11.

Гидрохинон



Среди восстановителей этого типа гидрохинон применяется наиболее широко. Это хороший восстановитель для золота при определении его в сплавах и корольках [295]. При осаждении гидрохиноном платина и палладий мешают меньше, чем при осаждении другими восстановителями. Последний можно выделить прямо из фильтрата диметилглиоксомом, однако для определения платины необходимо сначала разрушить органические

Таблица 11
ОСАЖДЕНИЕ ЗОЛОТА РАЗЛИЧНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ ВОССТАНОВИТЕЛЯМИ [295]

Реагенты	Взято золота, мг	Найдено золота, мг
Амидол (1,3-диамино-4-оксибензойный гидрохлорид)	33,83	33,86
Родинал (<i>n</i> -аминофенолгидрохлорид)	33,83	33,83
Резорцин	33,83	33,81
Пирогаллол	33,83	33,83
Оксигидрохинон	33,83	33,85
Фенилендиамин	33,83	33,82
Пирокатехин	33,83	33,86
Фотол (<i>n</i> -N-метиламинофенолсульфат)	33,83	33,83
Флороглюции	25,07	25,06
o-Аминофенол	25,07	25,08
Фенол	33,83	6,82

соединения. Исключение составляет только цинк, осаждающий платину в присутствии органических соединений (методика 35). Влияние окислов азота при осаждении гидрохиноном менее ощутимо, чем при осаждении щавелевой кислотой. Однако их рекомендуют удалять. Осаджение гидрохиноном проводят на холода, причем для полного осаждения требуется 2 час.

Методика 105 [295]

Образец золота растворяют в минимальном объеме царской водки, добавляют несколько миллиграммов хлорида натрия и выпаривают досуха на паровой бане, не пересушивая. Приливают несколько капель концентрированной соляной кислоты и выпаривают снова. Выпаривание повторяют три раза. Добавляют 15 мл воды и фильтруют через фильтр диаметром 7 см. Промывают водой до тех пор, пока объем не увеличится до 50 мл. Фильтр осторожно скрывают, остаток обрабатывают царской водкой и хлоридом натрия. Раствор выпаривают трижды, добавляя каждый раз соляную кислоту, разбавляют несколькими миллилитрами воды, фильтруют и добавляют к основному раствору золота.

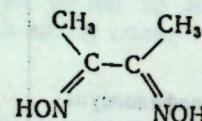
Фильтрат нагревают до кипения, приливают с помощью капилляра несколько капель 5%-ного водного раствора гидрохинона (см. примечание). При кипении добавляют раствор гидрохинона из расчета 3 мл на 25 мг золота. Нагревание продолжают 20 мин. Охлаждают и фильтруют через фильтрующий

тигель с пористым дном А2. Вместо него можно воспользоваться бумажным фильтром диаметром 7 см. Осадок промывают 100 мл горячей воды. На этой стадии нужно быть очень внимательными, чтобы все золото было собрано. Мелкие частицы золота, оставшиеся на стенах стакана, хорошо видны при освещении его яркой лампой. Их собирают, вытирая стакан кусочком фильтровальной бумаги. Возможно, постоянные ошибки возникают потому, что частицы золота остаются на стенах стакана!

Примечание. Раствор сохраняет свои восстанавливающие свойства в течение недели.

Разработаны методики определения золота гидрохиноном в сплавах меди, никеля, цинка и золота [295], для отделения золота от теллура и селена [268], а также для анализа производственных цианистых растворов [268].

Диметилглиоксим



Диметилглиоксим в качестве осадителя для палладия был впервые применен Вундером и Тюрингером [315], которые из горячего азотнокислого раствора выделили золото, но не получили при этом количественных результатов. В этих же условиях автор книги выделил органический комплекс, который быстро разлагается на воздухе, выделяя металлическое золото. Состав соединения, кристаллы которого имеют вид желтоватых табличек, непостоянен вследствие быстрого разложения или образования смешанных кристаллов. Так или иначе, золото при продолжительном нагревании раствора выделяется количественно.

Методика 106

Из раствора золота удаляют окислы азота по методике 105. При содержании золота 25 мг или менее раствор разбавляют до 50 мл, добавляют 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и 100 мг диметилглиоксими в виде 1%-ного этиольного раствора. Кипятят 30 мин, фильтруют, промывают гидрохиноном (методика 105).

Другие органические реагенты

Цитарин [432], уротропин [433], 8-оксихинолин [434], хлорид тетраэтиламмония [134] и 2-меркаптобензотиазол [435] успешно применяли для количественного выделения золота в виде металла из щелочной среды. 8-Оксихинолин в среде ацетата аммо-

ния выделяет осадок смешанного состава, который нужно прокаливать до металла.

Мейнард [134] применял хлорид тетраэтиламмония для отделения платины и палладия от золота, осажденного двуокисью серы. Золото сначала осаждают двуокисью серы и затем пересаживают хлоридом тетраэтиламмония. При этом выделяется желтый осадок переменного состава, который нужно перед нагреванием восстановить сахарозой. Кураш [435] применял раствор 2-меркаптобензотиазола в этаноле. После удаления этанола из раствора золото выделяется в виде комплекса, который затем прокаливают до металла. Дюваль [95] нашел, что комплекс загрязнен и неустойчив. Ни один из перечисленных реагентов не имеет преимуществ перед классическими восстановителями; для осаждения золота лучшим реагентом остается гидрохинон.

Органические реагенты, образующие весовые формы

Несколько реагентов образует с золотом весовые формы, имеющие то преимущество, что их легко перенести на фильтр и отмыть. Они имеют удобный фактор пересчета.

Тиофенол

Этот реагент был предложен впервые в 1946 г. [95, 295]. Из кислого раствора тиофенол выделяет белое соединение; при прокаливании получаются несколько завышенные результаты [296]. Дюваль [95] нашел, что белый осадок при продолжительном стоянии на воздухе желтеет, быстро высыхает и имеет постоянный вес до 157%. Состав осадка отвечает формуле $\text{C}_6\text{H}_5\text{SAu}$ с точностью до 0,5%. Два участка кривой пиролиза, отвечающие постоянному весу, можно использовать для автоматического определения: при прокаливании золото не поглощает заметных количеств кислорода. Недостатком метода является неустойчивость осадителя и неприятный запах осадителя и продуктов прокаливания. Метод не избирателен, и определению мешают платиновые металлы. Платина и палладий осаждаются тиофенолом количественно, но сопутствующие золоту неблагородные металлы (медь, никель и железо) не мешают. Осаждение возможно даже в присутствии концентрированной азотной кислоты и царской водки, хотя в последнем случае определять золото не рекомендуют, так как получаются завышенные результаты.

Методика 107 [296]

К 100 мл раствора золота (0,1 M по соляной или азотной кислоте) добавляют избыток свежеприготовленного раствора тиофенола, полученного растворением 4 мл тиофенола в 100 мл этанола. Реагент добавляют из расчета 1 мл раствора на 10 мг золота. Можно осаждать золото неразбавленным

реагентом; при этом следует избегать продолжительного контакта его с воздухом. Хранить реагент в герметически закрытом сосуде! Реакционную смесь кипятят 2 час и фильтруют через фильтрующий тигель A2. Осадок промывают 95%-ным этиловым спиртом, сушат при 100° и взвешивают в виде C_8H_7SAu .

Иногда осадок отфильтровывают через фильтр диаметром 7 см, промывают водой, сушат, еще влажным переносят в фарфоровый тигель (Coors 000) и осторожно нагревают на небольшом пламени. Когда дым перестанет выделяться, нагревание усиливают и продолжают до тех пор, пока фильтр не обуглится. Прокаливают при красном калении 20 мин, охлаждают и взвешивают. Если прокаливают быстро и при высокой температуре, то результаты получаются завышенными.

N-(N-Бром-С-тетрадецилбетанил)-С-тетрадецилбетаин

Харви и Ио [436] предложили многообещающий гравиметрический метод определения золота. Натриевая соль *N-(N-брому-С-тетрадецилбетанил)-С-тетрадецилбетаина* ($C_{38}H_{78}BrN_2O_4Na$) образует с золотом два комплекса: один в солянокислом растворе, содержащий 22,14% золота, другой в бромистоводородной кислоте, содержащий 18,01% золота. Оба комплекса сушат до постоянного веса при 85°. В первом случае объем осадка настолько велик, что его трудно фильтровать и промывать. При осаждении из 1–3 M бромистоводородной кислоты затруднений не возникает. Золото определяют непосредственным взвешиванием осадка, используя фактор 18,01%, или взвешивают в виде металла после прокаливания. При содержании золота 5–10 мг получается удовлетворительные результаты. При температуре 30° и выше осаждение неполное, избыток реагента выше 25% увеличивает растворимость осадка. Реагент не специфичен: большинство платиновых и неблагородных металлов мешают определению. Осаждение этим реагентом применяют при анализе золотых руд в том случае, когда в метод анализа включена экстракция золота в присутствии платиновых металлов, а также когда золото осаждают совместно с теллуром восстановлением хлоридом олова(II). Этот метод недостаточно исследован, и его нельзя применять без разбора ко всем рудам. Реагент очень удобен для определения титра в стандартных растворах и для других подобных целей. Но несмотря на приемлемый весовой фактор, возможность применения реагента в анализе сложных материалов остается неясной.

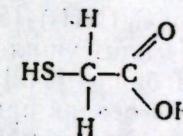
Методика 108 [436]

Образец, содержащий 20 или менее миллиграммов золота, растворяют в небольшом объеме царской водки или в 48%-ной бромистоводородной кислоте, содержащей 3%-ную перекись водорода. Раствор выпаривают до влажных солей, добавляют 2 мл 48%-ной бромистоводородной кислоты, разбавляют до 25 мл и приливают по каплям из бюретки при помешивании 1%-ный раствор реагента. Раствор органического реагента готовят растворением:

МЕТОДЫ ГРАВИМЕТРИЧ. ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ 81

0,500 г осадителя в воде при 85°. Затем раствор охлаждают и разбавляют до 50 мл. Раствор пригоден в течение суток. После выделения красного осадка добавляют 5–10%-ный избыток реагента. Дают отстояться в течение нескольких минут, фильтруют при осторожном отсасывании через соответствующий тигель (фильтрующий тигель из стекла пирекс F), промывают дистиллированной водой до удаления избытка реагента и сушат при 85° до постоянного веса. Считают, что содержание золота в комплексе составляет 18,01%. При прокаливании осадка до металла его фильтруют через соответствующий пористый фарфоровый фильтрующий тигель и медленно нагревают на небольшом пламени, пока он не обуглится. Затем прокаливают до красна, сажают и взвешивают.

Тиогликоловая кислота



2-Меркаптоуксусная (тиогликоловая) кислота осаждает золото в виде соединения, используемого в качестве весовой формы, $C_2H_3AuO_2S$ [437]. Осмий (VIII), иридий (III), рутений (III), родий (III) или палладий (II) не мешают. Платина мешает, ее перед определением золота ее удаляют экстракцией из 6 M солянокислого раствора динизопропилюм эфиром двумя порциями по 25 мл. Экстракт затем нагревают на водяной бане с 6 M соляной кислотой, чтобы все золото перешло в водный слой. Метод успешно применяли для определения 5–75 мг золота. Допустимая концентрация соляной кислоты находится в пределах от 2 до 10 M. Небольшие количества азотной кислоты не мешают. Сульфовая кислота мешает определению. Вместо тиогликоловой кислоты можно пользоваться ее натриевой или аммониевой солью; избыток реагента не мешает.

Методика 109 [437]

Разбавляют 50 мл раствора золота так, чтобы концентрация в солянокислоте составляла 6 M. При постоянном перемешивании добавляют к этому 10–12 мл 10%-ного водного раствора тиогликоловой кислоты. Цвет осадка изменяется от коричневого до белого. Раствор с осадком помещают на водяную баню на 1 час, после чего осадок окрашивается в желтый цвет. Осадок отставляют на 30 мин, после чего раствор отфильтровывают через стеклянный пористый фильтр и промывают 5–6 раз водой порциями по 10–12 мл. Осадок сушат при 110–120° и взвешивают в виде соединения $C_2H_3AuO_2S$. Его можно также отфильтровать через бумажный фильтр и прокалить до металла.

Тионалид

Золото образует с тионалидом комплексное соединение, пригодное в качестве весовой формы. Верг и Роббинс [438] предложили этот реагент, но не привели методики осаждения.

Умемура [439] считает, что температура нагревания должна быть 230° . Основным недостатком этого реагента является его способность осаждать другие металлы, что мешает выделить чистое соединение золота и достичь приемлемой селективности.

Соль Рейнеке — арсенит

Мар и Денк [440] выделили золото из азотокислого раствора с помощью однозамещенного арсенита натрия и соли Рейнеке в виде $\text{Au}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$. Осадок после непродолжительного нагревания промывали разбавленной соляной кислотой, сушили и взвешивали. Комплекс $\text{Au}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ сушили при 105° и взвешивали в виде гидрата или сушили при 170° и взвешивали в безводной форме [441]. Багбанлы [442] применял соль Рейнеке в солянокислой среде и сушил осадок при 110° . Реакция не избирательна. Серебро, ртуть и таллий мешают определению; влияние других благородных металлов не исследовано.

Методика II

К 50 мл раствора хлорида золота, содержащего 5–10 мг металла, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, затем 2 мл 0,5 н. раствора арсенита натрия и нагревают до обесцвечивания раствора. После этого сразу же приливают 1–1,5 мл свежеприготовленного тетрагидроксидамиамминхромата(III) аммония (соль Рейнеке) на каждый миллиграмм золота. Раствору с осадком дают отстояться в течение 5 мин и нагревают до коагуляции осадка. Быстро охлаждают в ледяной бане, фильтруют через фарфоровый фильтрующий тигель, промывают теплой 0,01 M соляной кислотой, сушат при 110 – 120° и взвешивают в виде $\text{Au}[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$.

Неорганические восстановители

Наиболее часто применяются и дают хорошие результаты такие неорганические восстановители, как двуокись серы, сульфат железа(II) и нитрит натрия. Двум первым реагентам мешает присутствие в растворе азотокислых солей, и перед осаждением их следует удалить. Соль железа(II) непригодна при отделении золота от других благородных металлов, так как железо может мешать при последующих осаждениях.

Двуокись серы оказывает такое же действие, и поэтому ее удаляют из раствора выпариванием в присутствии соляной кислоты.

В 1887 г. Бетел [443], Крусс и Гофман [444] дали сравнивательную оценку метода восстановления золота сульфатом железа(II), щавелевой кислотой и двуокисью серы. Они отметили [444], что золото восстанавливается селективно этими тремя реагентами в присутствии рутения, родия и иридия. Для осажде-

ния в присутствии платины они рекомендовали щавелевую кислоту, в присутствии палладия — двуокись серы.

В 1937 г. Бимиш, Расселл и Сет [295] указали на отсутствие специфичности обоих реагентов — щавелевой кислоты и двуокиси серы. Первый реагент осаждает палладий, второй — платину и палладий. Сунгер [445] рекомендовал переосаждение щавелевой кислотой или нитритом. Ленхер и др. [446] использовали сульфат железа(II) и азотистую кислоту вместо двуокиси серы для отделения золота от теллура. Первый реагент применяли в 1–2%-ном солянокислом растворе и выдерживали раствор в течение 24 час. Для осаждения золота из растворов, содержащих 1 ч. золота в 1000 млн. ч. раствора, Поллард [427] использовал двуокись серы, соосаждая золото с теллуром из 1,2 M соляной кислоты. Хект и Ламак-Бруниер [447] описали микрографиметрическое определение золота с двуокисью серы, сульфатом железа(II), перекисью водорода, однозамещенным фосфатом натрия, 8-оксихинолином и сероводородом. Ничего нового они не предлагают, но их работа содержит полное описание методик определения.

Двуокись серы

Двуокись серы не применяют для осаждения золота в присутствии сопутствующих ему селена, теллура и свинца. В присутствии значительных количеств платины и палладия наблюдается их соосаждение. В этом случае необходимо переосаждение, для которого при содержании золота порядка 10 мг или более лучше всего подходит щавелевая кислота; при меньшем содержании рекомендуется гидрохинон. В общем, двуокись серы наиболее удобна при осаждении больших количеств золота, так как при применении гидрохинона в фильтрате содержится много органических продуктов реакции. Источником двуокиси серы может служить сульфит натрия, но при дальнейшей обработке фильтрата присутствие натриевых солей в нем нежелательно.

Методика III

К 100 мл раствора золота, содержащего 500 мг или менее металла и свободного от азотной кислоты, добавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты, затем 25 мл насыщенного водного раствора двуокиси серы и нагревают на водяной бане 1 час. Добавляют еще 5 мл раствора двуокиси серы до тех пор, пока не будет ощущаться сильный запах газа (см. примечание). После охлаждения отстоявшуюся жидкость фильтруют через фильтрующий тигель или через беззольный фильтр. Осадок промывают декантацией 0,1 M соляной кислотой и смывают на фильтр тонкой струей подкисленной воды. Золото, прилипшее к стенкам стакана, вытирают несколько раз кусочком фильтровальной бумаги, затем сильно освещают стакан и снова обмывают до полного удаления золота. Осадок прокаливают, охлаждают и взвешивают.

Если требуется переосаждение, прокаленный осадок растворяют в царской водке и осаждают, как описано выше, гидрохиноном или щавелевой кислотой.

Примечание. Хехт и др. [447] взбалтывали раствор золота и одновременно пропускали над его поверхностью ток двуокиси серы.

Сульфат железа (II)

Сульфат железа(II) — превосходный восстановитель, и его рекомендуют, когда присутствие железа в фильтрате не мешает. В старых методах осадитель часто готовили просто путем добавления избытка железа к соляной кислоте и отфильтровывали смесь.

Методика 112

Раствор золота, не содержащий азотной кислоты, разбавляют до 0,1 M по соляной кислоте. К этому раствору, содержащему около 25—50 мг золота в 100 мл, добавляют избыток профильтрованного раствора сульфата железа(II) и нагревают до полной коагуляции золота. Промывают 0,1 M соляной кислотой до удаления железа, после чего промывают водой. Фильтруют, прокаливают и взвешивают так, как описано для осаждения двуокисью серы.

Нитрит натрия

Нитрит натрия — один из самых старых и наиболее часто употребляемых осадителей для золота. Интересный вариант метода описан Джеймсоном [448], который добавлял к водному раствору золота сначала палочку нитрита калия, а затем концентрированную серную кислоту. Золото выделялось в течение нескольких минут в виде больших хлопьев, которые легко отделялись декантацией. Хольцер и Цауссингер [143] применяли нитрит натрия при осаждении золота из очень разбавленных солянокислых растворов ювелирных сплавов платины (методика 29). Раствор нейтрализовали по фенолфталеину до pH 8,3—10 и отмывали отфильтрованное золото азотной кислотой. Гилкрист [144] осаждал золото нитритом натрия при pH около 1,5 (до красно-оранжевой окраски по тимоловому синему) и затем нейтрализовал до pH 8—9. В методике 30 описано осаждение иридия, меди, цинка и никеля и последующая экстракция неблагородных металлов. Автор обращал внимание на необходимость отмывания осадка гидроокисей от нитрита перед их растворением в кислоте, чтобы избежать растворения золота. Позднее Гилкрист [139] установил, что полное осаждение золота нитритом натрия происходит при pH 4,8—6,4, что устанавливается по изменению окраски хлорфенолового красного. Нитрит натрия — один из лучших реагентов, связывающих платиновые металлы в растворимые комплексы, и поэтому Гилкрист [139] применял

его для отделения платиновых металлов от неблагородных. Этот метод — самый лучший из мокрых методов разделения. Золото в этом случае осаждается вместе с неблагородными металлами, от которых его затем легко отделить. Применение нитрита натрия для разделения описано в методике 29, гл. 2.

Ниже приведена методика определения золота в присутствии платиновых металлов.

Методика 113 [143]

Раствор золота выпаривают в присутствии хлорида натрия для удаления большей части кислоты, добавляют воды и снова упаривают. Затем разбавляют до 100 мл, нагревают до 60° и прибавляют по каплям насыщенный раствор нитрита натрия до тех пор, пока не прекратится выделение газообразных продуктов. В присутствии платиновых металлов, особенно родия, раствор становится светло-желтым, после чего снова добавляют нитрит для усиления окраски. Реакционную смесь кипятят 15—30 мин, охлаждают, добавляют несколько капель раствора карбоната натрия до светло-розовой окраски (pH около 8,5. Можно также пользоваться ксиленовым синим.) Раствор нагревают до 60°, фильтруют через бумажный фильтр или фарфоровый фильтрующий гильз A2, промывают горячей водой и прокаливают.

В присутствии таких металлов, как медь и никель, осадок золота промывают азотной кислотой.

Поскольку для восстановления золота имеется много удобных восстановителей, нитрит натрия применяют главным образом для разделения металлов.

Другие методы

Восстановление золота перекисью водорода в щелочной среде относится к одним из наименее применимых методов, поскольку отделение в этой среде невозможно и, кроме того, образуется очень мелкий осадок. Ванино и Зееман [431] отчасти устранили эти трудности, нагрев щелочную реакционную смесь до разложения перекиси водорода и затем подкислив ее соляной кислотой. Хехт и Ламак-Бруннер [447] предложили методику осаждения микроколичеств золота перекисью водорода и т. д., которое проводили в кварцевом тигле, после чего отделяли осадок с помощью воронки. Ивкович и Шола [449] применили подобную методику для осаждения перекисью из растворов содержащих медь и кадмий. По мнению Росслера [450], восстановление перекисью в кислом растворе идет слишком медленно; для его ускорения он рекомендует добавлять карбонат лития или калия.

Ванино [451] применял формальдегид в щелочной среде, Аверкиев [452] — в кислой; причем ни один из методов не отличался селективностью. То же можно сказать о восстановлении

солями гидразина, которые Кристенсен [453], а также Плаксин и Кожухова [454] применяли для осаждения золота в кислой среде, а Штамрейх [455] — в аммиачной.

Интересный метод определения очень малых количеств золота описал Донау [456], который адсорбировал золото из кислого раствора на небольшие кусочки японского шелка. Их сжигали на платиновой фольге для образования сплава, который затем взвешивали. Сопутствующие неблагородные металлы не мешали.

Хлорит натрия [457] и гипофосфористую кислоту [458] также применяли в качестве восстановителей для золота. Первый отделяет золото от металлов платиновой группы, вторая — от платины (только в отсутствие палладия). Для широкого применения ни один метод рекомендовать нельзя.

При осаждении золота 8-оксихинолином в присутствии ацетата аммония выделяется металлическое золото и черное соединение его с 8-оксихинолином. Поэтому осадок нужно прокаливать до металла. Хект и Ламак-Бруннер [447] описали методику микроопределения золота. Такие методы не имеют широкого практического применения, поскольку имеются более эффективные методы для анализа как чистых растворов золота, так и растворов, содержащих примеси.

Довольно необычный физический метод определения золота в сплавах с высоким его содержанием предложил Кейли [459]. Метод имеет значение для определения золота в ценных образцах. Он основан на определении плотности образца и применения правила смешения. Применимость метода определяется высокой плотностью и содержанием золота, причем исходят из предположения, что золото образует с примесями механическую смесь. Кроме того, необходимо знать качественный состав образца и т. п. данные. При благоприятных обстоятельствах достигают очень высокой точности определения. Метод может дать хорошие результаты при определении золота в минералах и самородках, содержащих кварц.

Метод выделения золота из водного раствора выпариванием с высококипящими кислотами имеет очень ограниченное применение. При этом соосаждается платина, но в меньшей степени, чем золото. Протопопеску [460] растворял золотой сплав, удалял хлорид серебра и плавил с кислым сульфатом калия для осаждения золота. Кол и Шуновер [461] использовали выпаривание с серной кислотой для определения золота в амальгамах для пломбирования зубов. Для селективного отделения золота нерастворимый остаток, полученный после растворения в азотной кислоте, обрабатывают и выпаривают с серной кислотой. Сильверман [462] применял выпаривание с хлорной кислотой для от-

деления золота в алюминиево-медных сплавах после их растворения в смеси азотной и соляной кислот; выделение золота заканчивается обработкой хлорниксльного раствора муравьиной кислотой для осаждения следов металла в растворе. В общем методы, использующие обработку кислотами, имеют мало преимуществ перед более доступными методами.

Для количественного осаждения золота иногда применяют металлы-восстановители. За исключением их применения для анализа цианистых растворов, такие методы почти не имеют преимуществ. В некоторых случаях осажденное золото амальгамируют ртутью, которую затем селективно удаляют. Так, Каличев и Серебренников [463] применяли цинк, а затем ртуть, считая, что таким образом получается более компактный и легче фильтрующийся осадок. Тананаев и Давиташвили [464] использовали амальгаму олова в серной или соляной кислоте и количественно выделяли золото и платину за 5—10 мин. Остин [465] коллектирувал золото ртутью из растворов руд и селективно удалял золото азотной кислотой. Определение золота в цианистых растворах металлами-восстановителями описано в методиках 62—71.

ГЛАВА 4

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Как уже было указано, число удовлетворительных титриметрических методов определения большинства платиновых металлов недостаточно. Более того, многие из предложенных титриметрических методов можно использовать для определения предварительно отделенных металлов только в строго контролируемых условиях. Как и при применении спектрофотометрических методов, химик-аналитик не всегда представляет себе сложность равновесий, устанавливающихся в растворах этих металлов в минеральных кислотах. Это следует из того, что обычно методики предварительной подготовки растворов для титриметрических определений недостаточно точны. Титриметрические методы, подобно колориметрическим, иногда особенно чувствительны к изменению состава соединения, в которое входит находящийся в растворе металл. Примером могут служить некоторые методы потенциометрического титрования, в которых при разных концентрациях кислоты металлы могут находиться в различных степенях окисления. Действительно, известны титриметрические методы, которые в слабокислых растворах применимы для количественного определения одной степени окисления металла, а в сильнокислых растворах — для другой. Нельзя не упомянуть о методиках, успешное применение которых зависит либо от установления практически полного равновесия (с помощью контроля кислотности раствора перед окислением и т. п.), либо от образования равновесной смеси постоянного состава.

Оценивая общее состояние титриметрических методов для платиновых металлов, можно отметить, что для всех платиновых металлов удовлетворительных титриметрических методов очень мало.

Большая часть титриметрических методов определения золота основана на осаждении его в виде металла или в виде соли золота (I). Во всех титриметрических методах определения золота, кроме иодометрического, конечную точку титрования определяют потенциометрически или обратным титрованием избытка восстановителя. Как и следовало ожидать, вследствие высокого потенциала солей золота для их титрования можно применять очень многие восстановители.

РУТЕНИЙ

Титриметрических методов определения рутения известно очень немного; ни в одном из них не дано точной методики *, и все они требуют предварительного отделения рутения. Самый первый метод, предложенный Хэй [466], основан на восстановлении рутения (IV) до рутения (III) избытком стандартного раствора хлорида олова (II) и обратном титровании избытка олова (II) иодом в присутствии крахмала. Метод дает заниженные результаты, причина которых объяснена неудовлетворительно, и рекомендуется только для приближенного определения рутения.

Иодометрический метод

Для титриметрического определения рутения можно применить иодометрическую реакцию. Кроуэлл и Йост [467] использовали иодометрический метод при изучении различных степеней окисления рутения в растворах его галогенидов. Хотя опубликованные данные оказались удовлетворительными, в более поздней литературе нет сведений об их использовании **.

Методика 114 [467]

Выпаривают раствор, содержащий 1—3 мг/мл рутения и несколько миллилитров концентрированной серной кислоты. Нагревают, до появления густых паров серной кислоты и добавляют 10 мл воды. Переносят раствор в перегонный аппарат (см. гл. 7, рис. 4, 5, 9 и 10) и добавляют 20 мл 5%-ного раствора перманганата калия. Перегонку ведут в токе двуокиси углерода. Ди-стиллат поглощают холодной 2 M соляной кислотой, содержащей избыток иодида калия. Выделившийся иод титруют раствором тиосульфата натрия. Титр раствора тиосульфата устанавливают по раствору (дистиллату), полученному после отгонки рутения из его стандартного раствора.

Другие методы

Потенциометрическое титрование рутения (IV) было предложено Кроуэллом и Йостом [467] и Пшеницыным и Гинзбургом [468]. Хлорид титана (III) количественно восстанавливает полученный при предварительном окислении хлором рутений (IV) до трехвалентного состояния. В отсутствие хлора в растворе содержатся Ru(III) и Ru(IV) и скачок потенциала на кривой титрования отвечает восстановлению лишь рутения (IV). Пшеницын и Гинзбург [468] на кривых титрования отметили два скачка

* В работе [468] дано подробное описание метода восстановления титана (III), нашедшего практическое применение. — Прим. ред.

** Этот метод неоднократно использовался (в работах, не имеющих аналитического характера) для установления степени окисления рутения в сернокислых и перхлоратных растворах. — Прим. ред.

потенциала. Первый скачок соответствует образованию промежуточной равновесной смеси с постоянным соотношением трех четырехвалентного рутения, определяемым скоростью установления равновесия. Второй скачок отвечает образованию рутения (III). По двум скачкам можно получить удовлетворительные результаты.*

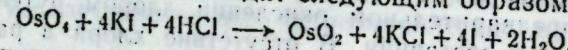
ОСМИЙ

Метод восстановления иодидом калия

Один из первых методов титrimетрического определения осмия был предложен Клобье [469]. К сернокислому раствору четырехокиси осмия добавляли иодид калия; выделяющийся при этом иод титровали раствором тиосульфата натрия. Точность титрования, по данным автора, равна 0,01%; однако в действительности конечную точку титрования в зеленых растворах нельзя определить с достаточной точностью. При определении малых количеств осмия нельзя уменьшать концентрацию тиосульфата натрия, так как при этом сильно замедляется реакция. При больших количествах осмия определение конечной точки титрования еще более затруднено, так как окраска восстановленного осмия усиливается. Кроузелл и Киршман [470] усовершенствовали этот метод, приняв меры, предотвращающие окисление иодида калия воздухом. Санто [471], чтобы облегчить установление конечной точки титрования, предложил использовать бензол. Рябчиков [472, 473] определял конечную точку титрования потенциометрически.

Усовершенствованный метод Клобье [470] можно использовать для определения 2–100 мг четырехокиси осмия в растворе, объем которого равен 2–10 мл. Метод можно применять непосредственно для анализа щелочного дистиллата, полученного при отгонке осмия из азотокислого раствора. Для получения нужного количества осмия алльювальные части дистиллата разбавляют до соответствующего объема.

Уравнение реакции выглядит следующим образом:



Так как растворы осмия окрашены, конечную точку трудно определить при помощи крахмала. Чтобы подтвердить правильность определения, в конце титрования можно добавить несколько капель стандартного раствора иода и оттитровать его до

* Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург [468] установили, что первый скачок потенциала объясняется не образованием равновесной смеси, а появлением $\text{Ru}(\text{III})$. — Прим. ред.

исчезновения синей окраски крахмала. Если требуется, обратное титрование можно повторить несколько раз. При приближении к конечной точке можно также добавить бензол, как это рекомендует Санто [471]. Рекомендуемая концентрация тиосульфата натрия приблизительно 0,025 н. Количество осмия, взятое для анализа, должно быть эквивалентным 8–10 мл раствора тиосульфата натрия. При больших количествах осмия точность титрования понижается из-за мешающей окраски его раствора.

Методика 115 [470]

Нагревают 20 мл 2 М соляной кислоты до кипения, охлаждают в токе двухокиси углерода и добавляют 1 г иодида калия, растворенного в нескольких миллилитрах деаэрированной воды. К этому раствору добавляют отмеченный объем щелочного раствора четырехокиси осмия и выдерживают 3 мин. После этого доводят объем раствора деаэрированной водой до 200 мл и выделившийся иод титруют стандартным раствором тиосульфата натрия. Вблизи конечной точки титрования добавляют крахмал или бензол. При использовании крахмала конечную точку проверяют, добавив несколько капель стандартного раствора иода, который затем оттитровывают раствором тиосульфата натрия до исчезновения синей окраски.

Потенциометрические методы

Несколько потенциометрических методов определения осмия было предложено Кроузеллом и др. [470, 474, 475].

Сульфат гидразиния [470] используют в качестве титранта, восстанавливающего осмий (VIII) в 1,5 н. растворе бромистоводородной кислоты до осмия (IV). Для предотвращения ошибок, вызываемых летучестью осмия в кислых растворах, авторы запаивали в стеклянную ампулу щелочной раствор осмия, бромистоводородную кислоту и сульфат гидразиния, взятый в несколько меньшем количестве, чем это было определено предварительным титрованием. Некоторое время кипятили раствор, после чего ампулу разбивали, вымывали ее содержимое бромистоводородной кислотой и титровали потенциометрически при 70°. Метод был успешно применен для количества осмия порядка 2 мг. В более поздних статьях Кроузелл [474, 476] предложил титриметрический метод для определения Os(VIII) и Os(IV), основанный на том, что состояние равновесия между окисленной и восстановленной формами солей осмия различно в разбавленной и концентрированной бромистоводородной кислоте. В 8 М бромистоводородной кислоте реакция практически идет в сторону образования осмия (IV) и брома. Потенциометрическое титрование выделившегося брома сульфатом гидразиния позволяет определять осмий (VIII) с точностью до ~0,2%. Щелочной раствор четырехокиси осмия запаивали вместе с охлажденной льдом

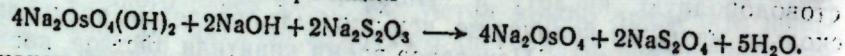
бромистоводородной кислотой в ампулу из стекла пирекс. Ампулу нагревали, затем охлаждали, разбивали и выливали содержимое в стандартный раствор сульфата гидразиния (взят в недостатке). Титрование невосстановившегося брома заканчивали потенциометрически.

В растворах, содержащих 0,1 M бромистоводородную кислоту, реакция идет в противоположном направлении — в сторону образования осмия(VIII). Осмий определяют по количеству израсходованного брома. В этом случае в ампулу запаивают осмий и отмеренный объем стандартного раствора брома.

Хлорид титана (III) также используют в качестве реагента, восстанавливающего осмий до четырех- и трехвалентного состояния. Однако недостаточная устойчивость его растворов заставляет предпочесть ему сульфат гидразиния. Кроме того, титрование титаном (III) не очень точно. Вся техника выполнения громоздка, и, поскольку точность зависит от практически полного сдвига равновесия, этим методом нельзя пользоваться уверенно. Он едва ли найдет применение на практике.

Сульфат хрома (II) был применен Кроуэллом и Баумбахом [475] для количественного восстановления осмия (IV) до осмия (III). К сожалению, метод был использован только для анализа хлоро- и бromoосмата калия. Прибор и технику работы, позволяющие избежать окисления реагента воздухом, можно использовать для титрования уже окисленных растворов или солей осмия. Вероятно, этот метод можно применять для анализа дистиллата осмия, если проводить отгонку в токе инертного газа. При этом важно, чтобы в дистиллате содержался только осмий (IV).

Прямое потенциометрическое титрование щелочных растворов осмия (VIII) *тиосульфатом натрия* предложено Рябчиковым [477]. Метод основан на реакции



С скачком потенциала в точке эквивалентности не очень велик, но достаточно отчетлив. Поскольку этот метод можно применять непосредственно для анализа щелочного дистиллата осмия, его следует проверить.

Титрование сульфатом железа (II)

Во втором титrimетрическом методе, который можно применить непосредственно для анализа щелочного дистиллата, к дистиллату добавляют серную кислоту до 4—6 M концентрации. Затем осмий (VIII) восстанавливают до Os(IV), медленно пропуская раствор через редуктор, заполненный гранулированным висмутом. Добавляют избыток 0,01 н. раствора метаванадата

аммония в 1 н. серной кислоте и несколько капель 0,2%-ного водного раствора фенилантраниловой кислоты в качестве индикатора. Избыток метаванадата титруют 0,01 н. раствором сульфата железа (II). Метаванадат количественно окисляет осмий(IV) до осмия(VI) в соответствии с уравнением



Методика 116 [478]

Реагенты

Индикатор (0,2%-ный водный раствор): 0,2 г фенилантраниловой кислоты добавляют к 100 мл воды и нагревают.

Раствор метаванадата аммония, 0,01 н. в 6 н. серной кислоте.

Раствор соли Мора, 0,01 н. в 6 н. серной кислоте.

Редуктор. В узкую часть 50-миллилитровой бюретки непосредственно над краном помещают тонкий слой стеклянной ваты. Насыпают слой порошкообразного висмута высотой 100 мм, измельченного до частиц диаметром 0,3—0,6 мм. Промывают 2—3 раза 4 н. серной кислотой, так чтобы висмут был покрыт слоем кислоты высотой 2—3 мм.

Ход анализа. Щелочной раствор, содержащий 2—10 мг осмия, переносят в колбу удобного размера и подкисляют серной кислотой до 4—6 н. Быстро заливают раствор в редуктор и затем два или три раза промывают его небольшими порциями 6 н. серной кислоты. Объем восстанавливаемого раствора вместе с промывными водами не должен превышать емкости редуктора (примерно 40 мл). Скорость пропускания раствора через редуктор регулируют краном, устанавливая ее равной 4—8 мл/мин. Раствор осмия пропускают через редуктор. Когда уровень жидкости над висмутом дойдет до 2—3 мл, трижды промывают редуктор 15—20 мл 6 н. серной кислоты, так чтобы поверхность висмута не обнажалась. Если редуктор заряжен правильно, вся операция восстановления требует не более 25 мин.

Восстановленный раствор собирают в колбу Эрленмейера на 250 мл, добавляют избыток 0,01 н. раствора метаванадата аммония и 3—4 капли индикатора. Избыток метаванадата титруют 0,01 н. раствором соли Мора.

Определив при помощи соли Мора избыток метаванадата, вычисляют количество метаванадата, израсходованное на окисление осмия(IV) до осмия(VI). Титр метаванадата аммония устанавливают гравиметрическим или титриметрическим методом.

РОДИЙ

Титрование сульфатом железа (II)

Для определения родия предложено мало надежных титриметрических методов. Сырокомский и Прошенкова [479] после выпаривания растворов с серной кислотой окисляли родий висмутатом натрия и, отфильтровав осадок, титровали родий(V) раствором соли Мора. Конечную точку определяли по переходу окраски индикатора (фенилантраниловой кислоты) в желто-зеленую.

Мак-Брайд и Клутт [480] установили, что в присутствии иридия восстановление висмутатом натрия ускоряется и результаты

определения родия занижены. Иридий окисляется до неопределенной степени окисления. Это обстоятельство очень ограничивает применимость метода. Кроме того, возникают трудности из-за неясно выраженной конечной точки титрования. Однако этот метод можно использовать при массовых анализах после отделения родия от других металлов.

Методика 117 [479]

К раствору родия(III) добавляют 15 мл концентрированной серной кислоты, выпаривают и нагревают до появления густых паров серной кислоты. Желтый раствор охлаждают и разбавляют водой до 125 мл. Добавляют 1 г висмутата натрия и выдерживают смесь несколько часов. Отфильтровывают коричневый осадок и хорошо промывают его 3,5 л. серной кислотой. Белый цвет осадка указывает на то, что прибавленное количество висмутата натрия недостаточно. Сине-фиолетовый фильтрат титруют 0,01 н. раствором соли Мора до исчезновения окраски. Затем добавляют 2–3 капли индикатора (0,04%-ного водного раствора фенилантраниловой кислоты) и оставляют на несколько минут. Заканчивают титрование стандартным раствором соли Мора до перехода вишнево-красной окраски в желто-зеленую. Последнее титрование следует проводить медленно. Титр раствора соли Мора устанавливают по раствору родия известной концентрации.

Титрование тионалидом

Обычно используемый в качестве осадителя тионалид применяют для титриметрического определения родия. Киниц и Ромбок [302] выпаривали растворы хлорида родия с серной кислотой для превращения хлоридов в сульфаты, так как хлорид родия, осаждаясь в виде смешанного соединения с тионалидом родия, мешает определению. Метод основан на осаждении родия избытком тионалида и титровании последнего стандартным раствором иода. Иод добавляют с небольшим избытком, который затем оттитровывают тиосульфатом натрия. Метод прост, но менее точен, чем гравиметрический.

Методика 118 [302]

К раствору хлорида родия, содержащему 0,25–10,0 мг родия, добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты. Выпаривают до паров серной кислоты для удаления хлоридов. Разбавляют раствор водой до 50 мл и приливают в избыток отмеренный объем стандартного раствора тионалида в уксусной кислоте. Нагревают в течение 1 час до коагуляции желтого осадка тионалида родия. Горячую смесь фильтруют и промывают осадок небольшим объемом уксусной кислоты. Фильтрат охлаждают, прибавляют небольшой избыток 0,01 н. раствора иода и титруют его 0,01 н. раствором тиосульфата натрия.

Стандартный раствор родия можно приготовить из точной павески чистого хлорида родия. Навеску растворяют в небольшом количестве воды и приливают несколько миллилитров 18 н. серной кислоты. Выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в воде, переносят в мерную колбу на 50 мл

и доводят до метки водой. Титр этого раствора устанавливают гравиметрическим методом (методика 82).

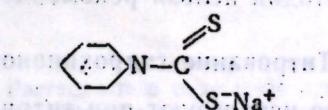
Расчет результатов определения довольно сложен, так как методика основана на двух обратных титрованиях. Количество родия определяют по количеству затраченного тионалида. Последний определяют косвенно, прибавляя избыток иода, который в свою очередь определяют титрованием тиосульфатом натрия. Поэтому удобнее всего установить титр в две стадии, каждая из которых проводится по вышеупомянутой методике. Желательно, чтобы нормальность растворов тиосульфата натрия и иода была одинаковой.

На первой стадии точный объем стандартного раствора родия сливается с соответствующим точно измеренным объемом раствора тионалида. Далее поступают, как описано в методике выше. Избыток тионалида, находящийся в фильтрате, обрабатывают, например, 20 мл 0,01 н. раствора иода, избыток которого титруют 6,0 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия. Следовательно, на избыток тионалида идет $20,0 - 6,0 = 14 \text{ мл } 0,01 \text{ н. раствора иода}$.

На второй стадии повторяются те же процедуры, что и на первой, но без прибавления раствора соли родия. Тогда если, например, на 20,0 мл 0,01 н. раствора иода расходуется 4,5 мл 0,01 н. раствора тиосульфата натрия, то количество раствора иода, эквивалентное избытку тионалида, равно $20,0 - 4,5 = 15,5 \text{ мл}$. Следовательно, разность $15,5 - 14 = 1,5 \text{ мл}$ эквивалентна количеству родия, взятому на первой стадии. Из этого опыта может быть найден фактор для родия, выраженный в миллилитрах раствора иода.

Описанный метод удобен при массовых анализах родия в отсутствие иридия. Но из-за большого числа необходимых стандартных растворов он не оправдывает себя для единичных анализов. В таких случаях гораздо лучше применять гравиметрический метод, тем более что он значительно более точен.

Титрование 1-пиперидиндитиокарбаматом натрия



Для титриметрического определения платины (методика 127) и палладия (методика 126) успешно применяют диэтилдитиокарбамат, однако для титриметрического определения родия пригоден только пиперидиндитиокарбамат натрия. Пшеницын и Федоренко [481] применили этот реагент для определения от 3 до 300 мг родия. При меньших количествах родия конечная точка определяется неточно, а при больших осадок неполностью растворяется в дихлорэтане. Этот метод имеет некоторые ограничения, например: количество титрующего реагента должно приблизительно соответствовать количеству родия, кислотность должна быть равной 0,7–1,2 н. и к конечной точке следует приближаться постепенно, другие платиновые металлы должны отсутствовать.

Методика 119 [481]**Реагенты**

Титр водного раствора 1-пиперидинидтиокарбамата устанавливают по раствору родия с известным содержанием металла. Раствор готовят заново каждые 5–6 дней.

Готовят 1 M раствор хлорида олова(II) растворением соли в 0,9 M соляной кислоте. Оставляют на несколько дней, после чего отфильтровывают нерастворившийся осадок.

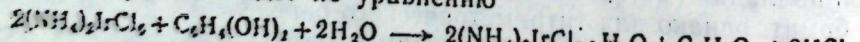
Ход анализа. Раствор хлорида родия, содержащий 0,003–0,03 мг родия, помещают в стакан на 50 мл. Прибавляют 1 мл раствора, содержащего 0,3 мг хлорида натрия в 1 мл, и выпаривают на водяной бане. Удаляют соляную кислоту путем попеременного выпаривания с горячей водой (3–4 раза). Сухой остаток смывают 2,5 мл 0,90 M соляной кислоты в пробирку (диаметром 20 и высотой 110 мм) с пришлифованной пробкой. Прибавляют 0,5 мл раствора хлорида олова(II) и нагревают в течение 10 мин в стакане с кипящей водой. Затем охлаждают, добавляют 10 мл дихлорэтана и титруют стандартным раствором 1-пиперидинидтиокарбамата натрия соответствующей концентрации. Реагент прибавляют по 0,05–0,1 мл, после прибавления каждой порции закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают 10–15 раз, чтобы желтый осадок, находящийся в водном слое, полностью перешел в свой дихлорэтана. Конечную точку определяют по обесцвечиванию водного слоя, окраску которого сравнивают с окраской холостой пробы.

ИРИДИЙ

Опубликовано около двенадцати титриметрических методов определения иридия. Из них большая часть представляет собой потенциометрическое титрование, основанное на окислении иридия(III) или восстановлении иридия(IV). В некоторых случаях возможно визуальное определение конечной точки титрования. Ни одну из этих методик нельзя рекомендовать.

Титрование гидрохиноном

Гидрохинон часто используют при титриметрическом определении иридия. Конечную точку устанавливают потенциометрически или с помощью индикатора. Рябчиков [472, 477] предположил, что реакция идет по уравнению



Для перевода иридия в четырехвалентное состояние в качестве окислителя применяют хлор. После удаления его избытка иридий(IV) титруют потенциометрически. Титр раствора гидрохинона обычно устанавливают по навеске чистой соли иридия. Родий и платина не мешают определению. Титрование можно проводить на воздухе.

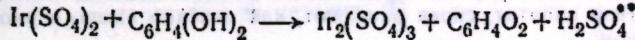
Милашко и Паолони [482] использовали в качестве индикатора при титровании гидрохиноном *o*-диазинидин. Эти авторы исследовали сплавы свинца с иридием. Они отделяли свинец

растворением в азотной кислоте, а нерастворимый остаток, содержащий загрязненный иридий, затем хлорировали. Раствор хлоридов обрабатывали царской водкой, чтобы перевести иридий в четырехвалентное состояние. В качестве титрующего реагента можно применять и гексацианоферрат(II) калия. Метод визуального титрования предложили Пшеницын и Прокофьев [483], использовав в качестве индикатора дифениламин. Титрующими реагентами служили соль Мора или хлорид титана(III). При титровании солью железа(II) в качестве индикатора рекомендуется 1,10-фенантролин. Иридий(IV) титруют также *n*-метиламинофенолом и *n*-аминофенолом [484].

Наиболее широко использовал титрование гидрохиноном Поллард [35], который применял этот метод для определения 0,1–0,001 мг иридия. Раствор иридия после его отделения от других металлов обрабатывали смесью серной кислоты и сульфата лития, хлорной кислотой и 3,3'-дихлорбензидином в качестве индикатора и нагревали в течение точно установленного времени до получения розово-фиолетового соединения иридия. Полученный раствор титровали гидрохиноном до исчезновения желтой окраски индикатора, каплю которого добавляли перед самым концом титрования. Результат всегда легко проверить, окислив иридий и вновь оттитровав его гидрохиноном. Титр раствора гидрохинона определяли по раствору чистой соли иридия. Состав розово-фиолетового соединения иридия(IV) неизвестен*. Интенсивность его окраски зависит от многих факторов, и поэтому необходимо обращать внимание на точное выполнение всех условий титрования.

Методика 120 [35]**Реагенты**

Титрующий реагент. Растворяют в воде 0,424 г гидрохинона, добавляют 10 мл холодной 18 н. серной кислоты и доводят раствор до 500 мл. Из аликовтной части этого раствора готовят другой раствор, разбавленный в десять раз. Один миллилитр последнего реагирует с 0,100 мг иридия согласно уравнению:



Смесь серной кислоты и сульфата лития. Помещают 8 г моногидрата сульфата лития в кварцевую чашку и нагревают для удаления кристаллизации.

* Соединение иридия, образующееся в таких растворах, было выделено в твердую фазу. Изучение его состава и свойств показало, что иридий входит в состав комплексного аквогидроксокатиона типа $[\text{Ir}_n^{IV}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_f]^{(4n-f)+}$ [Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г., ЖНХ, 4, 832 (1960)]. — Прим. ред.

** Сульфатов иридия указанного состава в этих условиях не образуется, поэтому правильнее уравнение писать в форме $\text{Ir}(\text{IV}) + \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ir}(\text{III}) + \text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{H}^+$. — Прим. ред.

ционной воды. Прибавляют 30 мл 98%-ной серной кислоты и нагревают при перемешивании до растворения.

Стандартный раствор иридия. Помещают 10 мг иридия в виде губки в жаростойкую пробирку длиной 7,5 см и внутренним диаметром 0,5 см. Поверх иридия насыпают чистое олово, затем плавленую буру. Смесь покрывают порошком сухого бромида калия слоем 1 см. Нагревают до ярко-красного каления, начиная с бромида калия и опуская горелку ниже, пока вся смесь не расплывается. Встряхивают пробирку 15 мин, чтобы смесь превратилась в однородный сплав. Затем охлаждают пробирку, разбивают ее и вымывают сплав горячей водой.

Оловянный сплав помещают в пробирку 178×32 мм, заполненную смесью серной кислоты и сульфата лития. Этую пробирку вставляют в другую, большую по размеру (203×38 мм), содержащую 30 мл раствора сульфата аммония в серной кислоте (50 г сульфата аммония в 70 мл 98%-ной серной кислоты). Насыпают во внешнюю пробирку несколько маленьких кусочков кокса или другого подобного материала, чтобы пробирки не соприкасались. Закрепляют внешнюю пробирку зажимом с кольцом, поддерживающим внутреннюю пробирку. Нагревают внешнюю пробирку до начала кипения кислоты. Затем регулируют нагрев так, чтобы пары кислоты конденсировались примерно на 3 см выше поверхности жидкости. Оловянный сплав быстро растворяется. При этом остается черный осадок и выделяются пузырьки сернистого газа. Черный осадок (иридий) растворяется примерно за 2 час с образованием коричневого раствора, который при охлаждении синеет. Синий раствор разбавляют, охлаждают и доводят водой до 100 мл. При этом раствор приобретает фиолетовый оттенок. При длительном стоянии он бледнеет.

Индикатор. Растворяют 0,1 г 3,3'-дихлорбензидина в 10 мл серной кислоты (1:2) и разбавляют до 100 мл.

Ход анализа. Анализируемый стандартный раствор иридия помещают в кварцевую пробирку 152,4×19 мм и добавляют 5 капель смеси серной кислоты и сульфата лития, 2 капли 72%-ной хлорной кислоты и 1 каплю 3,3'-дихлорбензидина. Обмывают стенки пробирки водой и кипятят, чтобы сконцентрировать кислоту. Продолжают нагревать пробирку на верхней части пламени (высотой 6 см), наблюдая за изменением окраски. Вследствие окисления индикатора раствор становится желтым, затем коричневым и, наконец, бледнеет. После исчезновения окраски нагревают еще 2 сек. За это время раствор приобретает розово-фиолетовый цвет иридия(IV). Пробирку немедленно вынимают из пламени и врачают в почти горизонтальном положении, чтобы горячая кислота покрыла ее стенки примерно наполовину. Охлаждают, добавляют 2 мл воды, снова нагревают и слабо кипятят 10 сек, чтобы удалить хлор и двуокись хлора. Затем охлаждают и титруют раствором гидрохинона до почти полного исчезновения розово-фиолетовой окраски. Прибавляют 1 каплю индикатора и оставляют на 1 мин. За это время раствор становится желтым. Титрование продолжают до исчезновения желтой окраски. Затем раствор кипятят, снова окисляют, как описано выше, и вновь титруют гидрохиноном.

Примечания. 1. Если окисление хлорной кислотой проводить более 2 сек, результаты определения завышаются.

2. С фиолетовым соединением могут реагировать следы восстановителей, загрязняющие реактивы. Поэтому необходимо проводить холостой опыт.

Титрование сульфатом железа (II)

Для титrimетрического определения иридия часто используют сульфат железа(II) и соль Мора. Гринберг и Птицын [485] изучали потенциометрическое восстановление сернокислых рас-

творов иридия(IV) солью Мора и количественное окисление иридия(III) перманганатом калия.

Козяр [486] показал, что точность этих методов 0,2%. Платина(IV), родий(III) и палладий(II) не мешают. Пшеницын и Прокофьев [483, 487] также применяли в качестве титранта сульфат железа(II) в присутствии индикатора 1,10-фенантролина. Мак-Брайд и Клутт [480] титровали сульфатом железа(II) растворы иридия, предварительно выпаренные с серной кислотой и затем окисленные в течение 10 час сульфатом церия(IV). Прямое титрование иридия(III) окислителем дает плохие результаты, видимо, из-за медленного хода реакции. Для титрования восстановителем можно также использовать хлорид титана(III). Платина и родий не мешают определению. Рутений и осмий удаляют в виде летучих четырехокисей при предварительном окислении раствора азотной кислотой. На кривой титрования кроме скачка потенциалов, отвечающего восстановлению сульфата церия(IV), имеется еще два скачка, отвечающих полному восстановлению иридия(IV) до иридия(III). Первый соответствует одноэлектронному, а второй — полуэлектронному восстановлению. Определение облегчается тем, что вблизи конечной точки титрования раствор обесцвечивается. Метод применим для определения 2—20 мг иридия; для больших количеств точность метода около 1%.

Методика 121 [480]

Реагенты

Окислитель. 0,1 н. раствор сульфата церия(IV) в 0,5 н. серной кислоте.

Восстановитель. Готовят 0,01 н. раствор сульфата железа(II) в 0,2 н. серной кислоте растворением в деаэрированной воде соответствующей навески соли Мора и сохраняют в склянке, снабженной двумя ловушками спирогаллом, предохраняющими раствор от контакта с воздухом. Титр раствора устанавливают потенциометрически по 0,01 н. раствору бихромата калия, приготовленному из перекристаллизованного реагента.

Стандартный раствор иридия. Навеску хлорида иридия(IV), взятую из расчета 2 мг на миллилитр раствора, растворяют в 0,05 M соляной кислоте. Титр раствора устанавливают по методике 89.

Аппаратура

Авторы [480] использовали потенциометр и гальванометр марки Leeds and Northrup. Индикаторный электрод — платиновая проволока, электрод сравнения — насыщенный каломельный. Каломельный электрод соединен с ячейкой с помощью ключа, заполненного сульфатом аммония и агар-агаром. Включен ключ, опущенного в ячейку, вплавленная стеклянная пористая пластина. Это устройство предохраняет ячейку от попадания в нее ионов хлора, а каломельный электрод — от попадания сульфат-ионов.

Ход анализа. Раствор иридия наливают в стакан соответствующего размера и прибавляют 15—20 мл концентрированной серной кислоты. Нагревают до появления паров серной кислоты и еще 20—30 мин. При этом коричневый раствор $[IrCl_6]^{2-}$ обесцвечивается. Охлаждают раствор и разбавляют

его 100 мл воды. Прибавляют для окисления иридия избыток раствора церия(IV) (обычно 1—2 мл 0,1 н. раствора) и выдерживают на паровой бане не менее 10 час. Затем охлаждают до комнатной температуры и потенциометрически титруют раствором сульфата железа(II), титр которого установлен также потенциометрически по стандартному раствору иридия.

Примечания. 1. Окисленный иридий имеет обычно малиново-красную окраску, но может иметь и другой оттенок в зависимости от взятого избытка сульфата церия(IV).

2. Титруют, прибавляя по 0,1 мл реагента; окраска раствора иридия меняется перед последним, третьим скачком потенциала. Первый скачок на кривой титрования отвечает восстановлению избытка окислителя. Как и следовало ожидать, относительная ошибка максимальна при титровании малых количеств иридия. Общий объем восстановителя, затрачиваемый на титрование иридия, вычисляют по разности между третьим и первым скачками потенциалов. Средняя ошибка для 5 мг иридия не превышает 1%.

By и Йост [488] получили хорошие результаты при титровании тиосульфатом натрия иода, выделяющегося при реакции между иридием(IV) и избытком иодида калия в солянокислом растворе.

Гринбергом с сотр. [485, 489] этот метод не был одобрен; предложенный ими метод, видимо, более приемлем. Гринберг применил для восстановления иридия(IV) до иридия(III) хлорид меди(I). Раствор насыщали воздухом, чтобы окислить избыток меди(I), и титровали иридий(IV) потенциометрически перманганатом калия [489]. Точность результатов около 1%. Рябчиков и Нерсесова [490] потенциометрически титровали иридий(IV) хлоридом меди(I) в атмосфере двуокиси углерода. Этот метод довольно неудобен, так как титрант очень легко окисляется воздухом. В качестве реагентов можно использовать также хлорид титана(III) [480, 483] и гексацианоферрат(II) калия [482, 491].

Для потенциометрического титрования иридия применяют аскорбиновую кислоту. Платина и родий при этом не мешают, но ошибки определения достигают 5% [487].

Из всех титrimетрических методов определения иридия автор рекомендует восстановление сульфатом железа(II). Во всех методах требуется в какой-то степени отделить иридий от примесей. Хотя о влиянии золота на результаты титрования в методиках не говорится, по-видимому, все восстановители осаждают этот металл. При титровании сульфатом железа(II) золото и платина выделяются в виде металлов, причем часть платины может раствориться. В этом методе особенно интересно то, что родий не мешает определению иридия. Это важное преимущество, поскольку родий и иридий часто содержатся в анализируемых материалах в сравнимых количествах.

ПАЛЛАДИЙ

Предложено более десятка методов титrimетрического определения палладия. Многие из них основаны на образовании нерастворимых соединений палладия. В таких реакциях для установления стехиометрической конечной точки используют некоторые физические методы. Другие методы основаны на обратном титровании избытка стандартного раствора комплексующего реагента. Ни один из титrimетрических методов нельзя применять без учета многих факторов даже при анализе простых смесей платиновых металлов. Лишь немногие из этих методов применимы для массовых анализов простых сплавов, качественный и количественный состав которых мало изменяется.

Турбидиметрическое титрование

Титрование иодидом калия

Первый титrimетрический метод определения палладия описан, видимо, Керстинг [492], который титровал раствор палладия непосредственно иодидом калия до исчезновения коричневой окраски иодида в отстоявшейся жидкости. Этот метод, несомненно, может привести к значительным ошибкам. Пшеницын и Гинзбург [493, 494] титровали палладий иодидом калия потенциометрически. Предварительное прибавление гидрохинона в качестве восстановителя устраняет мешающее действие платины(IV), родия(III) и иридия(IV). Влияние платины(IV) можно устраниТЬ также добавлением ионов калия, осаждающих платину в виде гексахлороплатината(IV) калия.

Наиболее удовлетворительная методика титрования иодидом калия предложена Аткинсоном с сотр. [495—497]. По этой методике [495] сплав палладия с рутением обрабатывают соляной кислотой, в которую добавлено немного азотной кислоты. После растворения сплава прибавляют раствор сульфата железа(II), чтобы восстановить все вещества, способные окислить титрующий реагент (0,01 M раствор иодида калия). Для ускорения коагуляции и осаждения используют центрифугу. Точность метода в присутствии 5% никеля, иридия, платины, родия, вольфрама, молибдена, меди и олова составляет 0,5% и даже выше.

При анализе сплавов, содержащих золото или серебро, в методику вносят изменения. Анализируемый раствор, содержащий золото, после добавления сульфата железа(II) оставляли на час. При наличии серебра его осаждали в виде хлорида, а затем отбирали на анализ аликвотную часть отстоявшегося раствора. Ошибка, возникающая за счет абсорбции палладия хлоридом

серебра и составляющая 0,5%, лежит в пределах точности метода.

Во второй статье [496] иодидный метод предлагали применять для ряда бинарных сплавов палладия с платиной, родием, иридием, серебром, золотом, медью, оловом, молибденом, вольфрамом и никелем. В методику было внесено небольшое изменение для удаления избытка азотной кислоты, применявшейся для растворения сплавов. При анализе сплавов палладий — серебро увеличивают концентрацию соляной кислоты, чтобы перевести в раствор хлорид серебра. В этом случае титруют совместно серебро и палладий, а затем определяют серебро из отдельной пробы титрованием иодидом калия в аммиачной среде. Этот вариант метода имеет весьма ограниченное применение.

Авторы [497] дали обзор методик титрования иодидом и предложили усовершенствованный способ определения конечной точки титрования. Они установили, что потенциометрическая индикация конечной точки в присутствии сульфата железа(II) невозможна, и указали, что при повышенной температуре, низкой кислотности и большом избытке железа(II) палладий(II) может восстановиться до металла. При соблюдении всех предписанных условий этот метод определения конечной точки титрования по появлению мутти не отличается такими недостатками, как растворимость осадка или адсорбция посторонних ионов.

Методика 122 [495]

Реагенты

Стандартный раствор палладия (1 г/л). Металл растворяют в царской водке и удаляют окислы азота трехкратным выпариванием с соляной кислотой. Доводят раствор до нужного объема 1 M соляной кислотой.

Раствор иодида калия. Растворяют 1,8603 г иодида калия (высушенногопри 120° в течение 2 час) в 1 л дистиллированной воды, из которой азотом вытеснен растворенный кислород. Таким же образом нужно ежедневно удалять кислород из раствора иодида калия. Раствор сохраняют в темной, плотно закрытой склянке. Титр приготовленного описанным способом раствора равен 0,01 н., однако лучше установить его по стандартному раствору палладия. Раствор неустойчив, поэтому титр его нужно проводить каждую неделю.

Раствор сульфата железа(II). Растворяют 20 г кристаллического сульфата железа(II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 100 мл дистиллированной воды; подкисленной несколькими каплями концентрированной серной кислоты. Раствор сульфата железа(II), применяемый для определения титра иодида калия по раствору палладия, должен быть 15%-ным (вес/объем) во избежание восстания палладия.

Ход анализа. Помещают 15 мг сплава в круглодонную колбу на 100 мл из стекла пирекс. Прибавляют 0,20 мл концентрированной соляной кислоты и 0,04 мл концентрированной азотной кислоты. Нагревают на водяной бане примерно при 85°. После растворения сплава пропускают через раствор воздух для вытеснения коричневых паров окислов азота. Прибавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты и 15 мл раствора сульфата железа(II).

Титруют при энергичном перемешивании 0,01 л. раствором иодида калия, прививая примерно на 0,5 мл меньше ожидаемого количества реагента. Колбу закрывают пробкой, сильно встряхивают в течение минуты, затем отбирают в пробирку около 5 мл суспензии и центрифугируют 15 сек со скоростью 8500 об/мин. К прозрачному раствору в пробирке прибавляют 1 каплю титрующего реагента и наблюдают за появлением помутнения, вызванного выделением иодида палладия(II). Это удобнее делать, помещая пробирку в середину стакана, в котором одна стенка покрыта луковой кожурой (с внутренней стороны). Титруют при дневном свете. Муть заметна яснее, если капли иодида калия попадают на поверхность жидкости с короткого расстояния, а не стекают с края пробирки.

Содержимое пробирки выливают обратно в колбу и прибавляют из бюретки новую порцию иодида калия. Встряхивают колбу 5 сек, отбирают порцию суспензии, центрифугируют и проверяют, как описано выше. Титрование продолжают до тех пор, пока добавление к центрифугату капли иодида калия не перестанет вызывать заметного помутнения.

Приложения. 1. При наличии навыка эта методика не требует много времени.

2. Метод определения конечной точки титрования по помутнению используется при опробовании металла ювелирами как метод «есть или нет».

Титрование диэтилдитиоfosфатом никеля

Для титриметрического определения палладия применяли различные варианты иодидного метода. Для титрования растворов, содержащих иодид палладия, использовали диэтилдитиофосфат никеля $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Ni$ [381]. Метод пригоден для определения 1—15 мг палладия. Реакция проходит на ходу мгновенно и количественно. Красно-коричневый цвет осадка иодида палладия в конце титрования переходит в желтый. Реакция протекает согласно уравнению



Чтобы устранить мешающее действие платины, добавляют гидросульфит натрия, образующий устойчивый комплекс с платиной (II). Метод применим для определения палладия в сплавах, содержащих платину. Для сплавов, содержащих медь, он не годится.

Методика 123 [381]

Диэтилдитиоfosфат никеля. Соль перекристаллизовывают, чтобы получить препарат с температурой плавления 105–106°С. Растворяют 1 г чистого препарата в дистиллированной воде и разбавляют до 100 мл. Титр этого раствора определяют либо добавлением стандартного раствора иода и обратным титрованием его избытка раствором тиосульфата натрия, либо по стандартному раствору палладия. Последний способ предпочтительнее.

Ход анализа. Помещают 1—2 мл раствора хлорида палладия, содержащего 1,5—4,5 мг палладия, в маленький стакан и добавляют раствор иодида калия (около 0,5 мг соли на 1 мл раствора палладия). Приливают равный объем 2 M соляной кислоты и титруют вишнево-красный раствор стандартным раствором диэтилдитиофосфата до исчезновения коричневой окраски и образования желтой смеси осадка с раствором.

В присутствии платины после прибавления иодида калия вносят 10—20-кратный избыток гидросульфита натрия. При этом в результате разложения иодида калия и образования устойчивого комплекса сульфита платины раствор приобретает светло-желтую окраску. Прибавляют соляную кислоту, чтобы образовался осадок иодида палладия, и титруют его, как описано выше.

Титрование другими осадителями

Как и следовало ожидать, для титриметрического определения палладия можно использовать и другие известные реакции осаждения. Осадителями могут служить тиосульфат натрия, диметилглиоксим, 1-нитрозо-2-нафтол, β -фурфуральдоксим, купферон, диэтилдитиокарбамат, 1,10-фенантролин, 5-амино-тиазолин-2-тиамид и нитрон. Главная трудность, несомненно, заключается в определении конечной точки титрования.

Тиосульфат натрия был использован Рябчиковым [477] для потенциометрического титрования палладия в нейтральной среде при 80°. Конец титрования соответствовал полному осаждению сульфида палладия.

Диметилглиоксим применил Карабаш [498] для определения 1—50 мг палладия в растворах соляной и серной кислот (менее 0,2 н.) в отсутствие золота и платины(II). Небольшие количества платины(IV) допустимы. Титр этанольного раствора титрующего реагента устанавливали по раствору чистого палладия. К раствору палладия добавляли четыреххлористый углерод или хлороформ и в ходе титрования экстрагированный осадок удаляли. При приближении к точке эквивалентности следует приливать четыреххлористый углерод небольшими порциями и титровать до тех пор, пока органический слой не обесцветится, что указывает на стехиометрический конец титрования.

Гетерометрическое титрование

Гетерометрическое титрование отличается от турбидиметрического тем, что оно связано с первой стадией осаждения и поэтому характер осадка при определении конечной точки титрования не играет роли.

Бобельский с сотрудниками предложил несколько гетерометрических методов определения благородных металлов, используя для этого известные реакции осаждения. Гетерометрическое титрование сводится к прибавлению титранта (осадителя) в сосуд, через который вертикально проходит свет, падая на фотометрическую ячейку. Получают кривые гетерометрического титрования, фактически являющиеся кривыми светопоглощения, и находят на этих кривых первый максимум поглощения. Конечную точку титрования находят по точке пересече-

ния кривой объем реагента — поглощение с горизонтальной линией, проведенной через максимальные значения поглощения. Обычно прибавляют по 0,1—0,2 мл раствора и отмечают показания гальванометра после установления постоянных значений. Скорость перемешивания раствора около 600 об/мин.

Следует указать, что ценность метода гетерометрического титрования не ограничивается аналитическим применением. Опубликованы интересные данные о составе осадков, отвечающих максимумам оптической плотности.

Бобельский с сотр. использовал в качестве титрующих реагентов 1-нитрозо-2-нафтол [499] и диэтилдитиокарбамат [500]. Этанольный раствор 1-нитрозо-2-нафтола применяли для определения менее 0,2 мг палладия. Титрованию мешают хлориды, в то время как многие анионы, например нитраты, не оказывают существенного влияния. Авторы считают, что этот метод в три раза чувствительнее титрования диметилглиоксимом, однако при использовании последнего медь не мешает. В случае 1-нитрозо-2-нафтола отношение палладия к осадителю оказалось равным 1 : 3, что вызывает удивление.

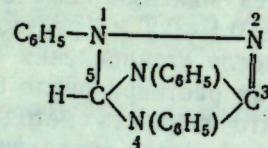
При помощи диэтилдитиокарбамата [500] из одного раствора, pH которого близок к pH чистой уксусной кислоты, в присутствии большого избытка хлорида аммония можно одновременно определить золото и палладий. На кривой получаются два максимума оптической плотности, первый из которых отвечает комплексу золота, а второй — сумме комплексов золота и палладия. Если в растворе содержится также и плата, второй максимум поглощения отвечает сумме комплексов трех металлов. При этом используют немного измененную и менее удобную методику. Титрования можно проводить также и в слабощелочных растворах. Методы рекомендуются для количеств палладия порядка 1 мг.

1,10-Фенантролин применяли для гетерометрического определения палладия, платины и золота [501]. Изменяя состав раствора, получали шесть различных соединений. Каждое из них можно использовать для определения металлов.

Для определения менее 5 мг палладия применяли 0,01 M раствор диметилглиоксина. Полное осаждение происходит при pH ниже 5; при pH 11 осадок целиком растворяется. Данные о влиянии других платиновых металлов не приведены, однако можно ожидать, что мешать будут только золото и платина.

5-Иминотиазолин-2-тиамид [503] использовали для гетерометрического титрования микроколичеств палладия. Реакцию проводили в этанольных растворах. Ошибки метода довольно велики.

Гетерометрическое титрование нитроном



Нитрон применяют для гетерометрического титрования палладия в роданидном растворе. В этих условиях образуется одно комплексное соединение, которое используют в аналитических целях. Ниже приведены методика определения палладия и описание необходимых приборов. Методика титрования другими реагентами идентична.

При титровании нитроном не мешают никель, железо(III), медь(II), кобальт(II), свинец и хром(III). Желательно, чтобы палладий был отделен от других платиновых металлов. Осадку приписывают формулу $[Pd(\text{нитрон})][Pd(\text{CNS})_4]$.

Методика 124 [504]

Раствор нитрона. К 0,7802 г нитрона прибавляют 7 мл уксусной кислоты и доливают до 250 мл водой. Из этого раствора готовят более разбавленные растворы, обычно используемые при титрованиях. Основной раствор готовят заново каждые несколько дней. Растворы нужно хранить в темно-коричневых склянках. Их титр устанавливают по раствору хлорида калия, титр которого определен гравиметрически.

Приборы. См. гл. 7, рис. 23.

Применяют калиброванные микробюретки на 5 мл с ценой деления 0,01 мл. Узкий конец бюретки согнут под углом таким образом, чтобы он входил в отверстие гетерометра и попадал в реакционный сосуд. В ходе титрования с начала и до конца реакции бюретку нельзя сдвигать с места.

Реакционный сосуд представляет собой стеклянный цилиндр диаметром 3–5,2 см, вставленный в металлическую рамку. Сосуд имеет плоское дно и изготавливается из трубы подходящего размера. Обычно используют сосуд диаметром 4 см. Его помещают в металлическую рубашку, соединенную с водяным терmostатом (20°). Внешние стенки рубашки покрыты изоляционным материалом. В некоторых случаях, особенно при изучении химических реакций при высоких концентрациях (0,1–0,01 M), используют другие сосуды 20 мл.

Вертикальную стеклянную мешалку вставляют в полый металлический стержень и погружают в жидкость, находящуюся в реакционном сосуде. Мешалка легко вынимается из раствора, что предохраняет ее от поломки при перемещении сосуда. Металлический стержень, в который вставляется мешалка, вращается вокруг своей оси, а его верхний конец соединен шкивом с мотором. С помощью системы передач скорость вращения можно изменять. Обычно мешалка вращается со средней скоростью. Перемешивание необходимо для образования в растворе суспензии осадка, выделяющегося при реакции. Перемешивание следует проводить с постоянной скоростью, что осуществляется при помощи электронного регулятора. Скорость перемешивания подбирают таким образом, чтобы показания гальванометра были стабильны.

Следует избегать образования пузырьков на поверхности жидкости, так как они вызывают колебания стрелки гальванометра.

Гетерометр, используемый Бобтельским, представляет собой фотометр с устройством для вертикального прохождения света, приспособленный для измерения светопоглощения суспензий, образующихся при гетерометрических титрованиях. Осветителем служит электрическая лампа (от карманного фонаря на 3–5 вт), соединенная через реостат с батареей (6 в). Лампа расположена над центром реакционного сосуда, причем расстояние ее от сосуда можно изменять.

Для окрашенных растворов применяют соответствующие светофильтры, устрашающие влияние окрашенных компонентов раствора. Специальных фильтров обычно не требуется. В большинстве случаев можно пользоваться либо светофильтрами Корнига, выделяющими узкую полосу пропускания, либо красным, зеленым или сине-фиолетовым светофильтром. В редких случаях, когда эти фильтры не подходят, перед фотоэлементом помещают стеклянный сосуд, заполненный окрашенным раствором с концентрацией, в десять или более раз превосходящей концентрацию исследуемого раствора. Таким способом влияние окраски полностью устраивается. Если исследуемый раствор чувствителен к свету, лампу заворачивают в красный целлофан, который служит также и красным фильтром. Цвет осадка обычно влияет мало, тогда как при работе с окрашенными растворами стеклянный фильтр необходим.

Во избежание рассеивания света при добавлении реагента к раствору в ходе титрования над реакционным сосудом помещена диафрагма.

Фотоэлемент, расположенный под реакционным сосудом, соединен с гальванометром через точный потенциометр. С помощью подходящих шкал можно откалибровать потенциометр, установив стрелку гальванометра на нулевое деление шкалы. Максимальное отклонение стрелки гальванометра считано менее чем на 1 мк. Нулевая точка гальванометра не смещается во время титрования, показания на шкале стабильны и их можно отмечать с точностью до 0,001 мк.

Ход анализа. Раствор палладия, содержащий около 0,5 мг металла, выпаривают. Сухой остаток растворяют в воде, к которой прибавлено несколько капель соляной кислоты, и разбавляют до 20 мл водой. Кислотность раствора устанавливают приблизительно 0,1 н. Прибавляют 2 мл 1 M роданида калия и титруют 0,0015–0,002 M стандартным раствором нитрона. Титрование заканчивается за 5–10 мин. Обычно прибавляют 3–4 мл реагента до достижения конечной точки титрования и около 1 мл после окончания реакции.

Для получения калибровочной кривой строят график оптической плотности — объем раствора нитрона и проводят горизонтальную линию до пересечения с кривой титрования. Точка пересечения является конечной точкой титрования.

Титриметрические методы, основанные на обратном титровании избытка реагента

Для титриметрического определения палладия предложено несколько косвенных обратных титрований. Большая часть методов основана на прибавлении избытка раствора EDTA (этидиениаминтетрауксусной кислоты) и обратном титровании этого избытка одним из реагентов, количественно взаимодействующих с EDTA. Некоторые методы основаны на прибавлении к раствору палладия комплексного соединения какого-либо металла,

количественном замещении палладием этого металла в комплексном соединении и последующем титровании вытесненного иона металла EDTA.

Последний способ был использован Флашкой [505]. По его методике к раствору палладия прибавляют избыток концентрированного раствора тетрацианоникелата(II) калия. При реакции с палладием освобождается стехиометрическое количество никеля, которое в аммиачном растворе титруют EDTA с мурексидом в качестве индикатора до исчезновения фиолетовой окраски. Метод пригоден для определения 0,3—3,0 мг палладия. Автор книги считает, что этот метод можно рекомендовать. Сходная методика предложена Маджумдаром и Сен-Гупта [506], которые выделяли палладий осаждением в виде комплексов с α -николином, а затем растворяли осадок в тетрацианоникелате(II) натрия, взятом с небольшим избытком. Вытесненный никель титровали EDTA, используя в качестве индикатора мурексид.

Киннуунен и Мериканто [507] установили, что обратное титрование EDTA с мурексидом дает лишь приближенные результаты. Они предложили другой метод и применили его для определения палладия в солях платины. Метод заключается в прибавлении тетрацианоникелата(II) калия к солянокислому раствору соли платины, приливании буферного аммиачно-хлоридного раствора, избытка EDTA, аскорбиновой кислоты и эриохромового черного Т. Затем избыток EDTA титруют раствором сульфата марганца(II) до появления красной окраски, а затем — стандартным раствором EDTA до появления синей окраски. Известен еще один метод, более простой, но менее точный. Он заключается в титровании избытка EDTA в кислой среде интранимению автора, оба метода трудоемки, а данные, приведенные в статье [507], указывают на недостаточную их точность и воспроизводимость.

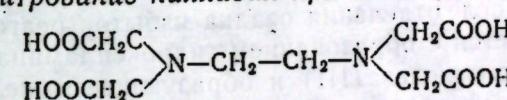
Обратное титрование EDTA можно проводить также 0,01 M раствором нитрата кальция при pH 10,5—14. Метод пригоден для определения 1—10 мг металла.

Видимо, наиболее удовлетворителен метод, предложенный Мак-Невином и Криге [509]. Эти авторы прибавляли небольшой избыток EDTA к раствору хлорида палладия, устанавливали pH 10 ± 1 и оттитровывали его стандартным раствором нитрата цинка с индикатором эриохромовым черным Т до появления красной окраски. Ценность метода заключается в том, что определению не мешает плата. Метод нельзя применять в присутствии родия, осмия и больших количеств иридия и рутения, но это не представляется большим недостатком, поскольку

содержание наименее растворимых платиновых металлов в анализируемых материалах обычно мало. Интервал определяемых концентраций палладия вполне приемлем.

Обычно лучшие результаты получаются при небольшом избытке EDTA. Оптимальные количества палладия не менее 35 мг. В более концентрированных растворах желтая окраска комплекса палладий—EDTA маскирует изменение цвета индикатора. При низких концентрациях палладия окраска эриохромового черного Т меняется от синей до ярко-розовой, а при высоких концентрациях — от желто-зеленой до ярко-розовой. Хлориды при содержании их 0,01—1,0 M не оказывают на титрование заметного влияния.

Титрование палладия при помощи EDTA



Методика 125 [509]

Реагенты

Стандартный раствор палладия. Растворяют 1,5 г чистого палладия в нескольких миллилитрах царской водки. Окислы азота удаляют выпариванием с соляной кислотой, как обычно. Во избежание образования нерастворимых форм при выпаривании досуха можно прибавить несколько миллиграммов хлорида натрия. Сухой остаток растворяют в 0,2 M соляной кислоте и доводят этим же раствором кислоты до объема 500 мл. Титр определяют соответствующим гравиметрическим методом.

Стандартный раствор цинка. Высушивают 1,8 г окиси цинка при 100° в течение 2 час, растворяют в минимальном объеме азотной кислоты (1:1) и разбавляют до 1 л. Определяют титр каким-либо гравиметрическим методом, например осаждением в виде пирофосфата цинка.

Стандартный раствор EDTA. Растворяют 5,5 г натриевой соли EDTA в 1 л дистиллированной воды. Устанавливают титр раствора комплексометрически, титруя его стандартным раствором цинка с индикатором эриохромовым черным Т.

Раствор индикатора. Растворяют 0,1 г эриохромового черного Т в 50 мл дистиллированной воды, к которой добавлено несколько капель 1 н. едкого кали.

Ход анализа. К раствору хлорида палладия(II) добавляют небольшой избыток стандартного раствора EDTA. Добавив 0,1 н. раствор едкого кали, устанавливают pH 10 ± 1 . Приливают 5 капель раствора эриохромового черного Т и титруют стандартным раствором цинка до точки эквивалентности, которую определяют по изменению окраски от синей или зеленой до ярко-розовой.

Другие методы обратного титрования

Предложены методы обратного титрования, основанные на предварительном выделении палладия с помощью обычных органических осадителей. Сырокомский и Губельбанк [510]

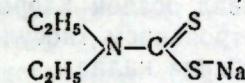
осаждали палладий диметилглиоксомом, купферроном или β -фуральдоксимом, растворяли выделенный комплекс в серной кислоте, затем добавляли стандартный раствор органического осадителя и избыток сульфата ванадила. Последний титровали стандартным раствором соли Мора. Такой метод громоздок и авторами не рекомендуется. Другой метод, предложенный Сырокомским и Губельбанком [510], основан на предварительном выделении палладия в виде хлоропалладата калия или аммония и прибавлении избытка соли Мора, который затем оттитровывают окислителем. Метод неудовлетворителен, и утверждение об отсутствии влияния малых количеств платины неправильно. Косвенный титриметрический метод предложен Гаиде [511]. Этот автор осаждал палладий (5—40 мг) из сернокислых растворов (12 н.) добавлением избытка стандартного раствора салицилальдоксина. После отделения осадка избыток реагента в фильтрате гидролизуется с образованием гидроксиламина. Затем прибавляют сульфат железа(III) и образующееся железо(II) титруют стандартным раствором перманганата калия. Приведенные результаты свидетельствуют о невысоких точности и воспроизводимости метода. Золото и платина, по-видимому, не мешают или мешают незначительно. Попытки использовать диметилглиоксим и другие оксими не имели успеха.

Необычный метод обратного титрования предложили Бурриель и Пино-Перес [512]. Авторы обрабатывали нейтральный раствор палладия избытком стандартного раствора цианида калия. Затем добавляли окись ртути(II), которая реагировала с избытком цианида, и образующийся при этом гидроксил-ион быстро оттитровывали серной кислотой по фенолфталеину.

Прямые титриметрические методы

Для прямого титриметрического определения палладия, кроме уже описанного титрования иодидом, известно мало методов. Поллард [161] применял диэтилдитиокарбамат для титрования 0,01—1,0 мг палладия. Раствор должен содержать соляную кислоту (1:1); сульфаты, иодиды и другие металлы мешают определению. В этом методе используют очень чувствительную цветную реакцию палладия с хлоридом олова(II), а на последней стадии титрования реакцию с хлоридом ртути(II). Образующийся комплекс палладия титруют дитиокарбаматом в присутствии бензола до тех пор, пока водная фаза не обесцветится.

Титрование диэтилдитиокарбаматом



Методика 126 [161]

Реагенты

Стандартный раствор палладия. Растворяют 0,1 г палладия в 2 мл царской водки (3:1) и выпаривают с соляной кислотой для удаления окислов азота. Прибавляют соляную кислоту (1:1) и доводят сю объем до 100 мл.

Титрующий реагент. Растворяют 0,5 г диэтилдитиокарбамата натрия в воде и фильтруют, чтобы удалить примеси маслянистых органических веществ. Разбавляют водой до 100 мл. Перед титрованием приготавливают раствор с концентрацией, приблизительно равной молярной концентрации анализируемого раствора палладия. Титр этого раствора устанавливают перед употреблением по стандартному 0,1%-ному раствору палладия.

Раствор хлорида олова(II). Нагревают 400 г дигидрата хлорида олова(II) и 200 мл концентрированной соляной кислоты в присутствии гранулированного олова на водяной бане в течение нескольких часов. Затем раствор фильтруют через асбест.

Ход анализа. К раствору хлорида палладия, содержащему 0,01–1,0 мг палладия, прибавляют 5 мл соляной кислоты ($d=1,16$), 5 мл воды и 1 мл раствора хлорида олова(II). После появления окраски прибавляют 5 мл бензала и титруют раствором диэтилдитиокарбамата из микробюретки. После добавления каждой порции реагента пробирку закрывают резиновой пробкой и встряхивают. Продолжают титрование до тех пор, пока водный слой не станет почти бесцветным. Затем приливают 5 капель 0,01%-ного раствора хлорида ртути(II). Встряхивают пробирку до появления красно-коричневой окраски и продолжают титрование до обесцвечивания водного слоя. При анализе более разбавленных растворов палладия (0,001–0,01 мг Pd) прибавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты, 1 мл воды, 2 капли хлорида олова(II) и 1 каплю раствора хлорида ртути(II), после чего титруют разбавленным (1 : 10) раствором диэтилдитиокарбамата.

ПЛАТИНА

Разработка титриметрических методов определения платины — широкое поле деятельности для исследователя-аналитика. До сих пор описано лишь небольшое число методов, причем все они имеют очень ограниченное применение. Такое невнимание к титриметрическим методам можно частично объяснить лишь небольшим числом осадителей для платины, найденных к тому же недавно. По мнению автора, в настоящее время имеется уже достаточно данных для развития титриметрических методов определения платины.

Первые титриметрические методы определения платины описаны Хинцем [513], де Конинком [514] и Раппом [515]. Они основаны на осаждении платины в виде хлороплатината калия или аммония, восстановлении их до металла и последующем титровании оставшихся в растворе хлорид-ионов нитратом серебра.

[513, 514]. Рапп [515] осаждал хлороплатинат избытком нитрата таллия(I), отфильтровывал осадок хлороплатината, а избыток таллия(I) определял титрованием тиосульфатом натрия в присутствии бихромата и иодида калия.

Как и следовало ожидать, одной из наиболее ранних реакций, которую можно было использовать для титриметрического определения платины, была реакция с иодидом калия. Она привлекла внимание многих исследователей, однако аналитического использования ее не последовало. Более полувека назад Петерсон [516] сообщил об успешном титровании тиосульфатом натрия свободного иода, образующегося при взаимодействии соли платины с избытком иодида калия. Он предположил, что реакция между иодидом и солью платины(IV) протекает стехиометрически с образованием иодида платины(II) и иода. Петерсон считал полученные им результаты точными, однако это мнение ошибочно. Гринберг и Окрова [517], занимавшиеся разработкой титриметрических методов определения платиновых металлов, провели сравнительное изучение различных вариантов иодидного метода. Поскольку применение спиртовых растворов иода ограничено, можно использовать раствор иода в водном растворе иодида калия; при этом получаются приближенные результаты, составляющие 94—98% теоретического значения. Полагают, что в результате реакции хлор в хлороплатинате замещается иодом с образованием гексаиодоплатината. Метод длителен и неточен и автором не рекомендуется.

Гринберг с сотр. [485, 518] описали также ряд методов, в которых для прямого титрования платины, а также титрования платины, иридия и железа используется перманганат калия. Гринберг обсуждал механизм реакции окисления и приписал продукту реакции платины(II) состав $K_2PtCl_4(OH)_2$ [519]. В разбавленных сернокислых растворах платина(II) и иридий(III) окисляются перманганатом до $K_2PtCl_4(OH)_2$ и K_2IrCl_6 . Платину в присутствии иридия можно определить потенциометрическим титрованием при 80—90°; несколько видоизменив методику, можно определить конечную точку титрования визуально [485].

Платину(IV) можно определить также восстановлением хлоридом меди(I) и последующим титрованием платины(II) перманганатом до $[PtCl_6]^{2-}$ (избыток хлорида меди окисляет кислородом воздуха) [520]. В другой статье [489] описано применение этого метода для совместного определения платины и иридия. Точность метода около 1%. Для анализа растворов, содержащих железо(II), иридий(III) и платину(II), предложено два титриметрических метода [518, 521]. В первом методе на кривой титрования перманганатом возникают два скачка потенциала, из которых первый отвечает окислению Fe(II) и Pt(II), а

второй — окислению Ir(III) и Pt(II) [521]. Во втором методе железо определяют потенциометрическим титрованием сульфатом церия(IV), а сумму трех компонентов — перманганатометрически. Оба метода представляют теоретический интерес, однако практическое значение их невелико. Гринберг [522] предложил также метод потенциометрического определения четырехвалентных платины и иридия, основанный на их восстановлении хлоридом меди(I). Платину титровали при 70° в солянокислых растворах (0,05 н. по соляной кислоте), а иридий — при 50° в 0,1 н. соляной кислоте. При суммарном определении четырехвалентных платины и иридия характер кривой титрования зависит от температуры, кислотности и относительных количеств металлов. При учете этих факторов можно получить кривую титрования с одним или двумя скачками потенциала: первый скачок происходит после восстановления иридия, а второй — после восстановления платины.

Ряд исследователей предложили титриметрические методы, основанные на восстановлении платины(IV) до двухвалентного состояния. Стэллинг [523] восстанавливал платину гидразином, затем титровал потенциометрически перманганатом или броматом. Мицлер и Тацлер [524] для титрования платины, предварительно окисленной до четырехвалентного состояния хлором, применяли раствор хлорида меди(I), титр которого устанавливали по бихромату калия. Рябчиков и Нерсесова [490] титровали платину(IV) и иридий(IV) потенциометрически хлоридом меди(I) в атмосфере углекислого газа. Позднее они предложили восстанавливать платину(IV) избытком хлорида меди(I), а затем окислять его титрованием стандартным раствором сульфата церия(IV) [477]. Сырокомский и Прошенкова [525] восстанавливали платину сульфатом железа(II) и оттитровывали избыток последнего метаванадатом аммония в присутствии фенилантралиновой кислоты в качестве индикатора. Железо(III) связывали в комплекс либо фосфатом, либо фторидом. Титрование также проводилось в атмосфере углекислого газа. Для количественного восстановления платины(IV) применяли также аскорбиновую кислоту [526]. Платину восстанавливали в 0,2 M солянокислом растворе аскорбиновой кислотой и оттитровывали избыток последней хлоридом железа(III) [526].

Бобтельский предложил несколько гетерометрических методов определения платины. Для определения платины, палладия и золота в форме хлоридов в роданидных растворах с pH 1—7 может быть применен 1,10-фенантролин [527]. К раствору платинохлористоводородной кислоты, содержащей 3—4 мг платины, прибавляют 10 мл водного раствора, содержащего 1 мл 1 M азотной кислоты, и 1—2 мл 0,5 M раствора роданида калия,

затем титруют 0,01 M раствором 1,10-фенантролина. Эквивалентная точка при первом максимуме поглощения соответствует образованию Pf (1,10-фенантролин)₂. В сочетании с подобным методом определения палладия этот метод применим для анализа систем платина — палладий, золото — платина, палладий — золото и дает удовлетворительные результаты. Некоторые из гетерометрических методов, безусловно, найдут применение в анализе искусственных и природных сплавов золота, платины и палладия. Необходимая аппаратура описана в гл. 7, а также в методике 124.

При гетерометрическом определении платины в качестве титрующего реагента применяют также папаверин [528]. Для определения платины предложено два метода. По одному из них около 500 мкг платины в виде комплексного хлорида обрабатывают 4 мл 1,0 M раствора азотной кислоты и 1—2 мл 0,5 M раствора роданида калия и затем титруют 0,0015 M водным раствором папаверина. Первая точка максимальной оптической плотности соответствует количественному образованию комплекса, содержащего платину и папаверин в соотношении 1 : 2. Второй метод заключается в титровании папаверином раствора хлорида платины(IV), содержащего 1 мл 0,1 M раствора иодида калия и 2 мл 1,0 M раствора азотной кислоты. В этом случае точка максимальной оптической плотности соответствует образованию соединения, содержащего четыре молекулы папаверина на один атом платины. Титрование папаверином применимо к анализу систем платина — палладий — золото. Можно надеяться, что будут описаны необходимые методики и приборы и ее можно будет применять для анализа сплавов.

Для определения 1,0—0,01 мг платины в присутствии золота Поллард [529] использовал в качестве титрующего раствора диэтилдитиокарбамат. Этот реагент был использован для анализа серебряных корольков, предварительно растворенных в минимальном количестве азотной кислоты. Для предотвращения осаждения хлорида серебра и растворения платины и золота прибавляли концентрированную солянную кислоту. Затем добавляли хлорид олова(II) для осаждения золота и образования окрашенного соединения платины. Смесь встряхивали с бензолом и титровали диэтилдитиокарбаматом. Образующиеся при титровании комплексные соединения платины вместе с золотом переходили в бензольный слой. Конечную точку титрования определяли по обесцвечиванию водного слоя. При некотором видоизменении методики можно определить одновременно платину и золото.

Чтобы избежать мешающего действия палладия, Поллард [530] вместо хлорида использовал бромид олова(II) и осаждал

одновременно палладий и золото. Этот метод применим также для анализа серебряных корольков. После обработки последних азотной кислотой серебро, платину и золото растворяли в концентрированной бромистоводородной кислоте. Образующиеся при этом нитрозилбромид и бром разрушали хлорид гидроксиаммония. Затем удаляли нерастворимые платиновые металлы. При последующем прибавлении бромида олова(II) образуется желто-коричневое соединение платины и выделяются металлические золото и палладий. Прибавление бензола и последующее титрование диэтилдитиокарбаматом до обесцвечивания водного слоя позволяют прямо определить платину. Полученные данные указывают на весьма удовлетворительную воспроизводимость, и, по мнению автора, метод можно рекомендовать к применению.

Титрование платины диэтилдитиокарбаматом в присутствии золота

Метод предназначен для определения платины в серебряных корольках, содержащих золото. Прямое определение платины можно выполнить после отделения других металлов и некоторого видоизменения методики.

Методика 127 [529]

Реагенты

Раствор хлорида олова(II). К 400 г хлорида олова(II) прибавляют 200 мл концентрированной солянной кислоты и несколько кусочков гранулированного олова. Нагревают в течение нескольких часов на водяной бане, добавляя солянную кислоту по мере ее выпаривания. Фильтруют через asbestos для получения чистого, бесцветного фильтрата. Охлаждают, прибавляют 8 мг иодида калия и тщательно перемешивают. В присутствии иодида калия хлорид олова(II) энергичнее реагирует с золотохлористоводородной кислотой, однако превышать рекомендованное количество иодида калия не следует.

Раствор диэтилдитиокарбамата натрия. Растворяют 0,591 г соли в воде, помещают в мерную колбу емкостью 250 мл, прибавляют 1 г едкого натра и разбавляют водой до метки. Раствор устойчив не менее недели.

Ход анализа. Серебряный королек весом около 5 мг, содержащий не более 2 мг платины и золота, помещают в сухую пробирку и прибавляют 2 капли концентрированной азотной кислоты. При этом серебро растворяется, а в осадке остается золото с большей частью платины. Прибавляют 6 мл концентрированной солянной кислоты и встряхивают смесь для растворения хлорида серебра. Нагревают для растворения золота и платины, прибавляют 1 мл раствора хлорида олова(II) и доводят раствор до кипения. Охлаждают и прибавляют 5 мл бензола. Пробирку закрывают пробкой и тщательно встряхивают для переведения осажденного золота в бензольный слой. Титруют стандартным раствором диэтилдитиокарбамата натрия из микробиоретки, встряхивая раствор после добавления каждой порции реагента. Титрование продолжают до тех пор, пока слой кислоты не обесцветится. Диэтилдитиокарбаматный комплекс платины полностью экстрагируется

бензолом. Титр раствора диэтилдитиокарбамата натрия устанавливают по стандартному раствору платины, титруя его таким же образом.

Примечания. 1. Количество азотной кислоты и хлорида олова(II) могут быть изменены, но большой избыток азотной кислоты потребует увеличения количества хлорида олова(II).

2. В тех случаях, когда требуется количественное определение золота, можно воспользоваться фильтрующим устройством, позволяющим собрать отфильтрованный раствор, содержащий платину и серебро. К открытому концу фильтра присоединяют капилляр, дважды согнутый под прямым углом. Короткий конец этого капилляра вставляют в отверстие пробки, закрывающую просасывать через фильтр раствор, чтобы отфильтровать золото и собрать фильтрат. Осажденное золото можно снова растворить и количественно определить каким-либо методом.

Титрование платины в присутствии золота и палладия диэтилдитиокарбаматом

Искусственные сплавы, такие, как серебряные корольки, часто содержат палладий и платину, поэтому при их анализе может быть использован вариант вышеописанного метода. Палладий осаждают вместе с золотом и после соответствующей обработки легко определяют. Для анализа требуются раствор бромида олова(II) и бромистоводородная кислота, не содержащая мышьяка.

Методика 128 [530]

Реагенты

Раствор диэтилдитиокарбамата натрия готовят, как описано в методике 127. Водный раствор должен быть свежеприготовленным. Титр его устанавливают по стандартному раствору платины.

Раствор бромида олова(II). В стакан помещают 10 мл бромистоводородной кислоты ($d=1,265$), 1 мл брома и несколько кусочков гранулированного олова. Полученный раствор переливают в склянку, содержащую гранулированное олово, закрывают пробкой и оставляют стоять до тех пор, пока он не обесцветится. По мере расходования раствора в склянку добавляют бромид олова(IV).

Бромистоводородная кислота. Кислота не должна содержать мышьяка; $d=1,265$, концентрация составляет 30%. Проверку на мышьяк проводят по методу Гуттейта. Дело в том, что бромид мышьяка восстанавливается бромидом олова(II) до элементарного мышьяка, который в свою очередь восстанавливает бромид платины(II) до металлической платины. Бромистоводородную кислоту можно испытать на мышьяк следующим образом. К 6 мл раствора бромистоводородной кислоты добавляют несколько мг хлорида платины и 10 капель раствора бромида олова(II), кипятят в течение 5 мин и затем титруют раствором диэтилдитиокарбамата. Такие же результаты титрования могут быть получены и без кипячения раствора.

Ход анализа. Сплав обрабатывают так, как описано в методике 127 для хлоридных растворов. К азотнокислой смеси прибавляют 6 мл бромистоводородной кислоты и нагревают для растворения бромида серебра. Поскольку

бромид серебра менее растворим, чем хлорид, раствор не следует хранить более нескольких часов, так как бромид серебра может снова выделяться в осадок. После растворения бромида серебра нагревают раствор до тех пор, пока он не станет темно-коричневым и не начнут выделяться пары брома и нитрозилбромида. Осторожно кипятят раствор в течение 5 мин для полного растворения золота и платины. Затем прибавляют несколько небольших кристаллов хлорида гидроксиаламмония для удаления брома и нитрозилбромида. По мере удаления окислов азота раствор светлеет. Продолжают нагревание и прибавляют еще немного кристаллов хлорида гидроксиаламмония до тех пор, пока раствор не станет бледно-желтым. Такая обработка исключает образование бромида олова(IV), окраска которого мешает при определении конечной точки. Дают нерастворившимся платиновым металлам осесть на дно стакана, прибавляют 10 капель раствора бромида олова(II), снова нагревают до кипения и ставят на водяную баню на 5 мин. Осадки золота и палладия отфильтровывают, как описано выше. К красно-коричневому раствору комплексного бромида платины прибавляют 5 мл бензола и титруют, как описано в методике 127.

Примечание. Следы сопутствующих платиновых металлов, обычно присутствующих в растворе после разварки серебряного королька в азотной кислоте, не мешают титрованию. Однако следует отметить, что точность обоих методов снижается в присутствии значительных количеств нерастворившихся платиновых металлов. Остаток после разварки может содержать платину, не растворившуюся в азотной кислоте. Если требуется высокая точность анализа, остаток после разварки переводят в раствор соответствующими методами и анализируют.

ЗОЛОТО

Большая часть титриметрических методов определения золота основана на осаждении его в виде металла или соли золота(I). Во всех методах, кроме иодометрического, конечную точку титрования определяют потенциометрически или обратным титрованием избытка реагента. Как следует из величины окислительно-восстановительных потенциалов солей золота, для восстановления их пригодны многие реагенты. Наиболее употребительны гидрохинон, железо(II), арсенит натрия и аскорбиновая кислота. Такие восстановители, как титан(III), олово(II), хром(II), медь(I), соли гидразиния, двуокись серы и т. п., применяются в некоторых специальных случаях, но не рекомендуются для общего употребления.

Иодометрический метод

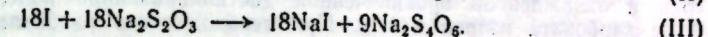
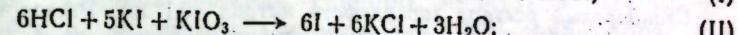
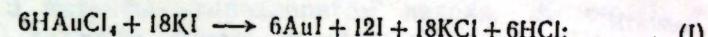
Иодид калия занимает особое место среди восстановителей, используемых при титровании золота. Этот давно известный реагент был применен еще в 1898 г. Петерсоном [516], который предположил, что в результате реакции с Au(III) образуются стехиометрические количества иодида золота(I) и иода, а затем иодид золота(I) реагирует с тиосульфатом натрия, образуя

NaAuS_2O_3 . Петерсон считал, что с 1 г. атом золота реагирует 3 г. моль тиосульфата натрия. Независимо от того, образуется ли действительно такой комплекс золота, мало оснований предполагать, что такое соотношение справедливо. Гух и Морли [531] нашли, что соотношение золота и иода равно 1:2 и нет никаких доказательств образования NaAuS_2O_3 . Эти авторы работали с количествами золота не более миллиграмма и отмечали, что на результаты титрования влияют объем раствора, количество иода и время реакции. Для удаления окислителей, присутствующих в растворе после обработки царской водкой или хлорной водой, раствор дважды обрабатывали избытком аммиака, кипятили, а затем подкисляли соляной кислотой. Перед титрованием добавляли избыток иодида калия для растворения иодида золота. Выделившийся иод титровали стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до его обесцвечивания. Затем добавляли стандартный раствор иода до розовой окраски и снова титровали избыток этого реагента тиосульфатом. При использовании 0,01 н. и 0,001 н. растворов титрующих реагентов были получены прекрасные результаты. Эта методика отвечает самым высоким требованиям. Скотт [304] применял иодометрический метод для определения малых количеств золота и без всяких объяснений рекомендовал находить концентрацию золота, используя эмпирический фактор пересчета для стандартных растворов тиосульфата.

Было установлено, что для больших количеств золота метод Гуха и Морли неприменим. Рапп [532] объяснял это неустойчивостью иодида золота(I), медленно диссоциирующего на золото и иод. Гершлаг [533] также считал, что главным источником ошибок является неустойчивость иодида золота(I). Он утверждал (без достаточных экспериментальных доказательств), что ошибка вызвана побочной реакцией между иодидом золота(I) и тиосульфатом. При этом он исходил из того, что Ленхер [534] сумел получить точные результаты для 0,0395—0,7301 г золота, титруя выделяющийся иод стандартным раствором сернистой кислоты. Обратного титрования раствором иода, как и в методе Гуха и Морли, не требовалось.

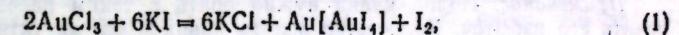
Ванино и Хартвагнер [535] дали отрицательную оценку методу Петерсона, так как при соотношении $\text{Au} : \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, равном 1:3, получаются завышенные результаты. Они отвергли также метод Гуха и Морли, который приводит к значительным ошибкам при определении больших количеств золота. Метод, предложенный этими авторами [535] для 3—12 г золота, заключается в прибавлении к раствору HAuCl_4 иодата калия и избытка иодида калия. При этом образуется желтовато-белый осадок,

растворяющийся в избытке иодида калия. Процесс выражается следующими уравнениями:

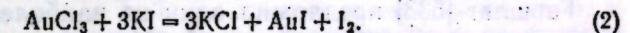


Результаты, полученные для чистых растворов HAuCl_4 , лучше результатов, полученных другими методами, однако этот метод имеет лишь очень ограниченное применение, поскольку использование других соединений золота, кроме комплексного хлорида, недопустимо. К сожалению, авторы [535] не привели методики приготовления растворов золота из металла.

В настоящее время общепринято, что при иодометрической реакции стехиометрическое соотношение золота и иода равно 1:2. Во всех методиках как в кислых, так и в щелочных растворах хлорида золота (III) берут избыток иодида калия. Брюлл и Гриффи [536, 537] предложили хорошую методику, основанную на реакции



а не на общепринятой реакции



Результаты опытов, вычисленные как по одному, так и по другому уравнению, как ни странно, вполне удовлетворительны. Брюлл и Гриффи рекомендовали свой метод для определения 1—2 мг золота. По некоторым данным, при содержании золота, превышающем 10 мг, преобладает реакция (2). Изменение количества иодида калия не оказывает влияния на результаты. Выделить комплекс $\text{Au}[\text{AuI}_4]$ не удалось. Брюлл и Гриффи утверждают, что медь не мешает определению золота, если избыток иодида калия не слишком велик [537]. Это противоречит мнению автора, по данным которого медь мешает определению золота и в определенных условиях реакция между медью(II) и иодидом калия идет до конца в соответствии с уравнением



К сожалению, публикации, посвященные этому важному иодометрическому методу, содержат весьма противоречивые сведения о влиянии кислотности, концентрации иодида, оптимальных количествах золота и т. п. В недавно выполненной работе [867] указывается, что при определении по методике [29] влияние этих трех факторов сравнительно мало. Следует отметить, что в приведенной ниже методике (улучшенный вариант метода Гуха и Морли [531]) исключено обратное титрование, рекомендованное этими авторами.

Иодометрический метод 1

Методика 129

Реагенты

Стандартный раствор тиосульфата натрия (0,1 н.). Растворяют навеску соли в охлажденной прокипяченной дистиллированной воде, содержащей 0,1 г карбоната натрия в 1 л. При необходимости разбавлением готовят 0,01 н., 0,001 н. растворы.

Раствор крахмала. Приливают к крахмалу воду до образования пасты и затем разбавляют нужным количеством горячей воды.

Раствор иодида калия. Приблизительно 1%-ный водный раствор.

Ход анализа. Пробу, содержащую 0,4 мг или более золота, растворяют в минимальном объеме царской водки. Удаляют окислы азота повторным выпариванием с соляной кислотой в присутствии хлорида натрия или продуванием воздуха, как это описано в введении к гравиметрическим методам определения золота.

Прибавляют к солянокислому раствору комплексного хлорида золота (с pH около 5) 1%-ный раствор иодида калия в таком количестве, чтобы осадить и затем растворить иодид золота(II). Титруют 0,01 н. раствором тиосульфата натрия до исчезновения желтой окраски. Вблизи конечной точки прибавляют несколько миллилитров раствора крахмала и продолжают титрование до обесцвечивания раствора.

Примечание. Иодид калия нужно брать с таким расчетом, чтобы обеспечить его избыток. Количество золота порядка 0,2 мг титруют 0,001 н. раствором тиосульфата натрия. Параллельно проводят холостой опыт.

Гершлаг [533] предложил один из наиболее приемлемых вариантов иодометрического метода. Недостатки, связанные с растворением золота в азотной и соляной кислотах, в его методике были устранены благодаря обработке растворов гипохлоритом натрия или хлоратом калия с последующим кипячением для удаления хлора. После этого раствор нейтрализовали карбонатом натрия, слегка подкисляли и затем прибавляли гидрокарбонат натрия до щелочной реакции по лакмусу. (При такой нейтрализации осадок не выпадает, в то время как ранее при использовании аммиака он выделялся.) Прибавляли избыток иодида калия во избежание окисления иода хлоридом золота(III), быстро титровали выделяющийся иод 0,01 н. раствором арсенита натрия. Титр раствора арсенита натрия устанавливали по иоду. Вычисленное количество золота совпадало со стехиометрическим. Метод применяли для определения золота в чистых солянокислых растворах, в цианистых растворах и в растворах, содержащих медь, железо, серебро и никель. Образующиеся в щелочной среде окрашенные осадки мешают определению, маскируя окраску индикатора в конечной точке титрования. Окрашенные комплексы платины и палладия также несколько затрудняют определение точки эквивалентности. Результаты определения 20—400 мг золота исключительно точны. Эта методика рекомендована Янгом [538] в обзоре титрометрических методов определения золота.

Паркер [539] применял методику, сходную с методикой Гершлага, для определения золота в электролитах, содержащих никель и медь. Цианиды разрушали обработкой азотной и соляной кислотами, а нитриты — гипохлоритом натрия. Железо(II) и (III), цинк, станинаты, никель, серебро, медь(I) и (II) не мешают определению золота. Судиловская [540] сочла обработку смесью азотной и соляной кислот недостаточной для разрушения цианидов и рекомендовала для этой цели повторные выпаривания с кислотами, сплавление с металлическим натрием и обработку концентрированной серной кислотой.

Иодометрический метод 2

Методика 130 [533]

Реагенты

Стандартный раствор арсенита натрия (0,01 н.). Растворяют 0,495 г чистого мышьяковистого ангидрида в небольшом объеме 20%-ного раствора едкого натра. Нейтрализуют избыток щелочи разбавленной серной кислотой (по фенолфталеину). Прибавляют 500 мл. воды, содержащей около 25 г гидрокарбоната натрия. Если раствор имеет розовый цвет, добавляют несколько капель разбавленной серной кислоты. Разбавляют раствор до 1 л и устанавливают его титр по навеске чистого золота. Титр раствора практически не меняется.

Раствор крахмала. См. методику 129.

Ход анализа. При анализе раствора отбирают пипеткой объем, содержащий около 40 мг золота (не более 20 мл), добавляют 15 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают смесь несколько минут. Убирают горелку и добавляют 25 мл 5%-ного раствора гипохлорита натрия. При этом происходит спокойное выделение пузырьков хлора. Прибавляют 35 мл дистиллированной воды и умеренно кипятят в течение 10 мин. Охлаждают, нейтрализуют насыщенным раствором карбоната натрия или раствором едкого натра, проверяя кислотность по лакмусовой бумаге. Слегка подкисляют раствор разбавленной соляной кислотой. Снова добавляют насыщенный раствор гидрокарбоната натрия до синей окраски лакмуса. Растворяют в небольшом количестве воды несколько граммов иодида калия и быстро при перемешивании вливают в раствор, содержащий золото. Прибавляют несколько граммов гидрокарбоната натрия с таким расчетом, чтобы обеспечить его значительный избыток в растворе, и титруют выделившийся при реакции иод 0,01 н. стандартным раствором арсенита натрия. Когда окраска иода ослабевает, прибавляют несколько миллилитров раствора крахмала. Конечную точку титрования определяют по исчезновению синей окраски.

При анализе твердых проб, например золотых сплавов, навеску растворяют в царской водке при нагревании, а затем поступают, как описано выше.

Другие иодометрические методы

Необычный метод обратного титрования предложили Лес-паньоль и Мервиль [541]. Они осаждали золото формальдегидом, осадок центрифугировали, затем обрабатывали раствором золота в солянокислой среде 0,1 н. стандартным раствором иода.

и раствором иодида калия. Избыток иода, оставшийся после растворения иодида золота(I), титровали 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Метод применялся при анализе медикаментов и т. п.

Оригинальный и заслуживающий внимания иодометрический метод был недавно описан Риолу и Гаррини [542]. Раствор 1—7 мг соли золота обрабатывали избытком 0,01 M раствора хлорита натрия. Образующуюся при реакции двуокись хлора из раствора вытесняли пропусканием двуокиси углерода в течение 1 час и улавливали в приемнике, содержащем иодид натрия и соляную кислоту. Выделившийся иод титровали тиосульфатом натрия. Серебро, медь, цинк, никель, железо, платина и кадмий не мешают. Ошибка определения менее 1%.

Сомейя [543] титровал потенциометрически хлорид золота(III) иодидом калия в слабокислых растворах. Первый скачок потенциала отвечал восстановлению хлора, который вводили в раствор для окисления золота до трехвалентного состояния; второй скачок отвечал образованию иодида золота(I). Медь не мешала определению. Автор [543] критически рассмотрел потенциометрические методы определения селена, теллура и золота.

Интересный вариант иодометрического метода определения золота предложили Мюррей и Криге [544]. Чтобы определить золото в рудах, образец обрабатывали бромной водой или царской водкой. В фильтрате потенциометрически титровали золото(III) 0,01 M раствором иодида калия. Электродами служили насыщенный каломельный и платиновый проволочный. Конечную точку титрования находят по максимальной величине отношения изменения потенциала к объему титрующего реагента. По ряду причин допустимы лишь небольшие концентрации соляной и азотной кислот. Этот метод может быть использован для анализа некоторых руд. Но его нельзя рекомендовать для анализа всех руд, содержащих золото, так как он трудоемок и подвержен влиянию многих факторов. Хотя результаты анализа довольно хорошо согласуются с результатами классического пробирного анализа, автор не рекомендует его для замены пробирного метода.

Методы, основанные на восстановлении золота до металла

Титрование органическими восстановителями

К числу наиболее эффективных восстановителей для титрования золота относятся производные аминофенолов. Поллард в ряде статей описал их применение для определения как больших, так и малых количеств золота. Одна из первых методик [545] для определения менее 5 мг золота заключалась в разло-

рении золота в небольшом объеме царской водки, кипячении, удалении нитрозилхлорида и хлорида при добавлении паралльдегида и продувании через раствор воздуха. После разбавления к раствору добавляли индикатор о-толидин и нитрат серебра в качестве катализатора и затем титровали стандартным раствором «метола». Небольшие количества меди допустимы; относительно влияния других сопутствующих металлов указаний нет.

Еще раньше Поллард [546], учитывая потребность в быстрых и дешевых методах опробования, предложил титриметрический метод определения больших количеств золота с использованием соли ртути(I). Вызывает удивление выбор именно этого метода, имеющего много недостатков, а не восстановления иодидом или железом(II), известных уже более десятка лет. Хотя Поллард не ссылается на более ранние работы, он включил в предложенную им методику восстановление иодидом. По новой методике Полларда пробы растворяют в теплой царской водке и пропускают воздух во избежание восстановления золота(III) газами. Добавляют мочевину, чтобы разрушить азотную кислоту. Затем вводят бромид калия для образования коричневой окраски золота(III)-бромистоводородной кислоты, которая быстрее восстанавливается, чем золотохлористоводородная кислота, и титруют стандартным раствором мышьяковистой кислоты. Стандартный раствор мышьяковистой кислоты готовится с использованием соляной кислоты и содержит хлорид ртути(II) и немного иодида калия. Соль золота(III), реагируя с иодидом калия, выделяет иод, который сразу взаимодействует с мышьяковистой кислотой. Обратной реакции иодида калия с мышьяком(V) препятствует образование $HgCl_2 \cdot HgI_2$. Концентрация иодида поддерживается довольно низкой, чтобы предотвратить его реакцию со всеми металлами, кроме таллия, палладия и иридия. Стандартный раствор арсенита прибавляют в количестве, достаточном для осаждения почти всего золота, на что указывает исчезновение коричневой окраски золотобромистоводородной кислоты. Оставшиеся в растворе следы золота титруют стандартным раствором гидрохинона с о-толидином или о-дианизидином в качестве индикатора. Чтобы замаскировать железо(III), перед титрованием добавляют фторид натрия. Были получены очень точные результаты анализа образцов с известным содержанием золота. Большие количества меди, никеля, железа и небольшие количества свинца, цинка, платины и некоторых других металлов, за исключением палладия и рутения, не мешают определению золота. Поллард считает, что этот метод найдет широкое применение при опробовании, так как он дешевле и быстрее пробирного метода. Однако у автора книги есть возражения

против широкого применения этого метода. Титруемый раствор представляет собой смесь различных компонентов с золотом, вследствие чего определение конечной точки титрования затрудняется; кроме того, требуется два стандартных раствора. Титрование арсенитом натрия в щелочных растворах [533] проще и может получить более широкое применение.

Титрование гидрохиноном

Поллард [427] предложил один из наиболее употребительных титриметрических методов определения микроколичеств золота. По его методике осадок золота на фильтре растворяют в бромной воде, подкисленной соляной кислотой, или в царской водке. Мешающие газообразные вещества удаляют струей воздуха, направленной на поверхность раствора. Затем разбавляют раствор, создают буферную систему фторидом калия, добавляют *o*-дианизидин (желательно вблизи точки эквивалентности) и титруют раствором гидрохинона. Сопутствующие неблагородные металлы (медь, никель, железо и серебро) почти не мешают. Метод рекомендуют для определения менее 2 мг золота. Очень малые количества золота предварительно осаждают двуокисью серы с теллуром в качестве коллектора. Такой способ выделения позволяет успешно определить золото при разбавлении 1 : 10⁹. Метод был использован для определения золота в моче. Для этой цели Джеймисон и Уотсон [547] немного изменили методику Полларда, введя для улучшения коагуляции осадка хлорид натрия и кипячение растворов. Анализировались образцы мочи, содержащие 0,085—0,522 мг золота.

Звягинцев и сотр. [548, 549] использовали титрование гидрохиноном для определения золота в цианистых растворах. Растворы обрабатывали азотной кислотой и хлоратом калия, затем нейтрализовали щелочью избыток кислоты и слабокислые растворы титровали гидрохиноном. Жаркова и Шахова [550] применили титрование гидрохиноном для определения золота в цианистых электролитах. Растворы нейтрализовали, выделяли золото хлоридом гидразиния, растворяли и титровали гидрохиноном в присутствии кислого фторида калия и *o*-дианизидина.

Белчер и Наттен [551] сравнивали индикаторы, используемые для титрования золота гидрохиноном. Из испытанных индикаторов наиболее резкий переход окраски дал 3-метилбензидин. Бензидин и 2,7-диаминофлуорен более отчетливо изменяют окраску в точке эквивалентности, чем *o*-дианизидин, изменяющийся от красно-фиолетового до фиолетового. Авторы изучили также

влияние кислотности и времени на переход окраски индикаторов. Сравнительное исследование индикаторов провел также Пешков [552], который отдал предпочтение *n*-толидину по сравнению с бензидином и *o*-дианизидином.

Милаццо [553] титровал золото гидрохиноном после соосаждения его с медью или свинцом при помощи сульфида натрия или сероводорода. Соосажденную смесь сульфидов прокаливали, обрабатывали серной кислотой для отделения меди. Золото растворяли в царской водке и выпаривали раствор с соляной кислотой для удаления окислов азота. Прибавляли кислый фторид калия и титровали золото гидрохиноном в присутствии *o*-дианизидина. Иридий мешает определению золота. В некоторых случаях окраска солей платины и родия затрудняет определение точки эквивалентности. Утверждение Милаццо о превосходстве этого метода над другими несправедливо. По мнению автора книги, соосаждение с медью и последующее селективное растворение меди приводят к большим ошибкам, чем соосаждение с теллуром, предложенное Поллардом [427]. Рассматривая вопрос о влиянии других элементов, Милаццо часто ошибочно предсказывал их поведение, руководствуясь значениями их окислительно-восстановительных потенциалов. Во всяком случае, приведенных им опытных данных недостаточно.

Предложено несколько потенциометрических методов титрования гидрохиноном. Рябчиков и Княжева [554] использовали для этой цели золотой проволочный электрод. Горячий слабокислый раствор после удаления окислов азота выпариванием с соляной кислотой титровали гидрохиноном или солью Мора в атмосфере двуокиси углерода. Из металлов платиновой группы мешает только иридий. Цаплинский и Трокович [555] титровали при 50° 0,01 н. раствором гидрохинона растворы золота(III) с pH 2—5, подготовленные таким же образом, используя платиновый и каломельный электроды. С скачок потенциала в точке эквивалентности при добавлении одной капли реагента превышает 100 мв. Медь и платина определению золота не мешают.

Бухарин [556] применил титрование гидрохиноном для определения золота в медных и свинцовых концентратах, сплавах и т. п. Золото концентрировали в свинцовом сплаве, который затем обрабатывали азотной кислотой. Нерастворимый остаток, содержащий золото, растворяли в царской водке и удаляли окислы азота повторным выпариванием растворов с соляной кислотой в присутствии хлорида натрия. К раствору хлорида золота добавляли кислый фторид калия и титровали гидрохиноном в присутствии *o*-дианизидина. Ошибка определения составляла менее 1%.

Методика 131 [427]

Реагенты

Стандартный раствор гидрохинона. Растворяют 0,4186 г чистого гидрохинона в 200 мл воды, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют раствор до 500 мл. Раствор не меняет концентрации в течение нескольких недель.

Раствор индикатора *o*-дианизидина: Растворяют 0,5 г *o*-дианизидина в 200 мл воды, прибавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем водой до 500 мл.

Раствор фторида калия. 5%-ный водный раствор.

Стандартный раствор золота: Растворяют 0,500 г чистого золота в 2 мл азотной и 6 мл соляной кислот. Удаляют из раствора газообразные продукты реакции продуванием через стеклянную трубочку, погруженнюю в раствор, сильной струей очищенного воздуха в течение 5 мин. Трубочку обмывают и разбавляют раствор водой до 500 мл.

Ход анализа. Помещают 2 мл раствора золота в маленький стаканчик, прибавляют 50 мл дистиллированной воды, 2 капли концентрированной соляной кислоты, 0,5 мл 5%-ного раствора фторида калия и 1 мл раствора индикатора и сразу же титруют раствором гидрохинона до исчезновения красной окраски.

Если приблизительное содержание золота известно, индикатор прибавляют вблизи точки эквивалентности. Проводить титрование таким образом рекомендуется при содержании золота более 2 мг.

Восстановление золотохлористоводородной кислоты гидрохиноном протекает согласно уравнению



Методика 131 может быть использована при анализе сплавов, содержащих менее 10 мг меди, серебра, железа, никеля, цинка, кадмия, алюминия и олова. Если сплав содержит свинец, раствор в царской водке разбавляют, добавляют несколько капель бромной воды и избыток ее удаляют пропусканием через раствор воздуха. В присутствии больших количеств других металлов золото следует отделить от них осаждением.

Ниже приведен вариант методики для определения от 100 мкг до 2 мг золота в моче.

Определение золота в моче

Методика 132 [547]

Реагенты

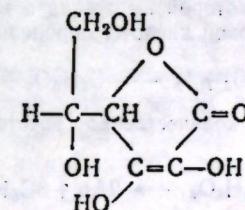
Стандартный раствор гидрохинона. Разбавляют водой 20 мл раствора гидрохинона, приготовленного по методике 131, до 500 мл.

Раствор теллура. Растворяют 5 г порошкообразного теллура в 20 мл соляной и 5 мл азотной кислот при нагревании на водяной бане. Удаляют азотную кислоту выпариванием с соляной кислотой до сиропообразного состояния. Затем добавляют 25 мл соляной кислоты и воды до 500 мл.

Приготовление растворов фторида калия и *o*-дианизидина описано в методике 131.

Ход анализа. К 500 мл мочи добавляют 20 мл концентрированной соляной кислоты, 0,1 мл раствора теллура и 35 г хлорида натрия. Раствор подогревают и насыщают двуокисью серы до появления устойчивого резкого запаха двуокиси серы. Раствор оставляют на ночь. Затем нагревают до кипения, охлаждают и фильтруют через плотный фильтр (ватман № 42). Осадок промывают холодной водой, переносят с фильтром в маленький тигель, высушивают и сжигают. Прибавляют 2 капли концентрированной язогной кислоты и 6 капель концентрированной соляной кислоты и растворяют золото. Удаляют окислы азота продуванием через раствор чистого воздуха. Переносят раствор в градуированную пробирку, дополняют ее водой до 50,0 мл. Прибавляют 0,5 мл 5%-ного раствора фторида калия и 1 мл раствора *o*-дианизидина. Выдерживают раствор 10 мин до полного развития окраски и затем титруют стандартным раствором гидрохинона до исчезновения красной окраски.

Титрование аскорбиновой кислотой



Аскорбиновая кислота используется в качестве титрующего реагента для определения золота. Статис и Гатос [557] добавляли к солянокислому раствору золота, не содержащему окислителей, избыток стандартного раствора аскорбиновой кислоты, который оттитровывали иодом. Результаты определения очень хорошие; медь не мешала. Эрдей и Ради [558] предложили потенциометрический метод титрования аскорбиновой кислотой (pH титруемого раствора 1,6–3, максимальная концентрация хлоридов 0,1 M, температура раствора 50°). В конечной точке титрования наблюдался довольно резкий скачок потенциала; точность метода составляла $\pm 1\%$ при титровании 0,01 н. раствором реагента. Ртуть(II), медь(II) и железо(III) не мешали. В присутствии платины(IV) результаты завышаются. Хотя обе методики, использующие аскорбиновую кислоту, могут быть рекомендованы, следует указать, что этот реагент довольно неустойчив и легко дегидрогенируется, превращаясь в дегидроаскорбиновую кислоту. Обычно для стабилизации к раствору аскорбиновой кислоты добавляют метафосфорную кислоту, одну или в смеси с серной кислотой. Растворы аскорбиновой кислоты всегда следует предохранять от солнечного света и от контакта с воздухом.

Титрование аскорбиновой кислотой. Метод 1

Методика 133 [557]

Реагенты

Раствор аскорбиновой кислоты. Растворяют 4,00 г аскорбиновой кислоты в 100 мл воды.

Раствор иода (0,1 н.). Титр раствора устанавливают по чистой аскорбиновой кислоте или обычными методами.

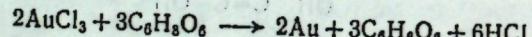
Раствор крахмала. См. методику 129.

Ход анализа. Образец, содержащий не более 0,3 г золота, растворяют в царской водке. Удаляют окислы азота трехкратным выпариванием с соляной кислотой в присутствии нескольких миллиграммов хлорида натрия. Добавляют 2–5 мл соляной кислоты ($d=1,19$) и разбавляют водой до 20 мл. Приливают 10,0 мл раствора аскорбиновой кислоты, перемешивают 5 мин, затем добавляют 2 мл раствора крахмала и титруют 0,1 н. раствором иода. Необходим холостой опыт.

Содержание золота можно определить по объему затраченной аскорбиновой кислоты, концентрация которой выражена в миллиграммах золота. Количество избыточной аскорбиновой кислоты определяется титрованием иодом по уравнению



Аскорбиновая кислота количественно восстанавливает золото(III) согласно уравнению



Титрование аскорбиновой кислотой. Метод 2

Методика 134 [558]

Реагенты

Стандартный раствор золота. Рассчитанную навеску чистого золота растворяют в царской водке и выпаривают раствор с соляной кислотой в присутствии хлорида натрия. Создают концентрацию соляной кислоты, равную 0,5–1,0 н. Титр раствора определяют гравиметрически.

Раствор аскорбиновой кислоты. Растворяют 8,9 г аскорбиновой кислоты в воде, перегнанной в специальном стеклянном перегонном аппарате. Прибавляют 100 мг EDTA и разбавляют до 1 л водой. Определяют титр при помощи смеси иодат калия — иодид калия с индикатором вариаминовым синим. Готовят соответствующим разбавлением 0,01 и 0,001 н. растворы аскорбиновой кислоты и хранят их в закрытых темных стеклянных склянках. Титр раствора необходимо проверять ежедневно.

Ход анализа. Раствор золота выпаривают для удаления избытка кислоты и разбавляют до 100 мл, доводя pH до 1,6–3 (при pH выше 4 возникает отрицательная ошибка определения). Концентрация хлоридов не должна превышать 0,1 M. Раствор нагревают до 50–55° и титруют при такой температуре. При более высокой температуре золото восстанавливается дегидроаскорбиновой кислотой. Титруют 0,01 н. раствором аскорбиновой кислоты с насыщенными каломельным электродом сравнения и индикаторным платиновым электродом. Последний можно рассматривать как золотой, так как через несколько титрований он покрывается осажденным золотом.

Потенциал титруемого раствора сначала равен 760–780 мв и затем возрастает до 900 мв. При этом желтый раствор обесцвечивается и потенциал меняется незначительно. При добавлении примерно 75% титрующего реагента

выделяется коллоидное золото и потенциал падает до первоначальной величины. В точке эквивалентности потенциал резко падает на 300–400 мв. Уравнение реакции приведено выше.

Восстановление золота(III) солями металлов

Титрование сульфатом железа (II)

Очень старые титриметрические методы основаны на восстановлении солей золота(III) до металла стандартным раствором железа(II) и обратном титровании его избытка перманганатом калия. Этот метод был применен в 1878 г. Джунтиером [559] для определения золота в сплавах после их растворения в царской водке и кипячения для удаления образующихся газообразных продуктов реакции.

В 1913 г. Френч [560] описал новые титриметрические методы, рекомендованные для анализа монет. Один из методов заключался в восстановлении золота в сернокислом растворе солью Мора и титровании избытка восстановителя перманганатом калия. Цобарь [561] применил этот метод для анализа сплавов золота с медью. Солянокислый раствор, свободный от окислов азота, нейтрализовали гидрокарбонатом натрия до появления аморфного осадка. Затем слегка подкисляли серной кислотой, добавляли железо(II) и избыток его титровали перманганатом калия. Этот метод остается одним из лучших титриметрических методов определения золота. Он включен в новый учебник аналитической химии [304]. Прямое титрование железом(II) может быть осуществлено потенциометрически. Мильтер и Вайсброд [562] определяли этим методом золото в солянокислых и азотнокислых растворах. Для превращения всего золота в золото(III) использовали хлор. В этом случае восстановлению Au(III) отвечал только второй скачок потенциала. В присутствии азотной кислоты этот скачок потенциала не очень резок, но при добавлении этанола и сульфата калия он становится более четким. Платина и палладий мешают.

Авилов и Косова [563] восстанавливали золото солью Мора и титровали ее избыток 0,05 н. бихроматом калия в среде 0,36 н. серной кислоты. Метод применялся для определения 200–300 мг золота.

Методика 135 [562]

К раствору, содержащему приблизительно 20 мг золота в 15 мл воды, добавляют 1 мл 12 M соляной кислоты и доливают до 50 мл дистиллированной водой. Приливают 10 мл хлорной воды, чтобы получить хлорид золота(III). Титруют 0,2 M раствором сульфата железа(II), установленным по стандартному раствору золота. Применяемые электроды — платиновый

и каломельный. Рекомендуется вблизи точки эквивалентности по каплям добавлять раствор сульфата железа(II). Конечную точку титрования определяют по второму скачку потенциала, происходящему около 600 мв. Первый скачок потенциала отвечает восстановлению хлора железом(II). Титр раствора сульфата железа(II) определяют по перманганату калия. Количество золота вычисляют по уравнению



Если растворы золота содержат азотную кислоту, их выпаривают до влажных солей с несколькими каплями соляной кислоты, затем немного разбавляют и обрабатываютическими миллилитрами этанола и 10%-ным раствором сульфата калия.

Объяснения этим операциям не дается. Однако при таком способе обработки раствора на определение золота не влияют следы азотной кислоты.

Титрование солями других металлов

Для потенциометрического определения золота применяют **хлорид титана(III)**. Недостаток этого реагента по сравнению с солями железа(II) — в его неустойчивости на воздухе. Цинтель и Раух [564] применяли для окисления золота(I) **бромат калия**. Цинтель [565] предложил потенциометрическое титрование **хлоридом хрома(II)**. Этим реагентом можно успешно оттитровать золото(III), медь(II) и ртуть(I). Золото растворяют в 2—5%-ной соляной кислоте с хлоридом висмута в качестве катализатора. В чистых растворах золота результаты определения завышаются вследствие каталитического разложения хлорида хрома(II) металлическим золотом. В присутствии ионов меди этого не происходит.

Сульфат гидразиния применяли для потенциометрического определения золота порядка 0,1 мг в растворе 0,01—0,001 M соляной кислоты [566]. Франчески [567] осаждал золото оксалатом калия и избыток титровал перманганатом калия. Для потенциометрического определения применяли также **сульфат ванадила**. Дель Фресно и Мэрло [568] проводили титрование этим реагентом сильнощелочных растворов при температуре около 50°. Мицлер и Тацлер [524] использовали в качестве титрующего реагента **хлорид меди(I)**, достаточно устойчивый в отсутствие воздуха. Для перевода всего золота в $[\text{AuCl}_4]^-$ добавляли хлор, после чего восстанавливали $[\text{AuCl}_4]^-$ до металлического золота. Можно титровать растворы, содержащие платину(IV) и золото(III). Лингейн [569] предложил метод кулонометрического титрования золота электрогенерированным $[\text{CuCl}_2]^-$, образующимся в 0,04 M растворе сульфата меди(II) в 1—2 M соляной кислоте. Генераторными электродами служили золотой катод и кадмневый анод в анолине хлорид кадмия — хлорид калия. Воздух из раствора вытесняли пропусканием азота. Точку эквивалентности определяли потенциометрически в ячейке с золотым и

насыщенным каломельным электродами. Золото(III) восстанавливалось сначала до $[\text{AuCl}_2]^-$, а затем до металла. Нитраты при концентрации 0,02 M не мешают. Средняя ошибка титрования 1—100 мг золота составляет $\pm 0,3\%$. Весьма существенно, что этим методом можно определить 100 мкг золота с ошибкой $\pm 1\%$. Платина в количествах, превышающих половину содержания золота, завышает результаты его определения. Небольшие количества платины не мешают. Большие количества меди, серебра, ртути и свинца также не мешают. Автор не согласен с утверждением Лингейна, что, поскольку свинец не мешает определению, кулонометрическое титрование в отсутствие платиновых металлов применимо для анализа свинцовых сплавов, полученных при пробирной плавке. Почти в любом классическом методе можно устраниТЬ мешающее действие сопутствующих элементов, но растворить и подготовить к кулонометрическому титрованию свинцовый королек весом 25 г, содержащий менее миллиграмм золота, — совсем не просто. Если же удалять свинец купелированием, маловероятно, чтобы опытный химик выбрал продолжительную методику титрования, когда можно получить удовлетворительные результаты, просто растворив королек и взвесив нерастворимый остаток. Кулонометрический метод пригоден для специальных анализов, но для обычной практики его нельзя рекомендовать.

За исключением солей железа(II), ни один из **переходных металлов** (в виде соли) нельзя рекомендовать в качестве титрующего реагента. Большая часть реагентов недостаточно устойчива на воздухе, и для определения эквивалентной точки требуется использование амперометрических или потенциометрических методов. Такие же недостатки присущи методу восстановления оловом(II). Мицлер с сотр. [570, 571] применяли этот реагент (в атмосфере азота) для определения золота и платины. При совместном присутствии этих металлов конечная точка титрования отвечает осаждению обоих металлов. **Хлорид олова(II)** применялся в качестве титрующего реагента также Хирано [572]. Конечную точку титрования он определял фотометрически. При кислотности раствора ниже 0,05 н. и избытке хлора наблюдается четкий скачок потенциала. Медь, свинец и железо не мешают. Поскольку существуют более простые методы, эту методику рекомендовать нецелесообразно.

Бард и Лингейн [573] предложили интересный метод кулонометрического титрования электрогенерированным **оловом(II)**. Электролитом служит 3—4 M раствор бромида натрия, содержащий 0,3 M соляную кислоту и 0,2 M хлорид олова(IV), а генераторным катодом — золото. Растворы деаэрируют пропусканием азота. В ходе реакции $[\text{AuBr}_4]^{2-}$ восстанавливается до

металла. Конечную точку определяют амперометрически с двумя золотыми микроэлектродами при $E = 100\text{--}200 \text{ мв}$. Можно определять конечную точку и спектрофотометрически при 400 мк . В отличие от амперометрического и потенциометрического методов спектрофотометрический позволяет проследить за восстановлением Au(III) только до $[\text{AuBr}_2]^-$. Первые два метода нахождения конечной точки титрования позволяют определять $0,5\text{--}23 \text{ мг}$ золота со средней ошибкой $\pm 0,3\%$, а спектрофотометрический — со средней ошибкой около 2% . Влияние примесей не изучалось.

Оригинальный титриметрический метод определения коллоидного золота основан на титровании цианидом калия. Пенниникуик и Вулкок [574] применяли стандартный раствор цианида калия для прямого анализа солей золота, полученных различными методами. При pH выше $7,4$ с $1 \text{ г}\cdot\text{атом}$ золота реагировал $1 \text{ г}\cdot\text{моль}$ цианида калия. Вагнер [575] приспособил этот метод для определения золота в цианистых растворах. Растворы выпаривали с серной кислотой до ее паров. При этом выделялось металлическое золото, которое растворяли в царской водке и затем обрабатывали аммиаком. Прибавляли стандартный раствор цианида калия и избыток его после растворения осадка золота титровали нитратом серебра с иодидом калия в качестве индикатора.

Прямое определение золота титрованием $0,1 \text{ н. арсенитом натрия}$ предложили Зебелледи и Вициан [576]. Раствор хлоридов обрабатывали бромидом натрия и образовавшийся красный $[\text{AuBr}_4]^-$ титровали при 90° в присутствии желатины, которая препятствует восстановлению до металлического золота. Арсенит восстанавливает красный $[\text{AuBr}_4]^-$ до бесцветного $[\text{AuBr}_2]^-$. Титрованию мешают примеси ионов многих металлов. Определение конечной точки титрования также сопряжено с некоторыми трудностями. Автор считает, что этот метод, а также некоторые из титриметрических методов, предложенных Ленхером [534], нельзя отнести к наилучшим. Метод Ленхера заключается в восстановлении хлорида золота(III) стандартным раствором *двуокиси серы* в присутствии смеси хлорида магния и бромида калия или хлорида магния или натрия, взятых порознь. Метод дает приемлемые результаты, однако, помимо влияния многих примесей и нечеткой конечной точки титрования, к его недостаткам следует отнести неустойчивость восстановителя. Интересно отметить, что титрование раствором *двуокиси серы* приводит к восстановлению золота(III) до золота(I) и в то же время этот реагент успешно применяют в качестве осадителя металлического золота. Насколько известно автору, влияние солей щелочных и щелочноземельных металлов на осаждение золота *двуокисью серы* мало исследовано.

Гетерометрические методы

Гетерометрическое титрование нитроном

Среди большого числа гетерометрических методов, предложенных Бобтельским с сотр. [577], есть и методы определения золота. Для определения одного золота рекомендуется титрование нитроном растворов, содержащих около 1 мг золота, роданид калия и разбавленный или концентрированный аммиак. При использовании разбавленного аммиака образуется белый Au(нитрон) , а в случае концентрированного аммиака — желтый Au(нитрон)_3 . Предложена методика определения золота в смеси с палладием и платиной. Титрование выполняют за $5\text{--}10 \text{ мин}$. Ошибка лежит в пределах $0\text{--}1\%$.

Определяемое количество золота составляет около 1 мг в 20 мл раствора. Удовлетворительные результаты получаются только при значительном содержании роданид-иона. Однако избыток его сверх рекомендуемого делает конечную точку титрования менее резкой. Раствор должен содержать азотную или фосфорную кислоту или цитрат, тартрат и пиро- или триполифосфат.

Титрование золота нитроном в присутствии платины и палладия

Методика 136 [577]

Оборудование. (См. гл. 7, рис. 23.)

Реагенты

Нитрон. См. методику 124.

Ход анализа. К 20 мл раствора хлоридов золота, палладия и платины добавляют 1 мл 2 M раствора роданида калия, $0,5 \text{ мл}$ концентрированного аммиака и 3 мл 2 M раствора EDTA. Титруют $0,002\text{--}0,0015 \text{ M}$ раствором нитрона. Конечную точку титрования находят по точке пересечения двух линий: линии, проведенной через значения оптической плотности в последней части кривой титрования (примерно в последней четверти кривой), и линии, проведенной через значения оптической плотности, лежащие на горизонтальном участке кривой титрования, после конечной точки. Состав соединения отвечает белому комплексу $\text{Au}_3(\text{нитрон})$.

Другие гетерометрические методы

Для гетерометрического титрования золота, платины и палладия можно использовать также *1,10-фенантролин* [501]. Эмпирический состав образующихся соединений отчасти зависит от кислотности раствора. Определение трех металлов из одного раствора требует двух титрований [527]. При гетерометрическом

титровании золота папаверином чувствительность определения больше, чем при титровании 1,10-фенантролином. Предложено несколько методов одновременного определения каждого из металлов в многокомпонентных системах. Метод, рекомендуемый для определения золота, основан на прибавлении к 20 мл раствора, содержащего 300 мкг золота в виде хлорида, 2 мл 1 M азотной кислоты, 1 мл 0,1 M иодида калия и титровании 0,00075 M водным раствором папаверина. Первый максимум оптической плотности приписывают количественному образованию $\text{Au}(\text{папаверин})_2$.

ГЛАВА 5

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Всеобщее признание роли примесей элементов вызывает возрастающий интерес к развитию техники их определения. Следы элементов участвуют в физиологических реакциях, обусловливая изменения свойств сплавов, таких, как твердость, устойчивость к коррозии, электропроводность и т. п. Следы некоторых благородных металлов также играют эту важную роль, однако, по-видимому, больший интерес представляет определение этих элементов в природных материалах. Содержание благородных металлов в рудах очень мало, часто порядка $10^{-3}\%$, причем менее растворимые металлы, например родий, иридий и рутений, составляют очень малую долю общего количества благородных металлов. Содержание осмия, а возможно и рутения, во многих рудах неизвестно, несмотря на развитие техники определения следовых количеств элементов. Действительно, за сто с лишним лет не предложено метода, который давал бы надежные результаты при прямом определении каждого из благородных металлов в рудах.

При любом способе определения таких малых количеств платиновых металлов требуется предварительное их концентрирование. Для этой цели наиболее эффективным методом остается классическое коллектирование металлов свинцом. Полученный концентрат в виде свинцового или серебряного королька соответствующим образом обрабатывают, а затем применяют для определения металлов спектрофотометрические методы.

За последнее десятилетие предложено два новых пути мокрого отделения платиновых металлов от неблагородных. Независимо друг от друга оба эти метода облегчают проверку эффективности усовершенствований старых методов и даже смогут заменить классические методы. Первый из этих методов отделения благородных металлов использует селективную экстракцию, а второй — специфическую «адсорбцию». Отделение металлов этими способами удобно сочетать с последующим их определением спектрофотометрическими методами, число которых непрерывно увеличивается.

Методы разделения и выделения металлов обсуждены в соответствующей главе книги, а в этой главе читателю предлагаются методы определения.

Здесь уместно отметить трудности, которые в той или иной степени присущи многим из существующих спектрофотометрических методов. Поскольку о формах нахождения платиновых металлов в растворах известно очень мало, многие из методов — эмпирические. Исследования с помощью ионного обмена и хроматографии обнаружили наше незнание состава содержащихся в растворе соединений не только благородных, но и сопутствующих им неблагородных металлов. В частности, оказалось, что очень мало известно о влиянии на устойчивость соединений таких факторов, как кислотность, солевой состав, старение, температура и т. п. Из-за этого так трудно правильно интерпретировать факторы, влияющие на определение платиновых металлов. Во многих работах, изучающих влияние примесей на определение одного из платиновых металлов, другие металлы просто прибавляют к раствору платинового металла, не обращая внимания ни на способ растворения, ни на подготовку растворов металлов к определению и т. п. Поэтому в некоторых случаях сведения о влиянии примесей, полученные таким образом, неверны.

Особой проблемой, характерной для металлов восьмой группы периодической системы, является легкость гидролиза их соединений, приводящая к образованию нерастворимых гидроокисей. Процесс гидролиза — источник ошибок спектрофотометрических методов, включающих нагревание растворов с низкой кислотностью ($\text{pH } 4\text{--}8$). Склонность к гидролизу и, следовательно, чувствительность к изменению концентрации электролитов объясняют затруднения, испытываемые химиками, разрабатывающими спектрофотометрические методы определения платиновых металлов. Чтобы в достаточной мере изучить состояние металла в растворе, требуется также хорошее знакомство с процессами растворения платиновых металлов. Из платиновых металлов только палладий и родий могут быть количественно растворены в одной из минеральных кислот. Родий в некоторых случаях можно растворить в концентрированной серной кислоте. Влияние серной кислоты, часто мешающей определению платиновых металлов, редко учитывают полностью.

Наиболее общепринятый метод растворения платины и палладия, неэффективный для других платиновых металлов, — обработка царской водкой. Однако присутствие азотной кислоты мешает большинству классических и инструментальных методов анализа. Обработка соляной кислотой для удаления окислов азота приводит к образованию различных комплексных хлоридов, в виде которых осмий и рутений нельзя окислить и отогнать.

В присутствии неблагородных металлов трудности, связанные с растворением, часто еще возрастают.

При переведении металлов в раствор сплавлением возникают дополнительные, а иногда непредвиденные затруднения, обусловленные амфотерным характером окислов платиновых металлов, как, например, при сплавлении иридия с перекисью натрия в серебряном тигле.

Обсуждение всех этих факторов должно убедить аналитиков-исследователей, специализирующихся в области анализа платиновых металлов, в том, что общие выводы о характере и степени влияния примесей должны быть основаны на более серьезном исследовании, а не только на опытах, проведенных на простых растворах и выясняющих процент отклонения от известной величины в присутствии разных количеств примесей.

При перечислении мешающих катионов автор руководствовался тем фактом, что в большинстве природных продуктов, за исключением осмистого иридия, платина и палладий являются основными компонентами, а родий, иридий, рутений и осмий содержатся в меньших количествах. Из неплатиновых металлов обычно присутствуют золото, неблагородные металлы восьмой группы, медь и хром. В производственных продуктах главными компонентами являются платина, палладий и реже родий. Кроме того, в сплавах содержатся иногда в значительных количествах твердые металлы иридий и рутений. В зависимости от предшествующих определению способов отделения в анализируемых материалах содержатся различные анионы. Примесям, не мешающим определению и присутствующим в количествах, редко встречающихся на практике, уделяется мало внимания. Следует указать, что мешающее действие одного платинового металла может обесценить отсутствие помех со стороны другого платинового металла. Например, если палладий и осмий мешают определению рутения, а родий и платина ему не мешают, то это не дает никаких преимуществ методу.

Вообще автор не придает большого значения указанным в методиках допустимым количествам сопутствующих платиновых и неблагородных металлов. В частных случаях такие указания о влиянии примесей могут быть полезными; например при массовых анализах материалов, состав которых известен и колеблется в допустимых пределах. Однако даже в таких случаях желательно самим выяснить влияние примесей.

Приведенные ниже таблицы реагентов, применяемых для определения платины и палладия, содержат большое число методов, из которых легко можно выбрать метод для решения конкретной задачи. Для каждого метода обычно указан оптимальный, рекомендованный автором метода интервал концентраций.

Таблица 12

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ

Реагент	Литера- тура	Область определения концентраций, мкг/мл	Длина волны, мкм	рН раствора или среда определение окраски		Ag, окислители	Os, I ₂	Примеси	
				опре- деление	опре- делением			мешают	не мешают
Каталитическая реакция [As(III)+Ce(IV)]	578, 579	0,005—0,1	488	H ₂ SO ₄	6	Ru перед определением	Os, I ₂	Pt, Pd, Rh, Ir, Fe, Ni	
* 1,10-Фенантролин	106	0,1—1,5	448		4,1	To же			
* Нитрозодиметиланилин	98	0,31—3,1	610				Платиновые ме- таллы		
* 5-Метил-1,10-фенантролин	580	0,3—2,0	578	5—6	Хлоро- форм	Rутений перед определением отгоняют			
* Ацетилацетон	581	0,4—20	505	5,5—6,5 (HCl)		Платиновые и неблагородные металлы			
* 1,4-Дифенилтюсемикарбазид и его производные	582	0,5—15	560	2,5—3,0	1—3				
* 1-Нафтиламино-3,5,7-трисульфокислота	587	0,5—14	530	HCl, этанол	3 M HCl, этанол	Малые количества платиновых и неблагородных металлов			
* Дигтооксамид	99,588—592	0,6—5,9	650						
* N,N'-бис-(3-Диметиламинопропил) дигтооксамид	99	0,27—9,52	630	7,5 M HCl 4,8 M HCl		Ru перед определением отгоняют			
Каталитическая реакция (KClO ₃ +KI)	601	0,7—6,0							
<hr/>									
* Роданид	593	1—15	590	Вода		Ru перед определением	CCl ₄		
* Тиомочевина	97, 105, 277, 583 594—596	2—15	620	HCl, этанол		Ru отгоняют перед определением	Rh, Ir, Pt, Ni		
Щавелевая кислота	604	2—35	375, 475		Кислота	Ru отгоняют перед определением			
* Антракениловая кислота	597	4—16	620	5,2—6,0	5,26	Ru отгоняют перед определением			
5-Оксихинолин-8-карбоновая кислота	603	2,1—21	Свето- фильтры	H ₂ SO ₄		Ru отгоняют, Fe			
* Сим-Дифенилтюмочевина	584	6—18	630	HCl—этанол (1 : 1)		Ru отгоняют			
В виде рутената	605—606	10—40	465	2 M NaOH		Платиновые и неблагородные металлы			
В виде перрутената	598, 599	0,1—12 мг	380	0,05 M NaOH, NaOCl		Os отгоняют			
		200—400 мкг	385	0,1 M NaOH	1 M NaOH				
				0,05 M NaOCl					
Иодид калия	602					Ru отгоняют			

Иногда наблюдается несоответствие между оптимальной областью концентраций и областью выполнения закона Бера. В хорошо известных методах это несоответствие обсуждается при изложении метода. Недостаточность интервала определяемых концентраций иногда может быть компенсирована концентрированием элементов обычными методами или экстракцией.

По указанным выше причинам приведенные в этих таблицах данные, касающиеся влияния примесей, могут быть истолкованы по-разному. В некоторых случаях авторы методов проверяли влияние благородных и неблагородных металлов, входящих в состав природных материалов, а в других проверяли влияние металлов, выбранных произвольно. При определении платины или палладия в присутствии сравнительно малых количеств родия или иридия важны сведения об их влиянии. То же самое можно сказать и о влиянии меди, никеля и железа. К сожалению, в большей части спектрофотометрических методов не проверено влияние свинца, который применяют при пробирном способе концентрирования платиновых металлов. Иногда при разработке спектрофотометрического метода проверяют влияние большего числа примесей, чем это необходимо. Длинный список немешающих катионов не представляет ценности, поскольку многие из этих катионов редко сопутствуют платиновым металлам. Не представляет ценности также проверка влияния примесей без учета предшествующих определению стадий, а также способов растворения. Нужно надеяться, что авторы новых методик проверят влияние меди, никеля, железа, хрома, платиновых металлов, золота, серебра и свинца и приспособят новые спектрофотометрические методики для определения платиновых металлов в природных и промышленных продуктах. Тогда в них не будет излишних данных.

Полезно также знать о влиянии анионов, попадающих в растворы при подготовке платиновых металлов к определению; наиболее важные из них нитраты, хлориды, бромиды, сульфаты и перхлораты.

В таблицах приведены ссылки на наиболее важные работы. Реагенты, для которых имеются подробные методики, отмечены звездочкой. Чувствительность методов в тексте выражена по Сенделу [108], т. е. $\text{мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ при $I_0 - \log I = 0,001$.

Подробные методики определения каждого из металлов даны в том же порядке, в котором реагенты помещены в таблицах. После этих методик излагаются те, для которых не приведен ход анализа. Они помещены в том же порядке, что и реагенты в таблицах (кроме методов определения палладия). Для палладия эти методы сгруппированы по классам реагентов. Таким обра-

зом, в большинстве случаев методики расположены по убыванию их чувствительности.

РУТЕНИЙ

Методик, позволяющих количественно определять рутений в присутствии других платиновых металлов, нет.

Рутений вместе с осмием можно отделить от других металлов отгонкой в виде четырехокисей. Осмий отделяется от рутения отгонкой из растворов, содержащих азотную кислоту или перекись водорода. Отгонка рутения и немногочисленные экстракционные методы его отделения подробно описаны в гл. 2. Благодаря легкости отделения рутения отгонкой проблема примесей, мешающих при спектрофотометрическом определении, значительно упрощена. Однако в некоторых случаях дистиллят рутения может содержать такие металлы, как германий, сурьма, мышьяк, олово, железо, свинец и осмий. В обычной практике рутению чаще всего сопутствует осмий. Азотная кислота облегчает отделение осмия, однако она препятствует многим методам определения рутения, а удаление ее часто приводит к потере рутения. Из многих реагентов для селективного окисления осмия перекись водорода наиболее удобна, так как она не вносит примесей, мешающих при спектрофотометрическом определении рутения.

Отгонка рутения не только освобождает его от примесей, но часто уменьшает потребность в высокочувствительных методах его определения. Навеску сплава или природного материала при необходимости можно растворить в довольно большом объеме жидкости, а отогнанный рутений поглотить маленьким объемом раствора. Этот объем можно еще уменьшить выпариванием и получить таким образом желательную концентрацию рутения. Тем не менее некоторые из спектрофотометрических методов, предложенные для определения рутения, — самые чувствительные из всех методов, известных для платиновых металлов.

Катализитический метод определения рутения

Из известных для рутения методов определения наиболее чувствителен каталитический, предложенный Сурасити и Сенделом [578]. Он рекомендуется для определения 0,001—0,1 $\text{мкг}/\text{мл}$ рутения. Метод основан на нахождении количественного отношения между содержанием в растворе рутения и временем, необходимым для ускорения окисления мышьяка (III) церием (IV). Время определяется как период, необходимый для достижения определенной величины светопоглощения.

Скорость реакции, протекающей в сернокислом растворе и катализируемой рутением, не зависит от концентрации ионов водорода, мышьяка(III) и (V) и церия(III). Скорость подчиняется уравнению первого порядка по рутению и является сложной функцией концентрации церия(IV). Уравнение скорости реакции (при 25°) выражается следующим образом:

$$\frac{-d[\text{Ce(IV)}]}{dt} = \frac{3,9 \cdot 10^{10} [\text{Ru}] \cdot [\text{Ce(IV)}] \cdot 2,5}{1 + (2,09 \cdot 10^3 \cdot [\text{Ce(IV)}] \cdot 1,5)},$$

где концентрации выражены в моль/л, а время, отсчитываемое с момента прибавления рутения к сульфату церия(IV), выражено в минутах. Интегрируя уравнение, получаем

$$3,9 \cdot 10^{10} [\text{Ru}] \cdot t = \frac{[\text{Ce(IV)}] - 1,5}{1,5} - (4,81 \cdot 10^3 \cdot \log [\text{Ce(IV)}] - (7,13 \cdot 10^3)).$$

На скорость реакции не влияет изменение концентрации серной кислоты в пределах 0,5—2,0 M при условии, что ионная сила раствора сохраняется постоянной (благодаря добавлению гидросульфата натрия). Если сначала добавить церий(IV) в раствор, содержащий рутений, степень окисления рутения в исходном растворе может быть либо IV, либо VIII. Если же к раствору арсенита добавляют четырехокись рутения, скорость реакции уменьшается и зависит от порядка приливания реагентов. Чувствительность метода зависит также от начальной концентрации соли церия(IV). Оптимальная концентрация церия(IV) и арсенита равна приблизительно 0,04 н.

Из графика обратная величина времени реакции — концентрация рутения выведено уравнение $[\text{Ru}] = 0,00574 [(1/t - 0,0015)]$, где $[\text{Ru}]$ выражена в мкг/мл, а t — в мин. Время реакции определяют как время, необходимое для того, чтобы светопропускание раствора сульфата церия(IV) (измеряется при 488 мкм) изменилось от 22 до 60%. Фактор 0,0015 характеризует реакцию окисления в отсутствие рутения и соответствует времени реакции, равному 500—1000 мин. В присутствии 10^{-4} мкг/мл Ru время реакции равно приблизительно 1 час.

Температура сильно влияет на скорость реакции, и поэтому она должна поддерживаться постоянной с точностью в несколько десятых градуса. Отклонение на 0,1° от температуры 25,0° вызывает ошибку в 0,7%. Точность определения 10^{-3} мкг рутения лишь немногим меньше точности определения его стандартными спектрофотометрическими методами в области концентраций ниже микрограмма; 0,005—0,1 мкг рутения в объеме 2 мл определяют с точностью до нескольких процентов, а 0,001 мкг — с точностью 10%.

Методики [108, 578, 579] предусматривают удаление катализически активных примесей иода и осмия. Предложенное в методике экстракционное отделение осмия эффективно в определенных условиях, но очевидно, что ни один из известных методов не пригоден для отделения рутения от всех примесей, способных катализировать реакцию между церием(IV) и мышьяком(III).

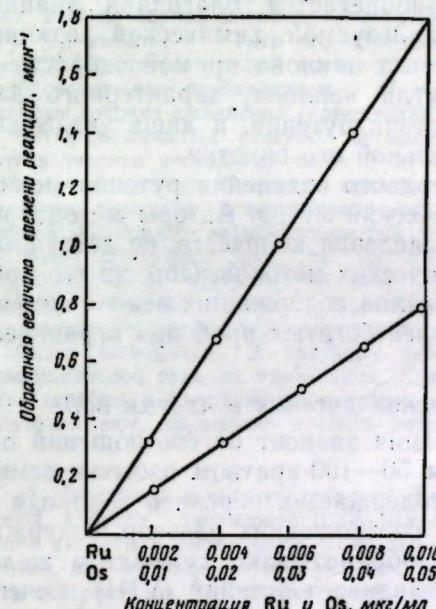


Рис. 1. Зависимость обратной величины времени реакции от концентрации рутения и осмия при катализитическом взаимодействии церия(IV) с арсенитом. Исходные концентрации Ce(IV) и As(III) равны 0,010 н. в 2 M серной кислоте; температура 25°. Время реакции определено как время, необходимое для изменения светопропускания при 488 мкм от 22 до 60% [108].

Это нужно иметь в виду особенно при анализе образцов неизвестного или сложного состава. Теоретически можно предположить, что если наклон прямой концентрация — обратная величина времени совпадает (в пределах ошибок анализа) с наклоном прямой, полученной для чистых растворов рутения, то катализитический эффект вызывается только рутением. Это предположение подтвердилось при отделении рутения от других металлов с помощью достаточно эффективных методов. Кроме того, реакция, катализируемая осмием, имеет другой угол наклона прямой концентрация — обратная величина времени, как это следует из рис. 1.

Однако нельзя исключить возможность присутствия других катализаторов с активностью, подобной активности рутения. Авторы утверждают, что иод, осмий и рутений — единственные элементы, сильно катализирующие реакцию между церием(IV) и арсенитом. Платина, палладий, родий, иридий, железо и никель не мешают.

Возможность неверного толкования результатов следует учитывать в тех случаях, когда каталитический метод применяют для анализа руд благородных металлов. Это относится в меньшей степени и к чувствительным спектрофотометрическим методам, основанным на измерении поглощения в ультрафиолетовой области. В последнем случае, однако, некоторая уверенность в правильности определения приобретается благодаря знанию предельных возможностей используемой химической реакции. С другой стороны, получение угла наклона прямой скорости — концентрация, отличного от угла наклона, характерного для рутения, не исключает присутствия рутения, а лишь указывает на необходимость более тщательной его очистки.

Опытный аналитик после полного отделения рутения может с успехом применять каталитический метод. Авторы метода рекомендуют его только для определения количеств, не доступных ни одному из спектрофотометрических методов. Обычно его применяют как для анализа материалов, содержащих менее 1 мкг/мл рутения, так и для анализа более богатых проб при ограниченной величине навески.

Отделение осмия и выделение рутения в чистом виде

Выбор метода отделения осмия зависит от соотношений осмия и рутения. При более чем 50—100-кратном избытке осмия его отгоняют из растворов, содержащих перекись водорода и серную кислоту. При меньших соотношениях растворов, содержащих смесь осмия и рутения, обрабатывают сульфатом железа(II), который быстро восстанавливает рутений(VIII) и очень медленно осмий(VIII). Последний в виде четырехокиси избирательно экстрагируют четыреххлористым углеродом. Полнота экстракции зависит от количества осмия(VIII), восстанавливавшегося железом(II). Если это количество невелико, его можно снова окислить до осмия(VIII) азотной кислотой. При больших количествах восстановившегося осмия повторно окислить его до четырехокиси трудно, поэтому азотную кислоту нужно добавлять сразу после введения солей железа(II).

Выделение рутения основано на окислении его до четырехокиси окисью серебра(II), экстракции четыреххлористым углеродом и извлечении в водную фазу. Последняя операция медленна и требует длительного встряхивания с раствором сульфита натрия.

Методика 137 [108, 578]

Реагенты

Раствор окиси мышьяка(III) (0,160 н.). Растворяют 7,91 г чистой окиси мышьяка(III) в 25 мл 1 М едкого натра, разбавляют до 200 мл водой и добавляют серную кислоту до кислой реакции по лакмусу. Доводят раствор до метки серной кислотой с таким расчетом, чтобы концентрация кислоты была 2 М.

Раствор двойного сульфата церия(IV) и аммония (0,16 н.). Растворяют 101 г дигидрата двойного сульфата церия(IV) и аммония в 500 мл разбавленной серной кислоты, оставляют на неделю, после чего фильтруют и разбавляют до 1 л с таким расчетом, чтобы концентрация раствора по серной кислоте была 2,0 М. Титр раствора определяют по раствору окиси мышьяка(III) с индикатором 1,10-фенантролином, применяя в качестве катализатора нодид калия.

Стандартный раствор рутения. Раствор, содержащий 1—2 мг рутения в 1 мл, 2 М по серной кислоте, приготавливают из сульфата рутения(III) или (IV) (примечание 1). Титр его определяют осаждением тиоанилидом (методика 72). Растворы нужной концентрации, например 0,01 мкг/мл Ru, готовят последовательным разбавлением 2 М серной кислотой. Очень разбавленные растворы готовят ежедневно (примечание 2).

Четыреххлористый углерод. Четыреххлористый углерод (х. ч.) встрахивают в течение нескольких часов с 0,1 н. раствором перманганата калия в 2 М серной кислоте. Отделяют органическую fazу и встрахивают ее с несколькими порциями концентрированной серной кислоты и затем один раз с водой. Насыщают четыреххлористый углерод хлором и в течение нескольких часов продувают через раствор воздуха. Затем несколькими порциями 2 М едкого калия экстрагируют хлор. Промывают четыреххлористый углерод водой до нейтральной реакции по лакмусу, сушат при помощи ангидриона и перегоняют. Сохраняют в темном месте.

Оксись серебра(II). К раствору пероксосульфата калия добавляют до сильнощелочной реакции едкое калий. Смесь вливают в кипящий раствор нитрата серебра и продолжают кипятить до удаления кислорода. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат в эксикаторе.

Ход анализа

a) *Извлечение осмия экстракцией.* Если в испытуемом растворе есть галогены, к пробе, содержащей 0,005—0,2 мкг рутения, добавляют 15 мл 6 М серной кислоты и выпаривают до ее паров. В растворе не должно быть окислителей, вызывающих потерю рутения, таких, как азотная кислота. Если из этого же раствора определяют осмий, то во избежание потерь четырехокиси осмия добавляют раствор сульфата железа(II). Продолжают нагревание до слабого выделения паров серной кислоты в течение 1 час. Затем охлаждают раствор и разбавляют до 35 мл. Если выпаривания до паров серной кислоты не требуется, исследуемый раствор подкисляют серной кислотой до 2 М. Конечный объем раствора не должен превышать более чем на 40 мл объем четыреххлористого углерода. К этому раствору при перемешивании на холоду прибавляют раствор перманганата калия (0,1 н. или более концентрированный) до появления розовой окраски. Через 2—3 мин для разрушения избытка перманганата добавляют 50 мг гексагидрата двойного сульфата железа(II) и аммиака, растворенных в 1—2 мл воды, и хорошо перемешивают. Затем сразу добавляют 15 мл (или более, если необходимо) концентрированной азотной кислоты, так чтобы ее концентрация была 5—6 М.

Экстрагируют четырехокись осмия из холодного раствора четырьмя порциями (по 10 мл) четыреххлористого углерода; каждый раз энергично встряхивая по 30 сек. Органический экстракт оставляют для определения осмия по методике 150.

b) *Удаление осмия кипячением с перекисью водорода.* Раствор, предварительно нагретый до выделения паров серной кислоты, разбавляют 0,5—1 М серной кислотой до 100 мл. Прибавляют несколько капель (1—2 мл) 30%-ной перекиси водорода в присутствии сульфата железа(II). Раствор кипятят до уменьшения объема наполовину, предохраняя его от механических потерь. Затем добавляют воду и перекись водорода и выпаривают раствор. Эту операцию повторяют дважды.

Окисление и экстракция рутения. К холодному раствору, из которого удален осмий, добавляют 0,5 г окиси серебра(II) и перемешивают до растворения. (Если в растворе нет азотной кислоты, например при удалении четырехокиси осмия кипячением с перекисью водорода по способу (б), растворяют окись серебра(II) в небольшом объеме 5 M азотной кислоты.) Выдерживают раствор 10 мин при комнатной температуре для полного окисления рутения до четырехокиси. Экстрагируют четырехокись рутения тремя порциями (по 10 мл) четыреххлористого углерода, тщательно встряхивая смесь по 30 сек. Объединенный экстракт помещают в пробирку или колбу со стеклянным краном и промывают 5 мл 2 M серной кислоты, содержащей немного окиси серебра(II). Отделенную водную фракцию промывают несколькими миллилитрами четыреххлористого углерода и присоединяют их к общему экстракту. Водную и органическую фазы нужно тщательно отделить друг от друга.

Органический экстракт встряхивают в механической качалке в течение 2 час с 10 мл 2,0 M раствора серной кислоты, к которой добавлено 3,2 мг сульфита натрия. Если требуется, очищают водный слой центрифугированием, затем разделяют фазы и органическую отбрасывают.

Определение рутения. Нагревают водный раствор до 25°, отбирают шприцем аликовитую часть (2 мл) и 1 мл раствора двойного сульфата церия(IV) и аммония (при 25°) (примечание 3). Заполненный шприц термостатируют в течение 10 мин. Затем по возможности быстро вводят эту смесь в стакан на 20 мл, в котором находится 1,0 мл раствора окиси мышьяка(III) (при 25°). Одновременно включают секундомер или специальное автоматическое устройство. Переносят раствор в сухую термостатированную при 25° кювету на 1 мл и определяют время, в течение которого светопропускание при 488 мкм (по отношению к воде) достигнет 60% (примечание 4).

Калибровочный график получают следующим образом. Смешивают 2,0 мл раствора сульфата рутения(II) или (IV) (обычно 0,001—0,02 мкг Ru) в 2 M серной кислоте с 1 мл раствора окиси мышьяка(III) и далее поступают, как описано выше. Страйт график обратная величина времени реакции — концентрация рутения (примечание 5).

Примечания. 1. Сульфат рутения можно получить при длительном выпаривании растворов хлорида рутения или хлорорутената аммония с серной кислотой до ее паров. Однако следы хлор-ионов удалить трудно.

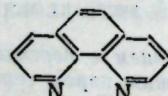
2. Установлено, что концентрация стандартного раствора сульфата рутения(IV) в 2 M серной кислоте, содержащего 0,01 мкг Ru в 1 мл, не изменяется в течение года.

3. Вместо шприца можно использовать маленький стаканчик и одновременно влить в раствор арсенига испытуемый раствор и раствор церия(IV), затем перелить смесь в первый стакан, а потом в фотометрическую ячейку.

4. Светопропускание 1 мл двойного сульфата церия(IV) и аммония, 1 мл окиси мышьяка(III) и 2 мл воды равно приблизительно 22%.

5. При низких концентрациях рутения рекомендуется измерять скорость реакции, определяя количество церия(IV), восстановленное в течение фиксированного интервала времени.

Определение при помощи 1, 10-фенантролина



Бенкс и О'Лафлин [106] для определения 0,1—1,5 мкг/мл рутения применяли 1,10-фенантролин, образующий с рутением при нагревании желтый *трис*-(1,10-фенантролин)рутений(II). Свето-

поглощение измеряли при 448 мкм. На определение рутения в указанном интервале концентраций сравнительно мало влияют небольшие изменения количеств реагентов, кислотности и времени нагревания. Однако при значительном отклонении от методики начинает сказываться влияние этих факторов. Скорость комплексообразования в некоторой степени зависит от pH, поскольку pH определяет количество 1,10-фенантролина, находящегося в виде свободного основания. Кроме того, при рекомендованном pH, равном 6, рутений вследствие гидролиза может выпасть в осадок. Для предотвращения гидролиза прибавляют хлорид гидроксиляммония, восстанавливающего рутений(IV) и (III) до рутения(II). Последний затем образует комплекс с 1,10-фенантролином. Избыток восстановителя выше указанного замедляет комплексообразование. Влияние ионной силы, особенно заметное при ее низких значениях, исключают добавлением 20%-ного раствора хлорида натрия.

Максимальное светопоглощение достигается только после нагревания в течение 20—30 час, причем скорость комплексообразования замедляется через час после начала реакции. При нагревании в течение 2 час при 100° (как рекомендовано в методике) образуется приблизительно 97% окрашенного соединения.

Можно ожидать, что при использовании этого реагента будут мешать многие примеси, поэтому авторы рекомендуют предварительно отгонять рутений в виде четырехокиси (см. методику 4). Поскольку в неперегнанных растворах рутения результаты определения оказались слегка заниженными, стандартные растворы перед добавлением реагента также перегоняли, что требовало дополнительной затраты времени. Тем не менее для увеличения точности большей части известных методик требуется предварительное отделение рутения отгонкой или экстракцией. Если вместе с рутением в растворе содержится осмий, его отгоняют, окисляя азотной кислотой. Для предотвращения потерь рутения при выпаривании с серной кислотой до паров нужно принимать соответствующие меры предосторожности.

Методика 138 [106]

Реагенты

Хлорид гидроксиляммония. При анализе проб с малым содержанием железа готовят 5%-ный водный раствор реагента.

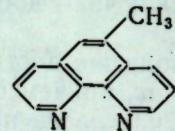
1, 10-Фенантролин. Готовят 0,01 M водный раствор моногидрата 1, 10-фенантролина. Раствор хранят в темной склянке, так как на свету он желтеет.

Стандартный раствор рутения. Растворяют 4 г хлорида рутения(III) в 200 мл 10%-ной соляной кислоты и определяют титр раствора при помощи тиоцианата (методика 72). Разбавляют 5 мл этого раствора до 2 л. Полученный раствор должен содержать около 16 мкг Ru в 1 мл.

Ход анализа. К выпаренному дистиллату, полученному по методике 4, или к выпаренному солянокислому раствору рутения прибавляют 15 мл 0,01 M водного раствора 1,10-фенантролина, 5 мл 5%-ного раствора хлорида гидроксиаммония и 10 мл 20%-ного раствора хлорида натрия. Добавляют 5 M едкого натра и соляной кислоты до pH 6. Переведят раствор в колбу на 100 мл и разбавляют водой почти до метки. Для развития окраски помещают колбу на 2 час на баню с постоянной температурой. Затем колбу вынимают из бани и быстро охлаждают холодной водой. Дополняют объем раствора водой до метки и измеряют светопоглощение при 448 мкм (по отношению к раствору реагента).

Примечание. Условия развития окраски подобраны эмпирически, так как образование окрашенного комплекса проходит лишь на 97%. Однако величина светопоглощения мало зависит от изменения времени нагревания, количества реагента и кислотности.

Флуоресцентный метод определения с 5-метил-1,10-фенантролином



1,10-Фенантролин и его 5-метильное производное используют при флуорометрическом определении рутения. Виннинг и Брандт [580] предложили этот метод для определения рутения в растворах, содержащих 1 мкг рутения в 1 мл; 25 мкг осмия не мешают определению. Сильные окислители, например церий(IV), перманганат, бихромат, должны отсутствовать. Серебро, марганец и палладий также мешают определению. Палладий образует осадок, который можно отделить центрифугированием. Другие платиновые металлы не мешают. Железо очень мешает определению и должно быть отделено. Область определяемых концентраций рутения лежит в пределах 0,3—2,0 мкг/мл. Флуоресценция воспроизводится с точностью до 1% в течение 3 дней. Длина волны активирующего облучения равна 450 мкм; интенсивность флуоресценции измеряют при 578 мкм. Изменение кислотности не влияет на результаты; pH можно изменять от 1,0 до 13. Интенсивность флуоресценции зависит от количества реагента. При соотношении реагента и рутения от 2:1 до 10:1 флуоресценция резко возрастает. При дальнейшем увеличении количества реагента она не меняется.

Методика 139 [580]

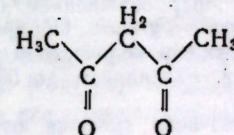
Приборы

Источник возбуждения. Высокое давление (6000 вт), охлаждение водой, ксеноновая дуга с решетчатым монохроматором Бауша и Ломба для расщепления энергии возбуждения. Ширина входной и выходной щелей равна 10,0 и 5,0 мм.

Спектрофотометр фирмы Бекман модель В.

Ход анализа. Анализируемый раствор не должен содержать окислителей. Если в нем присутствует азотная кислота, ее удаляют выпариванием с соляной кислотой. К раствору, содержащему от 0,3 до 2 мкг рутения, добавляют 10 мл серной кислоты и выпаривают до паров серной кислоты для удаления галогенводородных кислот. Охлаждают, добавляют 15 мл 0,1%-ного водного раствора 5-метил-1,10-фенантролина, 20 мл 20%-ного раствора хлорида натрия и 5 мл 10%-ного раствора хлорида гидроксиаммония. Доводят pH до 6 приливанием 5 M раствора едкого натра. Облучают раствор 3 час, после чего измеряют интенсивность флуоресценции при 578 мкм в зеркальной ювете длиной 1 см при ширине щели монохроматора 0,6 мм. По найденной величине интенсивности, пользуясь калибровочным графиком, находят концентрацию рутения в анализируемом растворе.

Определение при помощи ацетилацетона



Ацетилацетон при температуре кипения реагирует с комплексными хлоридами рутения(III) [581], образуя ярко-розовый комплекс $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$, характеризуемый максимумом светопоглощения при 505 мкм и молярным коэффициентом поглощения 1510. В спектре есть два максимума, но они маскируются избытком реагента. Чувствительность метода составляет 2,5 мкг·см⁻², оптимальные концентрации рутения 0,4—20 мкг/мл. Наибольшая определяемая концентрация рутения около 30 мкг/мл. Следовательно, чувствительность метода меньше, чем при использовании тиомочевины или *n*-нитрозодиметиланилина. Преимущество метода в том, что экстракцией рутения хлороформом на холода при pH 1,8—2,0 можно отделить его от железа, титана и т. п. При определении менее 150 мкг рутения применяют смесь ацетилацетона с хлороформом (1:2). При определении больших количеств лучше добавлять чистый ацетилацетон (обычно одну шестую часть общего объема), а затем экстрагировать рутений смесью ацетилацетона с хлороформом (1:2). Влияние других платиновых металлов не проверялось. Розовый комплекс быстрее всего образуется при pH 5—6; в более щелочных растворах определение затруднено из-за частичного осаждения рутения, особенно если комплекс рутения с ацетилацетоном не образовался до нейтрализации.

Определение 10—70 мкг рутения может быть выполнено без экстракции хлороформом, просто в водном растворе. Этот

метод не очень точен и чувствителен. Кипячение с обратным холодильником можно заменить нагреванием на водяной бане при 85° в течение 45 мин. Более высокая температура недопустима, так как вода и ацетилацетон при 94° образуют азеотропную смесь. Для разбавления используют воду, насыщенную ацетилакетоном.

Методика 140 [581]

Реагенты

Исходный стандартный раствор рутения. Отгоняют четырехокись рутения по одной из методик (1—3) и поглощают холодной 6 M соляной кислотой. Разбавляют раствор до 1 л. по соляной кислоте и содержанию металла примерно 4 мг/л. Определяют титр осаждением тиоцианатом (методика 72).

Стандартный раствор хлорида рутения. Обрабатывают 100 мл исходного стандартного раствора рассчитанным количеством раствора хлорида гидразиния с известной концентрацией. Разбавляют до 500 мл, чтобы концентрация соляной кислоты была 0,2 M.

Для построения калибровочного графика отбирают аликовые части этого раствора и добавляют несколько капель 0,05 M раствора хлорида гидразиния для восстановления рутения(IV) до рутения(III). Поскольку комплекс рутения(III) с гидразином непрочен, избыток реагента не мешает. Раствор кипятят и далее поступают, как описано в методике.

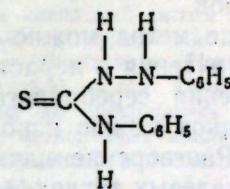
Ацетилацетон. Дважды перегоняют, чтобы очистить от уксусной кислоты. Отбирают фракцию с температурой кипения 136—138°.

Ход анализа. Помещают 15—25 мл раствора, содержащего 10—100 мкг рутения, в колбу емкостью 50 мл с обратным холодильником. Прибавляют 4 мл ацетилацетона, 3 мл хлороформа и кипятят. При появлении розовой окраски добавляют в кипящий раствор по каплям 2%-ный раствор гидрокарбоната натрия до тех пор, пока розовая окраска не перейдет в органический слой, а водный слой не обесцветится. Смесь охлаждают, переносят в делительную воронку, встряхивают и переносят органический слой в мерную колбу на 25 мл. Экстрагируют оставшийся в водном слое рутений смесью ацетилацетона с хлороформом (1:2) тремя порциями по 3—5 мл и присоединяют этот экстракт к общему. Вносят в мерную колбу 0,5—1,5 г безводного сульфата натрия для поглощения следов воды (объемом, занимаемым сульфатом натрия, можно пренебречь). Доводят раствор до метки смесью экстрагентов, фильтруют в кварцевую или стеклянную кювету длиной 1 см и измеряют светопоглощение при 505 мкм по отношению к холостой пробе, подвернутой всем операциям согласно методике.

В присутствии железа, алюминия, ванадия и титана рекомендуется следующий вариант.

Доводят pH раствора рутения до 1,8—2,0. Экстрагируют *холодный* раствор тремя порциями смеси ацетилацетона с хлороформом (1:2) и затем только хлороформом. Экстракты объединяют. Полученный экстракт встряхивают с несколькими миллилитрами 0,01 M соляной кислоты. Промывные воды присоединяют к исходному раствору рутения и далее поступают согласно методике 140.

Определение при помощи 1,4-дифенилтиосемикарбазида



Хара и Сендел [582] применяли для определения 0,5—15 мкг/мл рутения 1,4-дифенилтиосемикарбазид, образующий с рутением красно-фиолетовый комплекс с максимумом светопоглощения при 560 мкм и экстрагируемый хлороформом. Чувствительность определения в хлороформе 0,01 мкг·см⁻²; оптимальная концентрация кислоты 5,5—6,5 л. При меньшей кислотности окраска развивается медленно, а при более высокой — быстро, но затем бледнеет. Максимальная окраска развивается при 100° за 10—15 мин. Рутений предварительно отгоняли в виде четырехокиси, которую поглощали солянокислым раствором хлорида олова(II). Указанную в методике концентрацию хлорида олова(II) нужно строго соблюдать. Интенсивность окраски не меняется при использовании 0,8—1,4 мл 5%-ного дигидрата хлорида олова(II) в 80 мл 6 M соляной кислоты.

Важным достоинством метода является возможность определения рутения в присутствии 10-кратного избытка осмия. Рений мешает, так как дает окрашенное соединение, но поскольку в условиях перегонки рутения его высший окисел почти не летуч, мешающее действие рения может быть устранено.

Рутений отгоняют, окислив до четырехокиси висмутатом натрия или перманганатом калия. Оказалось, что избыток последнего занижает результаты, особенно если перегоняемая смесь содержит много железа. Раствор не должен содержать азотной кислоты, хлора и других летучих окислителей, способных давать с хромогенным реагентом желтый продукт окисления. Метод успешно применялся для определения рутения в метеоритах. Поскольку доказано, что железо в расплавленном состоянии коллектирует рутений, метод, предложенный для анализа метеоритов, применим также и для сплавов рутения с железом. Многие окислители оказались неэффективными для одновременного окисления железа(II) и отгонки четырехокиси рутения [582]. Вероятно, растворение метеоритов и отгонку рутения можно осуществить при помощи хлорной кислоты [109]. Это предположение подтверждается образованием гомогенного сплава рутения с железом при малом их содержании [254]. При полном растворении рутения в хлорной кислоте отпадает необходимость

в сплавлении. Для этого, вероятно, потребуется некоторое изменение состава коллекторов.

В предложенном виде метод можно применять для определения малых количеств рутения в нерастворимом остатке, полученному после растворения серебряного или свинцового королька. Для таких осадков можно использовать методику растворения метеоритов. Растворение начинают со сплавления с перекисью натрия в никелевых тиглях.

Методика 141 [582]

Прибор для перегонки. Используют прибор, предложенный Бенксом и О'Лаффином [106] (см. гл. 7 рис. 6). Аппарат состоит из колбы Эрленмейера емкостью 125 мл, соединенной с вертикальным холодильником, нижний конец которого доходит почти до дна приемника — колбы Эрленмейера емкостью 125 мл, связанной с ловушкой. Все части прибора соединены стеклянными шлифами. В перегонной колбе имеется трубка для пропускания через прибор воздуха, облегчающего отгонку четырехокиси рутения. Поглотитель наливают в приемник и в ловушку. Безусловно, можно использовать перегонные аппараты и других конструкций.

Реагенты

Раствор 1,4-дифенилтиосемикарбазида. Насыщенный при комнатной температуре раствор в метаноле. Реагент синтезируют следующим образом. Смесь 40 г тиокарбанила и 70 г фенилгидразина нагревают на водяной бане. Перемешивают до тех пор, пока смесь не превратится в пасту. Прибавляют 150 мл метанола и хорошо растирают теплую смесь. Охлаждают до комнатной температуры, фильтруют через стеклянный пористый фильтр, промывают осадок небольшими порциями метанола до обесцвечивания промывной жидкости. Высушивают в вакуум-эксканторе, защищенным от яркого света (т. пл. 176°).

5%-ный раствор хлорида олова(II). Растворяют 5,0 г дигидрата хлорида олова(II) в 100 мл 6,0 M соляной кислоты. Если раствор непрозрачен, его фильтруют; раствор готовят каждые три дня.

Раствор перманганата калия. 1%-ный водный раствор.

Стандартный раствор рутения. Для приготовления раствора удобно использовать хлорорутенат(IV) аммония. Можно также исходить из хлоридов или сульфатов Ru(III) или (IV). Исходный стандартный раствор готовят растворением 0,20 г хлорорутената аммония в 250 мл 1 н. серной кислоты. Чтобы получить стандартный раствор с содержанием 10 мкг/мл рутения, добавляют исходный раствор водой. Содержание рутения в хлорорутенате аммония определяют обычным путем, прокаливая соль до металла в токе водорода.

Ход анализа (см. также методики 26 и 27). Навеску образца в 1 г обрабатывают в стакане 40 мл соляной кислоты (1:3), нагретой для ускорения растворения. Охлаждают до комнатной температуры и добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Выпаривают раствор до паров серной кислоты и продолжают нагревание еще 20 мин. Охлаждают до комнатной температуры и добавляют 35 мл воды. Нагревают до растворения сульфата железа(II).

Фильтруют раствор через маленький фарфоровый тигель с пористым дном, покрытым 50 мг порошкообразной окисью алюминия. Промывают небольшим количеством воды. Фильтрат и промывные воды сливают в стакан, в котором ведется растворение. Выпаривают на паровой бане для уменьшения объема раствора. Тигель высушивают в печи и переносят окись алюминия

и нерастворившуюся часть образца в никелевый тигель. Прибавляют около 0,5 г перекиси натрия, которую применяли для очистки фарфорового тигля с пористым дном. Нагревают никелевый тигель до слабо-красного каления в течение 20—30 мин, периодически перемешивая его содержимое. Охлаждают тигель и растворяют сплав в 10 мл воды. Переносят раствор в маленький стаканчик и охлаждают ледяной водой. Прибавляют небольшой избыток разбавленной серной кислоты до прекращения выделения пузырьков газа. Обмывают никелевый тигель несколькими каплями серной кислоты, собирая их в тот же стаканчик. Полученный раствор объединяют с основным раствором и выпаривают до 40 мл.

Раствор переносят в перегонную колбу и ополаскивают стаканчик 10 мл воды. Общий объем должен составлять около 50 мл. Охлаждают колбу ледяной водой и окисляют железо(II) небольшим избытком перманганата калия. Перманганат калия удобно добавлять до скисления основной части железа(II) в сухом виде небольшими порциями, хорошо перемешивая раствор, а затем добавить немного 1%-ного раствора перманганата калия. Перманганат приливают с избытком в 1 мл. Если избыток слишком велик, его можно разрушить добавлением двойного сульфата железа(II) и аммония, а потом снова окислить избыток последнего.

Прибавляют 1 г висмутата натрия, стараясь не попасть на горло колбы. Объем раствора в перегонной колбе должен составлять 50—60 мл. После этого колбу немедленно соединяют с холодильником, конец которого вставлен в приемник. Приемник заполняют 40 мл 0,1%-ного раствора хлорида олова(II) (прибавляют 1,0 мл 5%-ного раствора хлорида олова(II) к 50 мл 6,0 M соляной кислоты и наливают 40 мл этого раствора в приемник и 10 мл в ловушку). Нагревают перегонную колбу горелкой и пропускают через всю систему воздух со скоростью 2 пузырька в 1 сек. Доводят раствор до кипения и продолжают перегонку еще 5 мин.

Разбирают прибор и переносят дистиллат из приемника и ловушки в колбу Эрленмейера емкостью 150 мл. Обмывают все части прибора 30 мл 6,0 M соляной кислоты и присоединяют промывную жидкость к общему раствору. Прибавляют 3,0 мл раствора 1,4-дифенилтиосемикарбазида, перемешивают и нагревают раствор 12 мин на водяной бане при 100°. Охлаждают, переносят в делительную воронку. Туда же переносят 20 мл 6 M соляной кислоты, которыми обмывают колбу. Общий объем должен составлять около 100 мл. Прибавляют в воронку 5,0 мл хлороформа и встраивают 1 мин. Разделяют фазы. Если хлороформенный слой неполностью отделен от воды, фильтруют его через маленький быстрофильтрующий фильтр. Измеряют светопоглощение экстракта по отношению к хлороформу в кювете длиной 1 см при 560 мкм.

Для построения калибровочного графика отбирают 0,5; 10; 15 и 20 мкг рутения(IV) и поступают, как описано в предыдущем параграфе. Проводят холостой опыт.

Определение при помощи некоторых других производных тиомочевины

Для определения рутения предложены некоторые производные производные тиосемикарбазида. Штейгер [583] применял для качественных реакций производные тиомочевины. Все эти методики суммированы Сенделом [108] (табл. 13).

Возможность использования для спектрофотометрии шести производных тиомочевины проверяли Найт и сотр. [584]. Было

Таблица 13

РЕАГЕНТЫ ТИПА ТИОМОЧЕВИНЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ДЛЯ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ [108]

Номер реагента	Реагент	Цвет соединения	Минимальное открываемое количество, мкг/мл
1	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{cases}$	Синий	0,08
2	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{cases}$	Синий	0,08
3	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{NHCH}_3 \end{cases}$	Красный	0,13
4	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{cases}$	Фиолетовый	0,13
5	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NNNH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{cases}$	Красно-зеленый	0,14
6	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовый	—
7	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NNNHCC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовый	0,025
8	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NNH}_2\text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовый	0,017
9	$\text{HS}-\text{C}\begin{cases} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовый	0,025
10	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NNNH}_2 \\ \text{NNNH}_2 \end{cases}$	Красный	0,6
11	$\text{S}=\text{C}\begin{cases} \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{cases}$	Фиолетовый	—

Примечание. Соединения рутения с реагентами № 5, 7 и 8 (а возможно, и с другими) экстрагируются диэтиловым эфиром. Осмий с реагентами № 6, 7, 9, 11 образует зеленую окраску, с реагентами № 2, 3, 5 не взаимодействует.

найдено, что некоторыми достоинствами обладает симм-дифенилтиомочевина. Метод определения рутения при помощи этого реагента подобен методу с использованием тиомочевины (методика 146) и дитиооксамида (методика 143) и не имеет по сравнению с ним преимуществ. В табл. 14 помещены интервалы определяемых концентраций, длины волн и относительная чувствительность определений, которую выражали через светопоглощение раствора 1 мкг/мл рутения; средняя величина для самого чувствительного реагента приравнена к 1,00.

Таблица 14

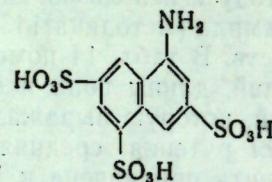
НЕКОТОРЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ТИОМОЧЕВИНЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В КАЧЕСТВЕ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ [584]

Реагент	Длина волны, мк	Оптимальный интервал концентраций, мкг/мл	Относительная чувствительность
симм-Ди-(o-толил)тиомочевина	620	5—20	0,481
Тиосемикарбазид	435	10—30	0,232
Тиосемикарбазид	575	10—30	0,232
4-Фенилтиосемикарбазид	515	1—8	1,00
симм-Ди-(n-толил)тиомочевина	630	6—20	0,388
2-Тиобарбитуровая кислота	570	8—20	0,364
симм-Дифенилтиомочевина	630	6—18	0,431

2,4-Дифенилтиосемикарбазид применяли Гейльман и Неб [113, 585] для определения 8—30 мкг рутения в виде комплекса, экстрагируемого хлороформом. Определению мешает 20—30-кратный избыток осмия. Иридий не мешает определению, а палладий, платина и родий образуют желтые комплексные соединения, экстрагируемые хлороформом. Хара и Сендел [582] нашли при анализе дистиллята, содержащего четырехокись рутения, что интенсивность окраски меняется в зависимости от восстановителя, добавляемого в дистиллят — двуокись серы или хлорида гидроксиаммония. Наблюдаются также значительные колебания величины светопоглощения в холостой пробе, если поглотителем был раствор соляной кислоты, содержащий двуокись серы.

Яффе и Войт [586] с целью определения рутения исследовали его реакции с 4-фенилтиосемикарбазидом и тиосемикарбазидом. Было установлено, что оба эти реагента ведут себя как слабые кислоты, отщепляющие один ион водорода при вступлении в комплекс одной молекулы реагента.

**Определение при помощи
1-нафтиламино-3, 5, 7-трисульфокислоты**



Стил и Йо [587] применяли этот реагент, образующий растворимый в воде, устойчивый красный комплекс состава R_2RuO_4 с максимумом светопоглощения при 530 мкм, для определения 0,5–14 мкг/мл рутения. Определению предшествует отгонка четырехокиси рутения из азотнокислого раствора с перманганатом калия и поглощение ее раствором реагента, имеющим pH 2,5–3,0. Окраска при комнатной температуре развивается мгновенно. Чувствительность равна 0,1 мкг·см⁻². Рекомендуемые кислотность и количество реагента можно не соблюдать слишком строго. Кислотность поглащающего раствора выбирают с таким расчетом, чтобы ион рутената не разложился. Определению мешают многие примеси, поэтому необходима отгонка рутения. Осмий также взаимодействует с этим реагентом, образуя комплексное соединение, пригодное для спектрофотометрического определения. Поэтому растворы предварительно кипятят с азотной кислотой для удаления осмия.

Методика 142 [587]

Перегонный аппарат. См. гл. 7, рис. 9 и 25.

Реагенты

Стандартный раствор рутения. Титр раствора хлорида рутения(III) устанавливают осаждением тионалидом (методика 72).

Раствор реагента. Очищают 1-нафтиламино-3, 5, 7-трисульфокислоту, растворяя в минимальном количестве теплой воды и осаждая изопропанолом. Такое переосаждение повторяют несколько раз, пока раствор реагента не будет давать повторяющегося излома на кривой светопоглощения при определении молярного соотношения реагента и стандартного раствора осмата натрия. В зависимости от степени чистоты исходного препарата его перекристаллизовывают от 1 до 5 раз. Перекристаллизованный реагент растворяют в дистilledированной воде и готовят 5·10⁻⁴ M раствор. Реактив выпускается фирмой La Motte Chemical Products Company, Chestertown, Maryland, USA.

Буферные растворы. Буферный раствор (по Кларку и Лабсу) с pH 1,0 готовят, смешивая 97 мл 0,2 M соляной кислоты и 50 мл 0,2 н. хлорида калия и разбавляя водой до 200 мл.

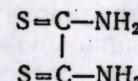
Прочие реагенты. Все остальные реагенты должны быть химически чистыми и могут применяться без перекристаллизации.

Ход анализа. Образец помещают в перегонный аппарат и растворяют в 6 M азотной кислоте. Кипятят 15–30 мин, чтобы удалить весь осмий в виде четырехокиси. Прибавляют 20 мл 0,1 M раствора перманганата калия и снова кипятят 15–30 мин, в зависимости от концентрации рутения. Если образец не растворяется в разбавленной азотной кислоте, его сначала сплавляют с перокксульфатом калия, перекисью натрия или смесью едкого калия и нитрата калия, а затем обрабатывают сплав 6 M азотной кислотой.

Четырехокись рутения отгоняют в 5·10⁻⁴ M раствор реагента объемом 25 мл (pH 2,5–3,0). По окончании отгонки отбирают из дистиллята аликвотную часть (5 мл), переносят ее в мерную колбу емкостью 10 мл, разбавляют до метки буферным раствором с pH 1, перемешивают и измеряют светопоглощение раствора при 530 мкм относительно воды или раствора реагента. Концентрацию рутения определяют по предварительно построенному калибровочному графику.

Примечание. При малых концентрациях рутения (0,05–0,005 мг) для увеличения чувствительности метода объем поглащающего раствора в приемнике можно уменьшить до 5 мл.

Определение при помощи дитиооксамида



Дитиооксамид (рубеановую кислоту) применяют для определения 0,60–5,9 мкг/мл рутения.

Яффе и Войт [588] установили, что рутений(III) или (IV) в хлорной кислоте образует с реагентом окрашенные соединения состава $[\text{Ru}(\text{SC}(\text{NH})\text{CSNH}_2)]^+$ и $[\text{Ru}(\text{SC}(\text{NH})\text{CS}(\text{NH}_2)_2)]^0$. Коларик и Конечный [589] изучали эту реакцию в 1,5 M соляной кислоте и нашли, что отношение рутения к реагенту в комплексах равно 1:3, 1:2 и 1:1. Они установили, что рутений(IV) восстанавливается 1 моль реагента до рутения(III) и образует коричневый продукт с отношением рутения к реагенту, равным 1:1. Это промежуточное соединение с максимумом поглощения при 470 мкм превращается сначала в сине-зеленое, а затем в синее соединение с отношением реагента к рутению, равным 3:1. Такое же синее соединение образуется при реакции с тиомочевиной в таких же условиях, однако последняя реакция значительно менее чувствительна.

Эрс и Янг [591] провели спектрофотометрическое исследование этого метода исходя из комплексных хлоридов рутения. При 650 мкм зависимость оптической плотности от концентрации подчиняется закону Бера. Развитие окраски при температуре 85° происходит за 30 мин. Для образования устойчивой окраски и во избежание выпадения осадков применяют концентрированную кислоту и большие количества этанола. Определение

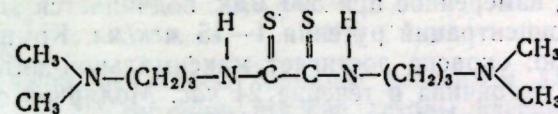
возможно в присутствии малых количеств неблагородных и всех платиновых металлов, за исключением осмия. Однако допускаемое методом содержание неблагородных и платиновых металлов значительно ниже, чем в природных и синтетических материалах. Кроме того, влияние примесей можно установить, только подвергнув смесь, содержащую примеси, всем химическим операциям, проводимым в соответствии с методикой. По этой причине, а также потому, что определению мешает осмий, дитиооксамид и тиомочевину можно применять только после отделения рутения от примесей. Поскольку процесс отделения рутения еще не удалось усовершенствовать, отгонка его неизбежно остается наиболее употребительным методом. Дитиооксамид считают (за исключением [99]) более чувствительным, чем тиомочевину. Однако автор книги предпочитает тиомочевину главным образом потому, что эта методика давно используется и привычна. Однако в пределах обычно используемых концентраций преимущества методов с применением этих чрезвычайно чувствительных по отношению к осмии и рутению реагентов уменьшаются, так как необходимо контролировать состав соединений, образующихся при дистилляции рутения или (в меньшей степени) при экстракции его растворителями. Для тех, кто впервые определяет рутений, можно рекомендовать дитиооксамид.

Рубеановую кислоту используют для определения рутения в присутствии больших количеств урана [592]. Если соотношение урана к рутению превышает 120 : 1, метод определения 10—50 мкг рутения сводится к прибавлению 1 мл концентрированной соляной кислоты и 1—2 мл 0,1%-ного этанольного раствора рубеановой кислоты. Смесь нагревают 5 мин в кипящей водяной бане, охлаждают и встряхивают с тремя порциями (по 5 мл) изоамилового спирта. Органический экстракт собирают в колбу на 25 мл, дополняют объем до метки изоамиловым спиртом и измеряют светопоглощение при 650 мкм. Окрашенное соединение при стоянии разлагается. Метод применим для анализа растворов с отношением рутения к урану 1 : 500.

Методика 143 [591]

Солянокислый раствор, содержащий 0,3—8 мкг/мл рутения, помещают в колбу Эрленмейера на 25 мл. Добавляют 40 мл смеси (1 : 1) концентрированной соляной кислоты и 95%-ного этанола и 15 мл 0,2%-ного раствора дитиооксамида в ледяной уксусной кислоте. Нагревают на водяной бане при 85° в течение 30 мин, охлаждают и переносят в колбу на 100 мл. Обмывают стеки реакционной колбы смесью (1 : 1) 6 М соляной кислоты и этанола и дополняют колбу этой же смесью до метки. Измеряют светопоглощение при 650 мкм по отношению к раствору реагента.

Определение при помощи N, N'-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамида



Недавно для определения рутения Джекобс и Ио [99] предложили производное дитиооксамида, образующее с рутением растворимый в воде синий комплекс. Чувствительность метода 0,020 мкг · см⁻². В области 0,27—9,52 мкг/мл выполняется закон Бера. Максимум поглощения комплекса лежит при 630 мкм. Поскольку реагент не поглощает света с длиной волны выше 400 мкм, оптическую плотность измеряют по отношению к дистиллированной воде. Окраска развивается в среде 5 М соляной кислоты при нагревании при 85° в течение 15 мин. Чтобы устранить мешающее действие очень многих примесей, рутений отгоняют в виде четырехокиси, которую поглощают 6 М соляной кислотой. При этом не требуется ни добавления восстановителя, ни охлаждения дистиллята.

Для отгонки рутения применяют тот же прибор, который применяли Стил и Ио [587] (см. гл. 7, рис. 9), но присоединяют только один приемник, так как осмий отделяют предварительно. Если в пробе содержится осмий, ее нагревают с 6 М азотной кислотой в течение 15 мин и удаляют осмий в виде летучей четырехокиси. Поскольку хлориды препятствуют отгонке четырехокиси рутения, растворы, содержащие хлориды, нагревают с серной кислотой до ее паров.

Методика 144 [99]

Образец помещают в перегонную колбу на 200 мл и доливают примерно до 25 мл дистиллированной водой. Прибавляют концентрированную серную кислоту до 10%-ной концентрации (по весу). Приливают 25 мл 10%-ного раствора бромата натрия и отгоняют четырехокись рутения в течение 15 мин. Поглощают ее 10 мл 6 М соляной кислоты.

Дистиллат выпаривают приблизительно до 1 мл и смывают 1—2 мл дистиллированной воды в мерную колбу на 25 мл. Затем добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 3 мл реагента (87 мг реагента растворяют в 100 мл 95%-ного этанола). Нагревают смесь на водяной бане 15 мин, охлаждают, доводят до метки дистиллированной водой. Измеряют светопоглощение при 630 мкм по отношению к дистиллированной воде. Концентрацию рутения определяют по калибровочному графику.

Определение при помощи роданида натрия

Для определения рутения после его экстракции четыреххлористым углеродом Белью, Уилсон и Корбин [593] использовали роданид натрия. Метод можно применять в присутствии азотной

кислоты и использовать для определения рутения в стали и других сплавах железа. Светопоглощение синего комплекса $[Ru(CNS)_2]^+$, измеренное при 590 мкм, подчиняется закону Бера в области концентраций рутения 1—15 мкг/мл. Комплекс образуется быстро: окраска достигает максимальной интенсивности за 30 мин и устойчива в течение 24 час. Молярное светопоглощение составляет приблизительно 40 000 л·моль⁻¹·см⁻¹, а чувствительность определения равна 0,007 мкг·см⁻². Избыток роданида на поглощение не влияет. Максимальное поглощение достигается в 0,3 M растворе роданида натрия. Поскольку четырехокись рутения экстрагируют четыреххлористым углеродом, неблагородные и остальные платиновые металлы, включая осмий, не мешают. Для улучшения экстракции четырехокиси рутения из водного раствора прибавляют высаливатель — раствор нитрата алюминия в азотной кислоте. Концентрация азотной кислоты выше 4 M мешает образованию роданидного комплекса. Окисление рутения до четырехокиси, необходимое для экстракционного отделения, осуществляют при помощи небольшого избытка окиси серебра(II).

Методика 145 [593]

Реагенты

Раствор роданида натрия. Растворяют 81 г роданида натрия в дистиллированной воде и доводят объем раствора до 1 л.

Раствор нитрата алюминия. Растворяют в воде 452 г девятинводного нитрата алюминия. Добавляют 12,6 мл концентрированной азотной кислоты и разбавляют раствор до 1 л.

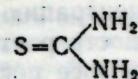
Стандартный раствор рутения. Гидроксонитрат рутения $Ru(NO_3)_2(OH)_2$ (фирма A. D. MacKay Inc., 198 Broadway, N. Y., 38, USA) растворяют в соответствующем объеме 1 M азотной кислоты и разбавляют до нужного объема. Титр определяют при помощи тионалида (методика 72) после отгонки четырехокиси рутения.

Окись серебра(II). Фирмы Merck & Co., Inc.

Ход анализа. Сернокислый или азотнокислый раствор, содержащий 20—100 мкг рутения, помещают в делительную воронку, в которую налито около 5 мл раствора нитрата алюминия. Прибавляют 30 мг окиси серебра(II), затем 10 мл четыреххлористого углерода и встряхивают смесь 2 мин. Сразу же после разделения переносят органический слой во вторую делительную воронку, содержащую 10,0 мл 1 M роданида натрия. Повторяют экстракцию, добавив к водному слою еще 5 мл четыреххлористого углерода, и экстракты объединяют. Объединенный экстракт встряхивают с роданидом натрия 1 мин, после чего водный слой переносят в пробирку для центрифugирования и центрифицируют для отделения механических примесей. Выжидают 30 мин до полного развития окраски и измеряют светопоглощение при 590 мкм относительно раствора холостой пробы.

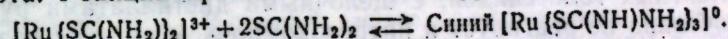
Таким же путем получают калибровочный график.

Определение при помощи тиомочевины



Тиомочевина оказалась хорошим реагентом для определения 2—15 мкг/мл рутения. Многие авторы внесли свой вклад в изучение реакции рутения с этим реагентом. Штейгер [583] качественно исследовал реакцию рутения с тиомочевиной и ее производными. Яффе и Войт [594] нашли, что тиомочевина восстанавливает рутений(IV) до рутения(III), с которым образует два растворимых сине-зеленых комплекса состава $[Ru\{SC(NH)NH_2\}_2]^+$ и $[Ru\{SC(NH)NH_2\}_3]^0$.

Пилиенко и Середа [595] установили, что оптимальной средой для образования синего комплекса является 6 M соляная кислота. Реакция протекает согласно уравнению



Де Форд [97] использовал тиомочевину для колориметрических определений, изменив обычную методику отделения рутения. Он отгонял четырехокись рутения из растворов, содержащих хлорную кислоту и висмутат натрия, и поглощал ее в центрифужную пробирку, заполненную раствором едкого натра. Затем добавлял этанол для осаждения гидроокиси рутения и гидроокись магния в качестве коллектора. Осадок отфильтровывал и обрабатывал соляной кислотой с иодидом калия, который предотвращал окисление тиомочевины рутением, находящимся в высшей степени окисления. Количество тиомочевины можно изменять в пределах $\pm 20\%$. Оптимальная концентрация кислоты 4 н., однако и при значительном избытке кислоты светопоглощение раствора не менялось. Чтобы получить хорошо воспроизводимые результаты, необходимо соблюдать указанное время нагревания.

Бергштрессер [596] использовал тиомочевину для определения рутения в плутонии. Рутений отделяли так же, как и в методе Де Форда [97]. Четырехокись рутения отгоняли из хлорнокислых растворов и поглащали 3 н. раствором едкого натра. Затем осаждали рутений в присутствии коллектора гидроокиси магния. Осадок растворяли в соляной кислоте и измеряли светопоглощение при 620 мкм. В образцах, содержащих 40—400 мкг рутения и 100 мг плутония, стандартное отклонение одного определения равно 2 мкг.

Эрс и Янг [277] применили тиомочевину для определения 1,9—18 мкг/мл рутения. Для быстрого развития устойчивой окраски они рекомендовали следующие условия: 6 M начальную концентрацию соляной кислоты, большой избыток тиомочевины,

добавление 50% (по объему) этанола, нагревание в течение 10 мин при 85°, 4 M концентрацию соляной кислоты в конце реакции. Оптическую плотность растворов измеряли, используя светофильтр, по широкой полосе поглощения при 620 мкм. Более резкая полоса поглощения при 305 мкм менее удобна из-за мешающего влияния примесей.

Возможность определения рутения в присутствии иридия, родия, платины и никеля составляет преимущества этого метода при анализе соответствующих сплавов или сравнительно чистых растворов рутения. Однако допустимые количества сопутствующих металлов все же не позволяют определять рутений без предварительного отделения, хотя присутствие платины допустимо; палладий мешает определению, и так как он обычно сопутствует платине в природных материалах, рутений необходимо отделять. Реакцию с тиомочевиной проводят в растворах комплексных галогенидов; с щелочными дистиллатами рутения тиомочевина не реагирует и нитрозокомплексы мешают реакции. Последние разрушают выпариванием с серной кислотой до ее паров; после этого необходима отгонка рутения. В этих случаях четырехокись рутения удобно поглощать раствором тиомочевины: Так, Уэстленд и Бимиш [105] отгоняли четырехокись рутения при помощи хлорной кислоты и поглощали раствором тиомочевины в этаноле и соляной кислоте, а затем нагревали при 85°.

В руках опытного аналитика это быстрый и эффективный метод. Чтобы предотвратить образование гидратированной окиси рутения на трубке, соединяющей колбу с холодильником, нужно следить за температурой и скоростью пропускания воздуха через прибор. Некоторые затруднения могут возникнуть при выделении серы в результате реакции тиомочевины с попавшим в дистиллат окислителем. Поэтому не рекомендуется применять окислители, выделяющие газообразные галогены. Способ отгонки подробно описан в методике 147. Ниже приведен спектрофотометрический метод, предложенный Эрсом и Янгом [277] для анализа солянокислых дистиллатов, содержащих этанол.

Методика 146 [277]

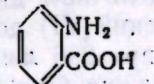
К нескольким миллилитрам раствора хлорида рутения, содержащим 50–400 мкг рутения, добавляют 5 мл концентрированной соляной кислоты, 5 мл 95%-ного этанола и 1 мл 10%-ного водного раствора тиомочевины. Нагревают в течение 10 мин на водяной бане при 85°. Охлаждают, доливают до 25 мл смесь (1:1 по объему) 6 M соляной кислоты и 95%-ного этанола. Измеряют светопоглощение при 620 мкм по отношению к раствору, содержащему все реагенты в тех же концентрациях, что и исследуемый раствор.

Методика 147 [105]

Раствор, содержащий рутений в количестве, соответствующем определяемому интервалу, помещают в перегонную колбу (гл. 7, рис. 9). Наливают в ловушку 20 мл 1%-ного раствора перманганата калия. В первый приемник к 15 мл смеси (1:1 по объему) концентрированной соляной кислоты и 95%-ного этанола прибавляют 8 мл 5%-ного раствора тиомочевины в смеси соляной кислоты — этанол (1:1). Во второй приемник к 5 мл смеси кислоты — этанол (1:1) прибавляют 2 мл того же 5%-ного раствора тиомочевины. К раствору в перегонной колбе приливают 20 мл 70–72%-ной хлорной кислоты и нагревают до ее паров. Затем добавляют еще 5 мл хлорной кислоты и продолжают нагревание. Просасывают пары через ловушку, заполненную перманганатом. Нагревают в течение 15 мин жидкость в перегонной колбе до появления паров, а в ловушке до кипения. Прекращают просасывание воздуха и погружают два первых приемника с тиомочевиной в водянную баню с температурой 85°. Синяя окраска появляется сразу же и достигает максимального развития за 15 мин. Растворы из приемников сливают в мерную колбу на 50 мл. Обмывают приемники смесью соляной кислоты и этанола (1:1) и этой же смесью доливают колбу до метки. Весь дистиллат должен быть тщательно собран. Этого можно добиться, обмыв приемники маленькими порциями воды. Полученный раствор фильтруют через фильтр из бумаги ватман № 42 диаметром 11 см в кювету спектрофотометра и измеряют светопоглощение при 620 мкм по отношению к смеси соляной кислоты и этанола (1:1).

Примечание. Если присутствует осмий, его отгоняют вместе с рутением, окисляя хлорной кислотой. Летучие четырехокиси обоих элементов поглощают раствором перекиси водорода. Затем к дистиллату добавляют серную кислоту и отгоняют один осмий (методика 2). После этого отгоняют рутений(VIII), окисляя хлорной кислотой, как описано выше, или бромной кислотой (методика 1).

Определение при помощи антракиловой кислоты



Антракиловую кислоту можно использовать для определения 4–16 мкг/мл рутения после отгонки его в виде четырехокиси и поглощения раствором перекиси водорода в бромисто-водородной кислоте. Сен-Гупта [597] предложил метод, основанный на измерении светопоглощения при 620 мкм зеленого комплекса, образующегося в результате реакции с антракилатом натрия при pH 5,2–6,0. Закон Бера выполняется в области концентраций рутения от 1 до 20 мкг/мл. Чувствительность метода 0,024 мкг · см⁻². На интенсивность окраски не влияет избыток реагента; окраска развивается в течение 20 мин при нагревании на паровой бане. Методика сводится к выпариванию дистиллата, содержащего H₂O₂ и HBr, до 1 мл, добавлению 2%-ного водного раствора реагента, нагреванию и разбавлению буферным раствором с pH 5–6 до 25,0 мл. Платиновые металлы в количествах, обычно встречающихся в природных продуктах, мешают.

Методика 148 [597]

Отгоняют четырехокись рутения по методу Уэстленда и Бимиша [105] (гл. 7, рис. 9) и поглощают в первом приемнике смесью 25 мл 3%-ной перекиси водорода и 1 мл 42%-ной бромистоводородной кислоты, а в остальных приемниках — 5 мл раствора перекиси водорода.

Дистиллаты из всех приемников переносят в стакан на 150 мл и обмывают приемники 1%-ной бромистоводородной кислотой. Выпаривают объединенный раствор на паровой бане до 5 мл и переводят в стакан на 25 мл. Выпаривают до 0,5—1 мл, добавляют 5 мл 2%-ного водного раствора антракалиата натрия, нагревают на паровой бане 20 мин и затем охлаждают до комнатной температуры. Переносят окрашенный раствор в мерную колбу на 25 мл и доводят до метки ацетатным буферным раствором с pH 5,2. Измеряют светопоглощение при 620 мкм по отношению к раствору реагента в кювете длиной 1 см.

Определение в виде перрутената

Ларсен и Росс [598] сообщили, что им не удалось определить рутений по окраске рутената, полученного при поглощении четырехокиси рутения 9 M раствором едкого натра, так как при этом иногда образуется нерастворимая двуокись рутения. Стонер [599] использовал зелено-желтый раствор перрутената калия для определения 0,1—12 мг рутения в объеме 100 мл. Четырехокись рутения отгоняли из смеси, содержащей хлорную и фосфорную кислоты, висмутат натрия и следы хлоридов, и поглощали раствором едкого кали. После разбавления и выдерживания раствора в течение 30 мин измеряли оптическую плотность при 380 мкм. Предполагают, что при перегонке выделяется хлор, который в щелочном дистилляте превращается в гипохлорит и окисляет рутений(VI) до перрутената. Гипохлорит имеет полосу поглощения при 296 мкм, поэтому его количество в щелочном дистилляте должно быть сведено к минимуму. Для этого необходимо контролировать количество хлоридов в растворе, из которого отгоняют рутений. Кроме хлоридов, мешают небольшие количества азотной кислоты.

Этот метод успешно применялся для анализа урановых сплавов, содержащих неодим, цирконий и молибден. В присутствии молибдена к раствору перед отгонкой добавляли фосфорную кислоту. Ларсен и Росс [598] установили, что при поглощении четырехокиси рутения 13 M раствором едкого натра, не содержащим гипохлорита, в дистилляте образуется 100% шестивалентного рутения, в то время как при поглощении 1 M раствором едкого натра и 0,05 M раствором гипохлорита натрия в дистилляте образуется более 99% семивалентного рутения. При концентрациях щелочи в пределах от 1 M до 13 M образуется смесь рутената и перрутената. Небольшие количества примесей, загрязняющих щелочь при хранении ее в полиэтиленовых бан-

ках, могут вызвать восстановление рутения(VI) и (VIII) до нерастворимой окиси. Поэтому следует применять только чистейший едкий натр. При концентрации гипохлорита 0,05—1 M рутений не окисляется до летучей четырехокиси, но при больших количествах гипохлорита возможны потери рутения.

Большое значение имеет состав поглащающего раствора, так как после растворения металлического рутения из щелочных растворов при пропускании хлора [21] можно отогнать четырехокись рутения в условиях, сравнимых с условиями отгонки осмия. Ларсен и Росс [598] применяли в качестве окислителя суспензию висмутата натрия в 6 н. серной кислоте. Для разрушения хлоридов и нитрозокомплексов перед окислением нагревали раствор рутения с серной кислотой до густых паров. Эффективность окисления висмутатом натрия зависит от концентрации серной кислоты; в 12 н. кислоте летучая окись рутения(VIII) не образуется. В концентрированной хлорной кислоте в присутствии воды окисляющее действие висмутата натрия ослабевает. После выпаривания растворов рутения с серной кислотой до паров можно применять различные окислители, однако Ларсен и Росс [598] предпочитают вместо бромата и перманганата использовать висмутат, периодат и церий(IV). Эти авторы справедливо указывают, что следует избегать осаждения двуокиси рутения на стенках перегонного аппарата. Они рекомендуют перед употреблением обмыть аппарат горячим раствором гипохлорита натрия. Приведенную ниже методику можно применять для анализа урановых руд, содержащих до 5% рутения [598].

Методика 149 [598]

Аликовтную часть раствора, содержащую 100—300 мкг рутения, выпаривают с 3 мл серной кислоты для удаления хлоридов и нитратов. Если в растворе присутствуют нитраты, прибавляют 4-кратный избыток 12 M соляной кислоты, чтобы препятствовать преждевременному образованию летучей четырехокиси рутения. Перед выпариванием растворов с серной кислотой целесообразно выпарить их с соляной. Сухой остаток смывают в перегонную колбу прибора (гл. 7, рис. 24). Добавляют суспензию 0,5 г висмутата натрия в 6 н. серной кислоте и смывают ее несколькими порциями 6 н. серной кислоты. Если концентрация кислоты больше 6 н., добавляют воды. Устанавливают скорость пропускания воздуха, равную 2 пузырькам в секунду, и отгоняют рутений при температуре кипения в течение 5 мин. Четырехокись рутения поглощают охлажденным льдом 1 н. раствором едкого натра, к которому добавлен 1 мл 5%-ного раствора гипохлорита натрия. Нагревают дистиллат до комнатной температуры и разбавляют до нужного объема 1 н. раствором едкого натра. Измеряют светопоглощение раствора в кювете длиной 1 см при 385 мкм по отношению к раствору реагента.

Примечания. 1. При использовании кюветы длиной 5 см в аликовтной части раствора можно определить 40 мкг рутения.
2. Концентрацию рутения вычисляют, сравнивая найденное светопоглощение со светопоглощением нескольких стандартных растворов, полученных в

тот же день. Небольшие отклонения величины светопоглощения стандартных растворов происходят вследствие восстановления водой четырехокиси рутения до двуокиси на стеклах прибора между перегонной колбой и приемником. Сuspendированную двуокись рутения можно отделить длительным центрифугированием, однако в этом нет необходимости. Если один и тот же аналитик проводит в один день несколько анализов, то заметных отклонений от закона Бера не наблюдается.

Для колориметрического определения рутения можно использовать и комплексные галогениды рутения. Применение их, как и применение рутенатов и перрутенатов, довольно ограничено. Звягинцев [600] использовал для определения окраску коричневого K_2RuCl_5 , полученного путем сплавления рутения и отгонки четырехокиси. Интенсивность окраски измерялась визуально сравнением со шкалой стандартов. Соответствующий комплекс осмия бесцветен:

Другие методы определения рутения

Определение при помощи *n*-нитрозодиметиланилина

n-Нитрозодиметиланилин применяется для определения 0,31—3,1 мкг/мл рутения. Действуя этим реагентом на растворы хлоридов или бромидов рутения с pH 4,1, Керрах с сотр. [98] получили растворы бутылочно-зеленого цвета с максимумом поглощения при 610 мк; закон Бера соблюдается. Интенсивность окраски зависит от многих факторов, которые нужно учитывать для получения точных результатов. Необходим избыток реагента и соблюдение довольно узкого интервала кислотности. В сильнокислых растворах окраска развивается неполностью, в щелочных выделяется гидроокись. Растворы нагревают в течение 50 мин при $70 \pm 4^\circ$. При более высокой температуре развитие окраски замедляется. Интенсивность окраски возрастает при уменьшении объема нагреваемого раствора. Хлориды натрия и магния и бромид натрия в количествах, обычно присутствующих в дистиллятах, не мешают. Реагент прибавляют щелочному дистиллату, полученному после отгонки четырехокиси рутения при помощи либо хлора и едкого натра (методика 3), либо бромата и серной кислоты (методика 1), либо хлорной кислоты с висмутатом натрия [97, 98].

Хотя *n*-нитрозодиметиланилин более чувствителен, чем диоксамид или тиомочевина, применение всех этих трех реагентов для определения рутения в области соответствующих концентраций одинаково эффективно. Главный недостаток метода с использованием *n*-нитрозодиметиланилина заключается в том, что развитие окраски происходит в узком интервале pH, соответствующем pH выделения гидроокиси.

Кatalитические методы

Второй каталитический метод (методика 137) предложен Шиокавой [601] для определения 0,7—6 мкг/мл рутения. Этот метод основан на способности рутения катализировать протекающую в сернокислой среде реакцию восстановления хлората калия иодидом калия. Шиокава измерял время, необходимое для образования иода в количестве, достаточном для появления окраски в стандартном растворе конго красного. Последний устойчив в течение двух часов. По сравнению с другими колориметрическими методами этот каталитический метод не имеет почти никаких преимуществ. Построение стандартных кривых затруднительно, и многие элементы, включая и осмий, мешают определению. Для успешного применения этого метода требуется предварительное отделение рутения.

Иодометрический метод определения

Эль Гебели [602] измерял светопоглощение (при 410 мк) растворов иода, выделяющегося при реакции рутения(IV) (около 1 мкг/мл) с иодидом калия. Раствор рутения в 4 н. серной кислоте обрабатывали хлором и удаляли его избыток нагреванием. Затем добавляли иодид калия и доводили объем раствора до 100 мл. Измеряли светопоглощение иода по отношению к раствору, содержащему Ru(III) и иодид калия и не содержащему свободного иода.

Определение при помощи 5-оксихинолин-8-карбоновой кислоты

Брекенридже и Зингер [603] применяли этот реагент для определения 2,1—21 мкг/мл рутения после поглощения четырехокиси рутения перекисью водорода. Образующийся зеленоватый дистиллат почти не содержит мешающих примесей и не требует дистилляции. Четырехокись рутения отгоняют при помощи хлорной кислоты, кипятят дистиллат с бромистоводородной кислотой и разбавляют до определенного объема. Аликовотную часть этого раствора обрабатывают серной кислотой, добавляют натриевую соль реагента, кипятят раствор, охлаждают и затем разбавляют до нужного объема. Светопоглощение измеряют, пользуясь двумя фильтрами Раттена — № 66 и 15. В качестве раствора сравнения используют чистую воду. Окраска сине-черного раствора подчиняется закону Бера. Определению мешает только железо. Несмотря на то что небольшие количества иридия, платины и осмия не мешают, целесообразна предварительная отгонка рутения. Реагент труднодоступен.

Определение при помощи щавелевой кислоты

Месарик и Браница [604] для определения 2—36 мкг/мл рутения использовали окраску соединения, образующегося при поглощении четырехокиси рутения I н. раствором щавелевой кислоты. При нагревании этого раствора в течение 10 мин при 80° С появляется устойчивая желтая окраска. Из двух максимумов поглощения при 375 и 475 мкм предпочтают первый. Метод не дает точности, присущей хорошим спектрофотометрическим методам.

Определение в виде рутената

Некоторые спектрофотометрические методы предложены для таких количеств рутения, которые определяются и более точными классическими гравиметрическими методами. Это относится к спектрофотометрическим методам с использованием окраски комплексных галогенидов, рутената и перрутената. Некоторые из таких методов, особенно методы с использованием окраски двух последних соединений, можно применять при массовых определениях, не требующих большой точности. Они позволяют измерить окраску непосредственно щелочного дистиллята, поскольку едкий натр остается одним из наиболее эффективных поглотителей для рутения (VIII). Другое достоинство состоит в сравнительной простоте метода.

При поглощении четырехокиси рутения соляной кислотой образуются комплексные галогениды. Равновесие в растворе между различными их формами зависит от таких факторов, как кислотность, температура, солевой состав, время развития окраски и т. п. Напротив, в щелочном дистилляте обычно находятся простые соединения шести- или семивалентного рутения, на которые почти не влияют небольшие изменения условий опыта.

Маршал и Рикард [605] использовали рутенат калия для определения 10—40 мкг/мл рутения. Светопоглощение измеряли при 465 мкм. При 2 н. концентрации едкого натра растворы устойчивы не менее получаса. Подобно щелочным растворам других платиновых металлов, растворы рутения восстанавливаются органическими веществами, содержащими мельчайшие частицы твердой фазы. Метод эффективен для анализа большого числа образцов при допустимой относительной ошибке в несколько процентов. Остальные платиновые металлы не мешают определению рутения при условии, что концентрации каждого из них составляют менее одной пятой концентрации рутения. Однако такое условие редко выполняется. К сожале-

нию, авторы [605] не попытались применить метод к дистиллятам после отгонки четырехокиси рутения.

Для количественного определения четырехокиси рутения при изучении кинетики ее разложения Андерсон и др. [606] использовали окраску рутената. Методика основана на экстракции окиси рутения четыреххлористым углеродом из смеси, находящейся в трубке Кариуса. Экстракт выливали в стакан с 2 н. раствором едкого кали, смесь нагревали при 70—75° до тех пор, пока органический слой не обесцвечивался. Затем переносили смесь в делительную воронку, сливали водный слой в первый стакан и снова нагревали 15 мин при 80—90°. После этого щелочной раствор переносили в мерную колбу объемом 250 мл, охлаждали и дополняли 2 н. раствором едкого кали до метки. Светопоглощение измеряли при 465 мкм.

Маршал и Рикард [605] считали раствор рутената довольно неустойчивым. По данным Андерсона и др., неустойчивость свойственна только свежим растворам и объясняется использованием новой стеклянной посуды. При работе с посудой, в которой в течение нескольких дней выдерживался щелочной раствор рутената, устойчивость окрашенного комплекса возрастает от 30 мин до нескольких дней.

ОСМИЙ

Спектрофотометрические методы особенно важны для осмия, так как этот металл в большинстве платиносодержащих продуктов находится в незначительных количествах. Единственный минерал с большим содержанием осмия — осмистый иридий — представляет собой чрезвычайно твердый сплав. Этот минерал рассматривают как твердый раствор осмия и иридия с незначительным содержанием неблагородных и других платиновых металлов. Предполагают, что этот минерал входит в состав нерастворимого остатка после обработки веркблея и серебряного королька, полученных при пробирной плавке. Хотя это предположение и не доказано, точно установлено, что следы осмия в виде неизвестного соединения входят в состав последнего нерастворимого остатка, получающегося после кислотной обработки корольков. Соединения осмия часто используют в качестве катализаторов. Для определения осмия во всех перечисленных продуктах нужны чувствительные методы. Методов, позволяющих непосредственно определять осмий в присутствии всех остальных платиновых металлов, нет, однако существуют простые методы его отделения от других металлов.

Многие реагенты могут окислять осмий до летучей четырехокиси, но все они, за исключением двух, окисляют также

и рутений до RuO_4 . Специфичными для осмия окислителями являются азотная кислота и перекись водорода. Однако при использовании азотной кислоты ее необходимо удалять из раствора перед определением рутения. Удаление азотной кислоты обычным выпариванием с серной кислотой до ее паров приводит к потере рутения.

Различные методы окисления до четырехокиси осмия детально описаны в гл. 2. В этом разделе следует подчеркнуть, что в известной мере выбор окислителя должен определяться не только величиной окислительного потенциала или влиянием примесей, но и трудностями, которые могут возникнуть при последующем отделении рутения. Выбор окислителя в какой-то мере зависит и от выбора поглотителя четырехокиси осмия. Щелочные растворы часто удобны для последующего спектрофотометрического определения как осмия, так и рутения при помощи многих реагентов. Однако желательно, чтобы в раствор не попадали кремниевая кислота или большой избыток солей, образовавшихся при подкислении щелочных растворов. По этим причинам вместо щелочи предложены другие поглотители. Из них наиболее удобны соляная кислота с двуокисью серы, бромистоводородная кислота, смесь соляной кислоты с этанолом и тиомочевиной и перекись водорода.

Тиомочевину можно добавлять только к свежеприготовленному дистиллату; постоянные растворы, содержащие осмий, соли кислоту и тиомочевину, не образуют окраски.

Бромистоводородная кислота служит хорошим поглотителем перед гравиметрическим определением, однако присутствие кремниевой кислоты несколько затрудняет анализ. Дистиллат, содержащий бромистоводородную кислоту, перед спектрофотометрическим определением можно выпаривать до нужного объема, не теряя при этом осмий.

Одним из наиболее эффективных поглотителей является 6 M раствор соляной кислоты, содержащий тиомочевину [102]. При разложении тиомочевины иногда выделяется сера, но ее можно отфильтровать. При использовании этого поглотителя нужно избегать летучих окислителей, таких, как бром и т. п. Для улучшения поглощения осмия Уэстленд и Бимиш [53, 105] прибавляли к смеси соляной кислоты — тиомочевина этанол и увеличивали количество тиомочевины. Если требуется выпарить дистиллат, содержащий этанол, нельзя применять в качестве окислителя хлорную кислоту, так как ее присутствие, особенно при выпаривании до малого объема, может вызвать взрыв.

Перекись водорода — эффективный поглотитель для четырехокисей осмия и рутения [105], хотя лишь немногие спектрофотометрические методы применимы непосредст-

венно к таким растворам. Применение этого поглотителя позволяет селективно отогнать осмий из дистиллята, содержащего осмий и рутений, добавив 30%-ную перекись водорода и серную кислоту.

Как и в случае рутения, наиболее чувствительные спектрофотометрические методы определения основаны на каталитических реакциях, протекающих в присутствии осмия.

Каталитические методы

Ряд каталитических методов предложил Шиокава [607]. Эти методы основаны на измерении скорости окислительно-восстановительных реакций в присутствии солей осмия. Реагенты и область их применения приведены в табл. 15. На скорость изменения окраски влияют такие факторы, как температура, кислотность, концентрация реагентов и некоторые присутствующие в растворе анионы и катионы. Поэтому каталитические методы требуют строгого соблюдения указанных условий. Влияние других платиновых и неблагородных металлов не проверялось. Некоторые из этих методов, вероятно, можно применять для анализа растворов, поглотивших отогнанный осмий. Можно надеяться, что такое применение этих методов привлечет внимание аналитиков.

Несколько каталитических методов определения осмия предложили Богнар и Сароси [608]. Эти методы основаны на применении окиси осмия(VIII) в качестве катализатора реакции окисления гидрохинона, орцинола и 1,3-диоксинафталина перекисью водорода. Реакции рекомендуется проводить при pH 10,5; 10,3 и 12,4 соответственно. Чувствительность определения — 0,001 мкг четырехокиси осмия в 5 мл раствора.

Заузербрун и Сендел [609] и Шиокава [607] предложили методы, позволяющие определять доли микрограмма осмия в миллилитре раствора. По методу Заузербруна и Сендела [609], которые использовали реагенты Шиокавы [607], требуется отделить осмий от рутения и иодидов, также катализирующих реакцию окисления. Хлориды и бромиды тоже следует удалить, так как их комплексные соединения с осмием обладают меньшей каталитической активностью, чем четырехокись осмия. Хлориды и бромиды удаляют путем выпаривания растворов с серной кислотой до паров в присутствии соли железа(II), чтобы предотвратить потери рутения. Иодид-ион осаждают добавлением соли серебра. Перед отделением от рутения методом экстракции хлороформом или четыреххлористым углеродом обрабатывают

Таблица 15

СПЕКТРОФОТОМЕTRИЧеские МЕтоды ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ

Reagent	Лигатура	Область определения концентраций, мкг/дл	Длина волны, мкм	pH раствора или среда определение окраски		Примеси, не мешают
				Кислая	pH растворов или среда определение окраски	
Каталитические реакции						
*Церий(IV) + мышьяк(III)	609	0,01—0,2	340	Кислая	Кислая	Рутений (отделяют экстракцией)
Перекись водорода + гидрохинон	608	Чувствительность 0,001 мкг OsO ₄ в 5 мл То же				
Перекись водорода + опинол	608					
Перекись водорода + 1,3-диоксинафталин	608					
Хлорат калия + 3,3'-диметилакридин	608					
Двойной сульфат церия(IV) и аммония + окись мышьяка(II)	607	0,01—0,06		Кислая	Кислая	Осмий отгоняют
Хлорат калия + иодид калия	607	0,02—0,2				
Перекись водорода + опенилендинамин	607	0,04—0,2				
Перманганат калия + окись мышьяка(III)	607	0,08—0,38				
Некаталитические реакции						
1-Нафтиламино-4,6,8-трисульфокислота	610	0,1—8	555	2,5—3,0	1,0—1,5	Платиновые и не благородные металлы
Хлорид тетрафенилfosфония	104	0,3—1,5 (толщина слоя 2 см) 0,3—1 1,2—4	375 346 560	0,2—0,3 и HClO ₄ —CH ₃ COOH	Хлороформ	Ru, Rh
1,5-Дифенилдигидразид	618 619				To же	Ru, Au, Fe, Cu
α-Тиосемикарбазидизобутироамид	620	1,2—9,8	H ₂ SO ₄	Этанол	Осмий отгоняют To же	
α-Тиосемикарбазидизобутироамид	620	2,1—41,4	Светофильтр M-43			
3,5-Диокси-6-меркапто-1,2,4-триазин	620	1,2—24,6	Светофильтр M-43			
3-Меркапто-5-окси-6-метил-1,2,4-триазин	620	1,0—24,9	Светофильтр M-50			
3-Меркапто-5-окси-6,6-диметил-1,6-дигидро-1,2,4-триазин	620	1,0—8,3	Светофильтр M-43			
1-Нафтиламино-3,5,7-трисульфокислота	621	1,5—5,5	560	Слабокислая или щелочная	1,5—5,5	Платиновые металлы
*Антралиновая кислота	611	2—6	460		5,5—6,5	Платиновые и неблагородные металлы
Сульфаниловая кислота	622	2—8 Os(VIII) 4—16 Os(VI) 3—8 Os(VIII) 2—8 Os(VI) 2—8	490	To же	1,8—3,5	To же
μ-Аминобензойная кислота	623	3—8	500		4,5—6,0	Ru, Pt, Cu, Cr, Ni
σ-Аминофенол-η-сульфокислота	624	2—8	440		2,5—4,0	Платиновые и неблагородные металлы
1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота	624	2—8	480		4,5—6,0	To же
*Тиомочевина	101, 102, 112, 612, 614, 615	5—50	480	0,5—4 и H ₂ SO ₄	Кислая (HCl или H ₂ SO ₄)	Pd, Ru
Тион	625	8—24	470	4,9—5,5	4,9—5,5	Платиновые и неблагородные металлы Ru(Cl ⁻)
В виде четырехокиси осмия				5 полос	Хлороформ	Хлороформ
				0,4—3,3 (пять областей концентраций)		

раствор, не содержащий ионов хлора, небольшим избытком железа(II) для более или менее полного восстановления рутения и осмия. Для селективного окисления осмия добавляют азотную кислоту и экстрагируют образующуюся четырехокись осмия. Этим методом удовлетворительно разделяют рутений и осмий даже при соотношении рутения и осмия, равном 10 000:1. Затем рекстрагируют осмий в водную фазу, содержащую мышьяк(III).

К водной фазе, содержащей мышьяк(III) и четырехокись осмия, быстро приливают аликовую часть раствора соли церия(IV) и определяют время, необходимое, чтобы светопропускание при 340 мкм достигло 40%. Найденную скорость сравнивают со скоростью реакции между церием(IV) и мышьяком(III), катализируемой известным количеством осмия(VIII). Скорость катализитической реакции не зависит от концентрации церия(IV), но возрастает с увеличением количества мышьяка(III), однако при рекомендуемой концентрации мышьяка(III), равной 0,02 M, изменение скорости реакции незначительно.

Метод довольно чувствителен к колебаниям температуры. Изменение температуры на $\pm 1^\circ$ приводит к ошибке до 5%. Для протекания реакции необходимо, чтобы концентрация серной кислоты превышала 0,5 M; в 2,5 M серной кислоте скорость реакции примерно в 2,5 раза выше, чем в 0,5 M серной кислоте. Скорость реакции возрастает также при увеличении ионной силы раствора и удваивается при увеличении концентрации сульфата или нитрата калия от 1,5 до 3 M. Путем селективной экстракции влияние солей можно устранить. При экстракции отделяются также примеси сопутствующих металлов. При определении осмия непосредственно в щелочных дистиллятах оказывает влияние избыток солей.

Методика 150 [609]

Реагенты

Раствор арсенита натрия (0,100 н.). Растворяют 4,95 г чистой окиси мышьяка(III) при нагревании в 30 мл 1 M раствора едкого натра. Разбавляют раствор до 200 мл и прибавляют разбавленную серную кислоту до нейтральной или слабокислой реакции (по лакмусу). Доводят раствор до 1 л водой.

Смесь растворов мышьяковистой и серной кислот. Сливают 500 мл 0,10 н раствора арсенита натрия и 250 мл 6 M серной кислоты в водой до 1 л. Аликовая часть этого раствора (4 мл), обработанная 1 мл 0,1 н раствора двойного сульфата церия(IV) и аммония, должна сохранять желтую окраску в течение 24 час.

Раствор двойного сульфата церия(IV) и аммония (0,10 н.). Растворяют 70 г дигидрата двойного сульфата церия(IV) и аммония в 250 мл воды, к которой добавлено 55 мл концентрированной серной кислоты, и разбавляют полученный раствор до 1 л. Если соль загрязнена фосфатом церия, при стоянии медленно выделяется осадок фосфата. Поэтому желательно раствор профильтровать через две недели после приготовления.

Раствор четырехокиси осмия. Растворяют 1,0 г четырехокиси осмия в 500 мл воды и определяют титр этого раствора тионалидом (см. методику 78).

Ход анализа. Анализируемый раствор должен содержать 0,025—0,5 мкг осмия. Если присутствуют галогенид-ионы, добавляют 5 мл 6 н. серной кислоты и выпаривают до ее паров в присутствии восстановителя, например сульфата железа(II). Сухой остаток обрабатывают 20 мл воды и, если нужно, нагревают для растворения.

К холодному раствору прибавляют 2—3 мл 85%-ной фосфорной кислоты и по каплям 5%-ный раствор перманганата калия до появления розового окраски. Разрушают эту окраску, добавляя 25 мг двойного сульфата железа(II) и аммония. Если окраска полностью не исчезает, добавляют еще 25 мг этой соли. Раствор должен быть прозрачным и не содержать никаких нерастворимых частиц (например, высших окислов марганца). Все эти операции проводят на холода.

Раствор переносят в делительную воронку, добавляют концентрированную азотную кислоту до получения 5—6 M концентрации. Если нужно, охлаждают раствор до 20—25° и затем энергично встряхивают в течение 2 мин с 10 мл очищенного хлороформа или четыреххлористого углерода. После разделения фаз переносят органический слой в другую делительную воронку. Повторяют экстракцию двумя порциями хлороформа или четыреххлористого углерода по 10 мл. Если объем водной фазы не превышает 50 мл, этих операций достаточно для разделения. Объединенную органическую fazу встряхивают с несколькими миллилитрами 2 M азотной кислоты; разделяют фазы и встряхивают азотокислый раствор с равным объемом органического растворителя и объединяют все органические вытяжки.

Экстракт переносят в сухую склянку со стеклянным краном и добавляют точно 5 мл смеси растворов мышьяковистой и серной кислот. Сильно встряхивают 10 мин, чтобы перевести осмий в водную fazу. Осторожно разделяют фазы. К водной вытяжке добавляют 1 мг сульфата серебра, чтобы связать следы иода, которые могут находиться в растворе.

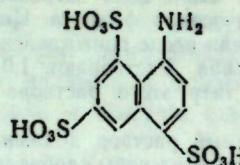
Аликовую часть водного раствора (4 мл), при необходимости профильтрованную, переносят в сухой стакан на 10 мл и при механическом перемешивании быстро (можно с помощью шприца) вливают 1,00 мл раствора двойного сульфата церия(IV) и аммония. Для удобства отсчета времени приливают этот раствор в тот момент, когда стрелка секундомера пересечет отметку 60 сек. Раствор наливают в сухую кювету (длиной 1 см) и измеряют время, за которое светопропускание достигнет 40% (при 340 мкм). Концентрацию осмия определяют по калибровочному графику, полученному в тех же условиях.

Примечания. 1. При использовании фотометра с синим светофильтром можно выбрать более высокий процент пропускания.

2. Чтобы ошибка не превышала 5%, нужно контролировать температуру с точностью до $\pm 1^\circ$, поскольку реакция характеризуется высоким температурным коэффициентом.

3. Желательно проверить стаканы и кюветы на присутствие мешающих осмиио примесей. Для этого их заполняют смесью двойного сульфата церия(IV) и аммония с мышьяковистой и серной кислотами и наблюдают, сохранился ли желтая окраска в течение дня. После этого сосуды нужно обработать раствором церия(IV) и тщательно высушить.

Определение при помощи 1-нафтиламино-4, 6, 8-трисульфокислоты



Стил и Йо [610] использовали для определения 0,1—8 мкг/мл осмия 1-нафтиламино-4, 6, 8-трисульфокислоту, образующую с осмием растворимый в воде красный комплекс, который при pH 1 становится фиолетовым, при pH 6 — светло-синим, а при pH 8 — светло-зеленым. Максимальное светопоглощение при 555 мкм получено при pH 1,0—1,5. Чувствительность реакции равна 0,0068 мкг · см⁻². При комнатной температуре окраска не меняется в течение нескольких недель. Избыток реагента не оказывает заметного влияния, но реагент частично разлагается, что сказывается на изменении поглощения постоянных в течение месяца растворов. Максимальное развитие окраски происходит при 35° в течение 1 час. Платиновые и неблагородные металлы мешают определению, поэтому отделение осмия необходимо. Четырехокись осмия отгоняют из азотнокислых растворов и поглощают раствором едкого калия.

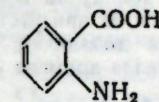
Методика 151 [610]

Раствор реагента. Перекристаллизовывают 1-нафтиламино-4, 6, 8-трисульфокислоту из минимального объема теплой воды, осаждая изопропанолом. Готовят 0,02%-ный раствор реагента в дистиллированной воде.

Буферный раствор. Смешивают 97 мл 0,2 M соляной кислоты и 50 мл 0,2 M хлорида калия и разбавляют до 200 мл; величина pH такого раствора равна 1.

Ход анализа. Образец помещают в перегонную колбу прибора (гл. 7, рис. 25) и пропускают ток воздуха. Если образец растворим, добавляют 6 M азотную кислоту. Нерастворимые материалы предварительно подвергают хлорированию или другой обработке, описанной в гл. 2. Обычно для растворения достаточно 25 мл азотной кислоты. Медленно нагревают до кипения, кипятят 30 мин и перегоняют четырехокись рутения в 15—20 мл 0,05 M раствора едкого калия. Для поглощения 0,1 мг осмия достаточно 5 мл раствора едкого калия. Дистиллат переносят в мерную колбу на 25 мл и добавляют 5 мл 0,02%-ного водного раствора реагента. Прибавляют по каплям 0,1 M соляную кислоту до pH 2,5—3. Нагревают в водяной бане 45 мин, добавляют 10 мл буферного раствора (с pH 1) и разбавляют раствор до метки дистиллированной водой. Измеряют светопоглощение при 555 мкм и определяют концентрацию осмия по калибровочной кривой, полученной точно таким же образом, включая отгонку четырехокиси осмия.

Определение при помощи антраксиловой кислоты



Антраксиловую кислоту [611] применяют для определения 2—6 мкг/мл осмия. Чувствительность метода 0,008 мкг · см⁻². При pH 5,5—6,5 реагент образует с осмием(IV), (VI) и (VIII) устойчивые темно-фиолетовые комплексы в соотношении 1 : 1 с максимумом поглощения при 460 мкм. При реакции с осмием(IV) окраска развивается при нагревании менее чем за 10 мин, а при реакции с осмием(VI) или (VIII) достаточно устойчивая окраска развивается на холода за 1 час. При значительных количествах осмия добавление буферного раствора может вызвать осаждение гидроокиси осмия. Пробу с выпавшим осадком приходится отбрасывать. Платиновые и неблагородные металлы мешают определению осмия, однако некоторые из них могут быть замаскированы EDTA.

Методика 152 [611]

Реагенты

Стандартный раствор осмия(IV). Точную навеску чистого хлороосмата калия растворяют в 1 M соляной кислоте.

Осмий(VIII). Ампулу с четырехокисью осмия (0,1 г) надрезают напильником, взвешивают, вскрывают и выливают раствор в колбу со стеклянной пробкой, содержащей 25 мл 0,2 M едкого натра. Полученный красно-оранжевый раствор смывают в мерную колбу емкостью 250 мл и дополняют объем до метки дистиллированной водой. Вес четырехокиси осмия определяют по разности между весом ампулы с OsO₄ и весом пустой разбитой ампулы. Концентрация раствора приблизительно 10⁻³ M.

Осмий(VI). Стандартный раствор осмия(VIII) (10⁻³ M) помещают в мерную колбу и обрабатывают смесью воды и этанола (1 : 2 по объему), прибавляя на каждые 10 мл стандартного раствора по 0,1 мл этой смеси. Затем доводят раствор до метки дистиллированной водой. При хранении в холодильнике такой раствор устойчив в течение двух недель.

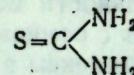
Буферные растворы. Смешивают 9,5 мл 0,2 M раствора ацетата натрия с 0,5 мл 0,2 M уксусной кислоты и получают pH 5,9. Смешивают 9,5 мл 0,2 M уксусной кислоты с 0,5 мл 0,2 M раствора ацетата натрия и получают pH 3,42.

Раствор реагента. Растворяют 2 г перекристаллизованной антраксиловой кислоты (т. пл. 145°) в 100 мл воды и добавляют нужное количество карбоната натрия.

Ход анализа. В случае Os(IV) аликвотную часть раствора, содержащую 25—200 мкг осмия, наливают в стаканчик на 30 мл и смешивают с 5 мл раствора антраксиловой кислоты. Добавляют разбавленный раствор едкого натра до pH 6,0 и нагревают на паровой бане 10 мин. Дают раствору охладиться до комнатной температуры, затем переносят его в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят до метки дистиллированной водой. В случае осмия(VI) и осмия(VIII) раствор, содержащий 25—200 мкг/мл осмия, приливают к 5 мл

раствора реагента в колбу емкостью 25 мл, доводят до метки буферным раствором с pH 5,9 и оставляют на холду на 1 час. Измеряют светопоглощение при 460 мкм в кювете длиной 1 см. В присутствии платиновых и неблагородных металлов к раствору осмия добавляют по 0,5 мл 1%-ного раствора EDTA на каждые 334 мкг/мл металла-примеси.

Определение при помощи тиомочевины



Несмотря на сравнительно небольшую чувствительность, которую различные авторы оценивают по-разному, тиомочевина остается одним из наиболее употребительных и хорошо изученных реагентов для спектрофотометрического определения осмия. В связи с этим следует напомнить, что недостаточную чувствительность реагента можно вполне компенсировать легкостью концентрирования осмия, если его предварительно отогнать или проэкстрагировать.

Первым предложил тиомочевину Чугаев [612]. Он нашел, что реакция осмия с тиомочевиной избирательна, чувствительность ее равна 0,1 мкг/мл осмия. В результате реакции получается окрашенный комплекс, выделенный в твердом виде, состава $\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для устранения мешающего действия азотной кислоты, которая реагирует с тиомочевиной, добавляют двуокись серы. В этих условиях чувствительность метода 0,2 мкг/мл. Окраска устойчива и развивается быстро. Зауэрбрун и Сендел [613] установили, что красный комплекс, образующийся при реакции окиси осмия(VIII) и тиомочевины в кислой среде, представляет собой трехзарядный ион $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{3+}$.

Сендел [610] использовал тиомочевину для колориметрического определения следов осмия в метеоритах. Четырехокись осмия отгоняли и поглощали соляной кислотой, содержащей двуокись серы. Было обнаружено, что выпаривание дистиллата ведет к потерям осмия, и разработан способ, позволяющий обойтись без выпаривания (см. ниже). Кроме того, было установлено, что в случае гексахлороосмата для получения окрашенного комплекса с тиомочевиной необходима предварительная обработка раствора. Поэтому перед приготовлением стандартных растворов необходимо отгонять осмий. Закон Бера для таких растворов выполняется при концентрациях выше 1,3 мкг/мл. Из-за желтой окраски тиомочевины в растворе двуокиси серы фотометрические методы определения предпочтительнее визуальных.

Аллан и Бимиш [102], применяющие для поглощения OsO_4 соляную кислоту с двуокисью серы, установили, что розовый

комплекс образуется только в свежих дистиллатах. Этому факту не найдено объяснения, однако предполагают, что здесь играет роль медленное образование устойчивых комплексных сульфитов или сульфатов осмия. Данные Сендела согласуются с этим предположением. Потерю осмия, наблюдающуюся при выпаривании солянокислых дистиллатов, содержащих двуокись серы, можно объяснить образованием таких комплексов, а не улетучиванием осмия.

Так как в присутствии двуокиси серы результаты анализа ухудшаются, Аллан и Бимиш [102] рекомендовали применять в качестве поглотителя раствор, содержащий только тиомочевину и соляную кислоту. При этом полного выпаривания не требуется. Эти авторы применяли тиомочевину для определения потерь осмия при пробирном анализе. Светопоглощение измеряли при 480 мкм с соответствующим светофильтром; оптимальная область определения 0,4—5 мкг/мл. Было замечено, что количество тиомочевины, необходимое для реакции с осмием, зависит от объема раствора. Для полного развития окраски растворы, содержащие 5 мг осмия в 1 л, нужно оставлять на ночь.

Гексабромоосматы также реагируют с тиомочевиной [614]. Эрс и Уэллс [615] провели спектрофотометрическое исследование системы осмий—тиомочевина и нашли при 480 мкм резкий минимум светопоглощения, а при 540 мкм менее резкую полосу. Оптимальная область концентраций, определяемая при 480 мкм, составляет 5—50 мкг/мл. Из платиновых металлов мешают только палладий и рутений. Действие последнего сильно затрудняет определение, и поэтому требуется разделение осмия и рутения.

Удовлетворительный метод отделения осмия от рутения предложили Зауэрбрун и Сендел [612] (см. методику 115). По этому методу рутений удерживают в растворе, восстанавливая его сульфатом железа(II), а осмий окисляют азотной кислотой и экстрагируют хлороформом. Экстракт обрабатывают сернокислым раствором тиомочевины и измеряют светопоглощение при 480 мкм. Метод пригоден для определения 5—100 мкг осмия. Хлориды мешают, так как в их присутствии образуются хлороосматы, не окисляющиеся до восьмивалентного состояния. Если присутствия хлоридов нельзя избежать, их нужно удалить осторожным выпариванием с серной кислотой в присутствии сульфата железа(II). В растворах, содержащих большие количества железа(II), меди(II), палладия(II) и платины(IV), результаты определения осмия удовлетворительны.

В качестве реагентов для колориметрического определения осмия предложены некоторые производные тиомочевины и тиосемикарбазида. Гейльман и Неб [585] применили *o*-ди(*o*-толил)-

тиомочевину. Штейгер [583], испытав 21 реагент типа тиомочевины (см. табл. 13), заключил, что образование окрашенных соединений осмия и рутения вызывается группой $C=S$, сопряженной с одной или двумя группами $-NH_2$ или $-NHR$. Бардодей [616] также считал, что функциональная группа $C=S$ производных тиомочевины участвует в реакциях с осмием и рутением. Ио и Оверхользер [617], пытаясь увеличить чувствительность реакции, проверили шестьдесят производных тиомочевины и пришли к выводу, что эти реагенты не дают преимуществ, которые оправдали бы замену ими тиомочевины. Автор книги придерживается того же мнения.

На реакцию с тиомочевиной не влияют кислотность и концентрация реагентов. В растворах четырехокиси осмия в 2—4 M растворах соляной или серной кислоты максимальная окраска развивается при комнатной температуре за 5 мин. Использование серной кислоты предпочтительнее. Солянокислых растворов хлороосматов следует избегать, так как окраска в них развивается довольно медленно; развитие окраски можно ускорить добавлением хлорида олова(II) (методика 153).

Методики 153, 154 [108]

Приборы. Перегонный аппарат изображен на рис. 8 (гл. 7). В этом приборе ланцетовидная трубка для добавления реагента впаяна в основную соединительную трубку так, чтобы нерастворившийся осадок по окончании перегонки легко извлекался из колбы для проверки его на содержание осмия. Емкость перегонной колбы 250—500 мл. Диаметр двух приемников 20 и 30 мм.

Реагенты

Раствор четырехокиси осмия. 0,005%-ный раствор OsO_4 в 0,1 н. серной кислоте. Этот раствор приготавливают разбавлением более концентрированного раствора, который получают следующим образом. Ампулу с 0,5 г четырехокиси осмия надрезают в нескольких местах напильником и взвешивают. Затем ее бросают в склянку с притертой пробкой на 200 мл, в которую налито около 50 мл воды. Встряхивая склянку, разбивают ампулу и после растворения четырехокиси осмия сливают раствор в мерную колбу (например, на 250 мл). Склянку хорошо обмывают водой, которую также сливают в мерную колбу, оставляя все осколки ампулы в склянке. Затем осколки переносят во взвешенный фильтрующий тигель, высушивают их и взвешивают вместе с тиглем. Вес осмия, израсходованного на приготовление раствора, определяют по разности.

Раствор перманганата калия. 5%-ный раствор.

Раствор тиомочевины. 10%-ный водный раствор (методика 153).

Сернокислый раствор тиомочевины (методика 154). 1) 5%-ный раствор тиомочевины в 2 н. серной кислоте применяют в том случае, если четырехокись осмия отделяют перегонкой; 2) 1%-ный раствор тиомочевины в 1 н. серной кислоте применяют тогда, когда осмий отделяют экстракцией. Оба раствора желательно готовить ежедневно.

Методика 153. Прибавляют 0,5 мл раствора тиомочевины к 10 мл анализируемого раствора 0,5—4 н. по серной кислоте, содержащего 10—1000 мкг Os. Если осмий находится в виде хлоро- или бромоосмата, добавляют еще 0,10 мл 10%-ного раствора хлорида олова(II) в соляной кислоте

(1 : 4). Концентрация соляной кислоты в анализируемом растворе не должна превышать 1 M. Нагревают смесь на водяной бане в течение 15 мин. (Если осмий находится в виде четырехокиси, просто выдерживают раствор при комнатной температуре в течение 10 мин.) Охлаждают раствор до комнатной температуры, разбавляют водой до 25 мл или до меньшего объема, если определяют очень малые количества осмия. Измеряют светопоглощение по отношению к раствору реагента при 480 или 540 мкм с зеленым светофильтром.

Методика 154. Объем анализируемого раствора выбирают таким образом, чтобы после прибавления азотной кислоты и перманганата калия он не превышал 50—60 мл. Раствор не должен содержать хлоридов. Если перегонка предшествует окисление примесей перманганатом, раствор должен быть 1 н. по серной кислоте.

Полученный раствор помещают в перегонную колбу (см. гл. 7, рис. 8). Если в нем содержится железо(II) или другие восстановители, прибавляют раствор перманганата калия до тех пор, пока избыток перманганата в одну каплю не вызовет изменения окраски. Следует избегать попадания перманганата на горлышко колбы. Затем добавляют примерно 50 мг соли Мора для восстановления избытка перманганата и высших окислов марганца. Общий объем раствора после этих операций не должен превышать 35—40 мл. Всыпают в колбу несколько зерен пемзы. Соединяют колбу с холодильником и медленно нагревают смесь почти до кипения, чтобы полностью перевести в раствор высшие окислы марганца. Погружают конец холодильника в 10 мл сернокислого раствора тиомочевины, налитого в большую колбу или в пробирку с меткой, отвечающей объему 20 мл. В перегонную колбу через вводную трубку приливают 15 мл концентрированной азотной кислоты и отгоняют четырехокись осмия со скоростью 10 мл в 10—15 мин. Дистиллат переносят в мерную колбу на 25 мл. Обмыгают холодильник и приемник небольшими порциями воды, переносят их в ту же мерную колбу и доводят до метки водой. Измеряют светопоглощение раствора при 480 или 540 мкм по отношению к раствору холостой пробы. При построении калибровочного графика прибавляют 0,25 и 0,5 мкг четырехокиси осмия к дистиллату, полученному после отгонки азотной кислоты (без осмия), как описано выше.

Примечание. Если осмия меньше 10 мкг, то 10 мл дистиллата поглощают в мерном цилиндре на 25 мл, содержащем 5 мл сернокислого раствора тиомочевины. Измеряют объем полученного после отгонки раствора и определяют светопоглощение, как описано выше.

Методика 155. Отделение четырехокиси осмия экстракцией. (См. методику 150.)

Объем раствора, не содержащего хлоридов, выбирают таким образом, чтобы он после подготовки к экстракции не превышал 50 мл. Желательно, чтобы количество осмия в пробе было более 5 мкг. Если осмий находится не в восемивалентном состоянии [например, в присутствии железа(II)], то к 25 мл раствора добавляют 5 мл 6 н. серной кислоты и 2,5 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Затем по каплям приливают раствор перманганата калия до появления розовой окраски. (Если в растворе много железа(II), перманганат калия можно добавить в виде тонко измельченного порошка, чтобы не разбавлять раствор.) Прибавляют 25 мг соли Мора (в виде соли или раствора) для обеспечивания избытка перманганата. Если окраска не исчезает, прибавляют новую порцию соли Мора. Раствор должен быть прозрачным и не содержать нерастворившихся частиц. Во время окисления нельзя давать раствору разогреваться, иначе часть осмия улетучится.

Полученный раствор переносят в делительную воронку и добавляют 15 мл концентрированной азотной кислоты (до 5 M концентрации). Охлаждают раствор до 20—25°, добавляют 10 мл чистого хлороформа (или четыреххлори-

ристого углерода) и энергично встряхивают в течение двух минут. После разделения фаз сливают хлороформенный слой в сухую склянку с притертой пробкой. Экстракцию повторяют 2 или 3 раза (в зависимости от желательной полноты извлечения), приливая каждый раз по 10 мл хлороформа.

К объединенному экстракту прибавляют ровно 5 мл 1%-ного раствора тиомочевины в 1 н. серной кислоте и встряхивают смесь 5 мин (рекомендуется использовать механическую качалку со скоростью 3 качания в 1 сек). Разделяют фазы и прозрачный водный слой переносят в кювету длиной 1 см. Измеряют светопоглощение при 480 мкм на спектрофотометре или фотометре с фильтрами. Если окраска слишком ярка, раствор перед измерением разбавляют водой до соответствующего объема.

Для построения калибровочного графика водные растворы с известным содержанием четырехокиси осмия обрабатывают 1%-ным раствором тиомочевины в 1 н. серной кислоте, однако строго придерживаться указанных концентраций не обязательно.

Другие методы

Определение при помощи хлорида тетрафенилfosфония

Этот реагент был предложен Небом [104] для определения 0,3—1,5 мкг/мл осмия (в кювете длиной 2 см) после экстракции. Осмий участвует в реакции в виде комплексного гексахлорида, что является преимуществом этого метода. В растворе 0,2—0,3 М соляной кислоты образуется желтый комплекс осмия с хлоридом тетрафенилfosфония. Затем его экстрагируют и измеряют светопоглощение хлороформенного раствора (см. также методику 7). Полного извлечения осмия достигают лишь при повторных экстракциях. Можно применить и другой метод с использованием однократной экстракции; при этом надо тщательно соблюдать указанные условия и приготавливать стандарты так же, как и исследуемые растворы. Максимумы светопоглощения лежат при 346 и 375 мкм. Измерения проводят при 375 мкм, чтобы избежать влияния примесей, довольно сильно сказывающегося при 346 мкм. Определению осмия мешают сульфиты, перхлораты и вещества, которые осаждаются реагентом и экстрагируются растворителем. Эти недостатки метода не очень существенны, поскольку осмий легко отделить от всех сопутствующих ему элементов, кроме рутения. Поскольку метод допускает присутствие 100-кратного избытка рутения, он заслуживает внимания. Кроме того, достоинством метода является то обстоятельство, что сульфаты не мешают определению. Не мешает также и родий. Несомненно, этот метод нужно проверить: установить его точность и выяснить применимость его для анализа различных растворов, получаемых в ходе разделения платиновых металлов.

Определение при помощи 1,5-дифенилдигидразида

Для определения 0,3—1,0 мкг/мл осмия Гольдштейн [618] применял 1,5-дифенилдигидразид, образующий с осмием (VIII) в водном растворе сине-фиолетовое соединение с максимумом поглощения при 560 мкм. Это соединение можно экстрагировать хлороформом, причем экстракт окрашен более интенсивно. По другому варианту метода [619] четырехокись осмия сначала экстрагируют хлороформом, а затем добавляют реагент. По первому варианту метода раствор четырехокиси осмия добавляют к раствору хлорной кислоты, ледяной уксусной кислоты и реагента. Смесь нагревают 5 мин при 65°, охлаждают до комнатной температуры и затем экстрагируют хлороформом. Развитие окраски зависит от температуры, времени выдерживания водной фазы, времени между экстракцией хлороформом и измерением светопоглощения, концентрации хлорной кислоты, цвета реагента и растворителя и даже от порядка прибавления реагентов. Определению мешают платиновые и неблагородные металлы. Вероятно, влияние многих факторов можно было бы устранить путем отделения осмия. Однако в опубликованном методе не сообщается о возможности устранения мешающего влияния неблагородных металлов при окислении осмия и последующей его экстракции.

Для рекомендации двух вышеприведенных методик в их настоящем виде нет достаточных оснований. Однако надо отметить высокую чувствительность первого, «водного» варианта ($0,00127 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$) [618]. Как и следовало ожидать, влияние различных факторов в этом варианте метода значительней.

Определение при помощи других серусодержащих реагентов

Для определения 1—40 мкг/мл осмия предложено несколько новых органических реагентов. Два производных тиомочевины *α*-тиосемикарбазидоизобутироамид и *α*-тиосемикарбазидоизобутиронитрил применяют в виде 0,1%-ных растворов в 1%-ном едком натре для определения соответственно 1,2—9,8 и 2,1—41,4 мкг/мл Os. Три производных триазина, у которых S—H-группа связана с кольцом, дают с осмием неустойчивую окраску. Эти соединения — 3,5-диокси-6-меркапто-1,2,4-триазин, 3-меркапто-5-окси-6-метил-1,2,4-триазин и 3-меркапто-5-окси-6,6-диметил-1,6-дигидро-1,2,4-триазин — используют для определения осмия в интервалах концентраций 1,2—24,6; 1,0—24,9 и 1,0—8,3 мкг/мл соответственно. Методики в основном заключаются в прибавлении к раствору осмия серной кислоты и раствора реагента и разбавлении до 10 мл этанолом. По-видимому, все

пять перечисленных реагентов можно применять для анализа непосредственно щелочного дистиллата четырехокиси осмия, и благодаря этому реагенты заслуживают дальнейшего исследования.

Определение при помощи 1-нафтиламино-3,5,7-трисульфокислоты

Примененный Уингфилдом и Ио [621] реагент образует фиолетовый комплекс с осмием(VI). С четырехокисью осмия реакция не идет. Максимум светопоглощения лежит при 560 мк. Избыток реагента вплоть до семикратного не мешает определению. Отношение осмия к реагенту в окрашенном комплексе, как и в случае 4,6,8-трисульфокислоты, равно 1:2. Количество образовавшегося окрашенного комплекса зависит от времени реакции и от кислотности; постоянное максимальное светопоглощение достигается за 4 час при pH 1,5. Закон Бера выполняется вплоть до 6 мкг/мл. Удобный для работы интервал концентраций 1,5—5,5 мкг/мл. Этот интервал и чувствительность реакции ($0,01 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$) немного меньше, чем при использовании изомерного реагента. Метод не избирателен. Предполагают, что его можно применить для анализа щелочных дистиллатов четырехокиси осмия, но доказательств возможности такого применения не приведено. Этот метод не имеет преимуществ по сравнению с ранее описанными. Существенный его недостаток — необходимость применения азотной кислоты, которая мешает последующей отгонке малых количеств рутения — элемента, практически всегда сопутствующего осмиию в природных материалах, содержащих платиновые металлы.

Обычный способ удаления азотной кислоты (выпаривание с серной кислотой до ее паров) может привести к небольшим потерям рутения. Поскольку речь идет об определении малых количеств, для которых и используются спектрофотометрические методы, отгонка осмия с азотной кислотой может быть источником значительных ошибок. Однако вполне возможно, что в спектрофотометрических методах, требующих отгонки осмия, азотную кислоту можно заменить другим окислителем, мешающим в меньшей степени, например перекисью водорода.

Определение при помощи других ароматических аминов

Для определения 2—8 мкг/мл осмия можно применять сульфаниловую кислоту [622], *o*-аминобензойную кислоту [623], *o*-аминофенол-*p*-сульфокислоту и 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоту [624].

Методики с использованием этих реагентов предложены Маджумдаром и Сен-Гуптой. *Сульфаниловая кислота* [622] образует

с осмием(VI) и (VIII) устойчивый темно-фиолетовый комплекс с соотношением осмия к реагенту 1:2. Рекомендуемый интервал pH 1,8—3,5; максимум светопоглощения лежит при 490 мк. Оптимальная область концентраций осмия(VIII) 2—8 мкг/мл, а осмия(VI) 4—16 мкг/мл. Чувствительность реакции в случае осмия(VIII) $0,01 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$, в случае осмия(VI) $0,02 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. На интенсивность окраски не влияет избыток реагента. Окраска развивается в слабых сернокислых или в щелочных растворах и достигает максимальной интенсивности при комнатной температуре за 2 час. Сопутствующие металлы мешают, поэтому обычно необходима отгонка осмия с азотной кислотой. В опубликованные методики отгонка не включена, но эти методики применялись для анализа либо растворов, полученных при выливании «осмевой кислоты» в разбавленную щелочь [осмий(VIII)], либо растворов, полученных после восстановления этих щелочных растворов этанолом [осмий(VI)].

o-Аминобензойная кислота [623], подобно ее *o*-замещенному изомеру (антраниловая кислота), реагирует при pH 4,5—6,0 с осмием(VIII) и (VI), образуя красный комплекс с максимумом светопоглощения при 500 мк. В случае осмия(VIII) оптимальная область определяемых концентраций соответствует 3—8 мкг/мл; чувствительность реакции $0,012 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ и отношение осмия к реагенту 1:5. В случае осмия(VI) оптимальная область концентраций 2—8 мкг/мл, чувствительность реакции $0,018 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$ и отношение осмия к реагенту 1:3. В случае осмия(IV) окраска развивается сравнительно медленно при нагревании на паровой бане в течение 10 мин. При более длительном нагревании выпадают нерастворимые окислы осмия. Сопутствующие платиновые и неблагородные металлы мешают определению; допустимо лишь небольшое количество палладия, родия и иридия. Для анализа щелочных растворов метод не применяли.

*o-Аминофенол-*p*-сульфокислота* [624] реагирует с осмием(VI) и (VIII) при pH 2,5—4,0, образуя интенсивно окрашенные темно-коричневые растворы с максимумом поглощения при 440 мк. Максимальная окраска развивается при комнатной температуре за 30 мин. Оптимальная область концентраций осмия 2—8 мкг/мл, чувствительность реакции $0,01 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. Платиновые и неблагородные металлы мешают определению. *1-Амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислота* [624] может применяться так же, как и *o-аминофенол-*p*-сульфокислота*. Окраска развивается при pH 4,5—6 при комнатной температуре за 2 час. Чувствительность реакции $0,01 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$; максимум светопоглощения лежит при 480 мк.

Маджумдар и Савариар [625] применили для определения 8—24 мкг/мл осмия тайрон—динатриевую соль 1,2-диоксibenзол-3,5-дисульфокислоты. Этот реагент образует с осмием красно-фиолетовое соединение с соотношением компонентов 1:1. Чувствительность реакции 0,033 мкг·см⁻². Максимальная интенсивность окраски достигается при нагревании в течение 15 мин (при pH 4,9—5,5) и устойчива в течение нескольких часов. Максимум поглощения находится при 470 мкм. Платиноевые и неблагородные металлы мешают определению.

Определение осмия в виде четырехокиси

Гольдштейн с сотр. [626] предложили спектрофотометрический метод определения миллиграммовых количеств осмия в растворах сульфатов уранила, содержащих небольшие примеси никеля, меди, железа и хрома. Осмий сначала окисляют до восьмивалентного состояния, а затем экстрагируют хлороформом по методу Сендела [108] и Зауербрунина и Сендела [112] (методики 150 и 155). Хлороформенный экстракт дает пять полос поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Длины волн, отвечающие максимумам поглощения, величины молярного поглощения и определяемые оптимальные концентрации осмия приведены в табл. 16.

Таблица 16

ОПТИМАЛЬНЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ОСМИЯ, ОПРЕДЕЛЯЕМОГО СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В ВИДЕ ЧЕТЫРЕХОКИСИ [626]

Длина волны, мкм	Молярное поглощение, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	Область оптимальных концентраций Os ^a	
		M·10 ⁻⁴	мкг/25 мл
282	1870	0,8—3,7	0,4—1,8
289	1760	0,9—4,0	0,4—1,9
297	1640	0,9—4,3	0,5—2,0
304	1400	1,1—5,0	0,5—2,4
312	1000	1,5—7,0	0,7—3,3

^a Светопоглощение измерено в кюветах длиной 1 см.

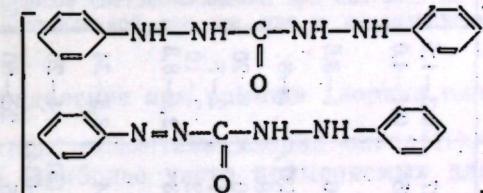
Уранил и примеси металлов, обычно присутствующие в небольших количествах, не мешают определению. Как и следовало ожидать, единственный мешающий платиновый металл — рутений. Определению мешают хлориды, так как в растворах хлороосмата полное окисление и экстракция осмия затрудняются.

РОДИЙ

Методы выделения родия изложены в гл. 2. Во всех известных промышленных продуктах, содержащих платиновые металлы, родий находится в сравнительно малых количествах и практически всегда вместе с иридием. Обычно при кислотной обработке получаемых при пробирном анализе сплавов и корольков остается нерастворимый остаток, почти всегда содержащий малые количества родия и иридия. Разделение этих двух металлов — наиболее трудная задача в анализе благородных металлов. Поэтому те спектрофотометрические методы, в которых определению родия не мешает иридий, особенно цепы. Поскольку серная кислота — единственная минеральная кислота, растворяющая родий при нагревании до ее паров, предпочтение оказывают спектрофотометрическим методам анализа таких сернокислых растворов. Следует снова указать, что, говоря об отсутствии мешающего влияния сульфатов, не всегда можно отождествлять растворы со специально добавленными сульфатами с растворами, полученными после выпаривания с серной кислотой до ее паров, особенно когда они содержат и сопутствующие металлы.

Наиболее чувствительный из известных для родия реагент — бромид олова(II). Подробная методика определения родаия с бромидом олова(II) приведена ниже в разделе методов с использованием солей олова(II).

Определение при помощи сим-дифенилкарбазона



Смесь (1:1) 1,4-дифенилкарбазида и 1,4-дифенилкарбазона реагирует с солями родия(III), образуя красный комплекс неизвестного строения [627]. Оптимальная область концентраций родия, определяемая по светопоглощению при 565 мкм в кюветах длиной 1 см, 0,3—1,5 мкг/мл. Окраска развивается в хлорнокислых растворах с pH 3,0. Избыток реагента, количество буферного раствора, время нагревания (более 30 мин) можно изменять в ограниченных пределах. Рекомендованная кислотность и объем воды изменять нельзя.

Подготовка проб к определению состоит в выпаривании с хлорной кислотой до ее паров для удаления хлоридов и нитратов,

Таблица 17

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РОДИЯ

Реагент	Литера-тура	Область определяемых концентраций, мкг/мл	Длина волны, мкм	рН раствора или среда		Примеси, мешают	не мешают
				появление окраски	определение		
*сими-Дифенилкарбазон	627	0,3—1,5	565	3	HBr	Ir, Cu, SO ₄ ²⁻	Pt, Au
*Бромид олова(II)	635	0,4—4,0	427	2—5	Конц. HCl	Pd, Pt, Ir, Fe, Cu (маскируются EDTA)	Fe, Cu, Ni, Pb
*5-Амино-2-меркапто-бензимидазол	636	1—3,5	390	Бензол	Конц. HCl	Платиновые металлы Pt, Pb	неблагородные металлы
*2-Меркапто-4,5-диметилтиазол	53, 637,	1—8	430	1—6	Ацетон	Платиновые и неблагородные металлы	
1-Нитро-2-нафтол	638	1—20	420	7,5 M HCl		Ir, неблагородные металлы	Pt, Pd
Тиомалениновая кислота	640	2—7	340			Платиновые и неблагородные металлы	Ni, Ir
2-Меркаптобензоксазол	642	2—10	420			Неблагородные металлы Pt, Pd, Ir (мало мешают)	
N,N'-бис-(3-Диметиламинопропил)дигооксимид	643	2,4—8,3	350				
Гипохлорит натрия	644	3,5—34	665	4,7—7,2	2 н. HCl		
*Хлорид олова(II)	108, 151, 628—634	4—20	473		H ₂ SO ₄		
Метависмутат натрия	645	20—60	550, 570				
EDTA	646	24—160	350	3,27—5,70		Платиновые металлы	

отгонки осмия и рутения и осаждении платины и золота. Мешают иридий, железо, кобальт, никель, свинец и медь. Хром(VI) и ртуть(II) можно удалить в виде летучих хлоридов.

Методика 156 [627]

Реагенты

Окрашивающий реагент. Применяют 0,025 M раствор сими-дифенилкарбазона в ацетоне. Для уменьшения колебаний величины светопоглощения, происходящих при использовании разных препаратов реагента, добавляют немного уксусной кислоты (1 мл ледяной уксусной кислоты на 1 л ацетона).

Буферный раствор. К 0,100 M раствору монохлоруксусной кислоты добавляют едкий натр до pH 3,0. Для создания постоянной ионной силы добавляют перхлорат натрия до получения 0,1 M концентрации раствора.

Хлорная кислота. Нейтрализуют 0,10 M раствор хлорной кислоты едким натром до pH 3,0.

Ход анализа. К раствору пробы или к стандартному раствору родия добавляют 10 мл 70—72%-ной хлорной кислоты. Выпаривают до 1—2 мл для удаления хлоридов и нитратов. Затем раствор разбавляют водой с таким расчетом, чтобы конечный раствор стал 80—90%-ным. Создают pH 3, после чего переводят раствор в мерную колбу и доводят до метки. В колбу Эрленмейера емкостью 50 мл наливают 5 мл монохлорацетатного буферного раствора и приливают хлорную кислоту с pH 3 до объема 10,0 мл. Затем добавляют анализируемый раствор (не более 10 мл) и 1 мл раствора сими-дифенилкарбазона; обмывают стекли колбы ацетоном. Помещают колбу на 30 мин на кипящую баню, охлаждают раствор и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Ополаскивают колбу Эрленмейера 2—3 раза метанолом. Обмывают ее 5 мл N, N'-диметилформамида. (Наклоняют колбу и поворачивают ее, чтобы смочить стекли растворителем.) Промывную жидкость сливают в мерную колбу и снова споласкивают колбу небольшим количеством метанола. Смесь охлаждают до комнатной температуры, разбавляют метанолом до метки и измеряют светопоглощение при 565 мкм по отношению к холодной пробе, приготовленной так же, как и анализируемый образец.

Определение при помощи хлорида олова(II)

Для опытного аналитика хлорид олова(II) остается одним из реагентов, наиболее часто применяемых для качественного определения некоторых платиновых металлов, включая и родий. Для количественного определения родия этот реагент применен лишь недавно. Ряд авторов предложили методики с использованием хлорида олова(II) для анализа различных материалов. Сендел [108] считает, что для колориметрического определения родия можно использовать как красную окраску, образующуюся в 2 M соляной кислоте, так и желтую, возникающую в менее кислом растворе. Чувствительность определения по окраске красного комплекса (0,026 мкг · см⁻² при 479 мкм) меньше чувствительности определения по окраске желтого комплекса (0,0084 мкг · см⁻² при 430 мкм). Обычно предпочитают красный комплекс из-за устойчивости его окраски. Желтая окраска

развивается медленно, и для получения воспроизводимых результатов нужно проводить измерения точно через указанное время. Красный и желтый комплексы могут обратимо переходить друг в друга; желтая окраска переходит в красную при добавлении хлоридов щелочных металлов или чаще соляной кислоты. При разбавлении красного раствора водой окраска становится желтой. О количественных соотношениях при этих переходах существуют различные мнения. Эрс, Тафли и Форрестер [628] установили, что полностью окраска развивается за 3—5 мин при нагревании до температуры, близкой к кипению, и что оптическая плотность не меняется в пределах ошибки опыта при изменении количества соляной кислоты от 1 до 40 мл и общем объеме раствора 100 мл.

Штейн (см. ссылку в [108]) нашел, что при нагревании 150 мкг родия в течение 15 мин интенсивность окраски на 4% ниже, чем при нагревании в течение 30 мин. При разбавлении растворов соляной кислотой до 1 M концентрации (по кислоте) светопоглощение изменяется и через час становится немного меньше, чем в 2 M растворе соляной кислоты.

Мейнс и Мак-Брайд [629] установили, что, если растворы нагревать 40 мин, светопоглощение после охлаждения раствора постепенно изменяется в течение 24 час. Если же нагревать растворы 1 час, то через 30 мин после охлаждения светопоглощение достигает постоянного значения, которое не меняется по меньшей мере 24 час. Концентрация соляной кислоты в растворах была равна 2 M. Автор книги получил хорошие результаты при нагревании растворов в течение 1 час и их разбавлении перед измерением 2 M соляной кислотой.

При использовании желтой формы также возникали некоторые трудности. Мак-Брайд и Ио [151] не смогли получить удовлетворительных результатов, используя окраску желтой формы, а измеряя светопоглощение красной формы в 2 M соляной кислоте при 460 мкм, получили хорошие результаты.

Интервал определяемых концентраций, по данным разных авторов, немного колеблется. Эрс и сотр. [628] установили, что оптимальная область концентраций при измерении светопоглощения в кювете длиной 1 см 4—20 мкг/мл. По-видимому, эти пределы изменяются в зависимости от применяемых методик. Мейнс и Мак-Брайд [629] нашли, что закон Бера выполняется вплоть до 40 мкг/мл родия. Светопоглощение красного раствора измеряли при 473 или 475 мкм (зеленый или синий светофильтр, 480 мкм). Наблюдалось сильное светопоглощение также около 330 мкм. На величину поглощения при 330 мкм сильно влияли небольшие изменения концентрации хлорида олова(II); которые не влияли на светопоглощение при 475 мкм. Светопогло-

щение желтой формы измеряли с синим светофильтром (435 мкм). Как и следовало ожидать, другие платиновые металлы значительно влияют на величину светопоглощения, и поэтому отделение их необходимо.

Из неблагородных металлов допустимо присутствие больших количеств никеля, что вместе с возможностью определять родий в присутствии иридия составляет преимущества метода. Иридий образует коричневый хлороиритд(III), который не поглощает света * при 475 мкм. Допустимо присутствие 20-кратного избытка иридия по отношению к родию. Мейнс и Мак-Брайду [629] не удалось последовательно определить иридий и родий. Они установили, что в отсутствие иридия максимальное количество родия, которое можно определить хлоридом олова(II), 1,3 мг. В присутствии до 5 мг иридия результаты определения родия немного занижены.

Медь и железо вплоть до 50 мкг/мл не мешают определению родия [528]. Присутствие золота, серебра, селена и теллура недопустимо. Хром также мешает определению. Красный комплекс родия с хлоридом олова(II) можно экстрагировать из 4,4—5,2 M солянокислого раствора амилацетатом. Образующийся при этом желтый экстракт неустойчив. До настоящего времени удовлетворительного экстракционного метода определения родия не предложено.

Эрс и др. [628] разработали метод одновременного определения родия и платины. Оптическую плотность измеряли при 475 и 403 мкм или, чтобы уменьшить влияние светопоглощения платины при определении родия, при 560 и 403 мкм. Такие методы совместного определения хотя и используются, но находят ограниченное применение, так как они приводят к большим ошибкам, если содержание одного элемента больше содержания другого, как это обычно бывает при совместном присутствии родия и платины.

Смит [630] определял родий и платину в плутонии без предварительного разделения этих металлов. Плутоний восстанавливается хлоридом олова(II) до плутония(III) с максимумом светопоглощения при 665 мкм, при котором светопоглощение соединений платины и родия совсем незначительно. Светопоглощение соединений этих двух металлов измеряли при 399 и 470 мкм соответственно. Широкая полоса поглощения плутония с максимумом при 665 мкм захватывает области при 470 и 399 мкм, поэтому из величины светопоглощения при 470 и 399 мкм нужно вычесть светопоглощение плутония при этих

* Раствор хлороиритда зеленовато-желтого цвета (максимум поглощения при 350 и 420 мкм). Вероятно, автор имеет в виду продукт реакции хлороиритда с хлоридом олова(II). — Прим. перев.

длинах волн. Метод применим для определения 5—14 мкг/мл родия и платины.

Гарднер и Хьюз [63] определяли при помощи хлорида олова(II) родий в уране. Они анализировали пробы, содержащие не менее 0,02 мг родия и не более 200 мг урана. Светопоглощение измеряли не при обычно используемой длине волны (475 мк), а при 520 мк, поскольку при 475 мк заметно влияло светопоглощение соединения урана. Кроме того, оказалось, что время, температура и ионная сила, не игравшие заметной роли при определении родия, существенны при анализе урана. При 520 мк даже при больших количествах урана светопоглощение холостой пробы мало. Результаты анализа сплавов, содержащих около 1% родия, совпали с результатами гравиметрического определения.

Картунен и Эванс [632] применяли хлорид олова(II) для определения родия в сплавах урана с неблагородными металлами — продуктами расщепления урана. Родий предварительно отделяли экстракцией и обрабатывали при помощи катионообменной смолы. Методы выделения родия из продуктов расщепления и определение его при концентрации порядка 1 мкг/мл при помощи хлорида олова(II) обсуждали Ченелли, Осмонд и Перри [633].

Было много попыток увеличить чувствительность метода с использованием комплексного соединения хлорида олова(II) с родием. Маркгам [634] установил, что хлорид олова(II) образует более интенсивную окраску в присутствии иодидов, чем в присутствии только хлоридов. Чувствительность этого модифицированного метода 0,009 мкг · см⁻² (при 435 мк). Чувствительность определения по окраске красного комплекса при 475 мк 0,026 мкг · см⁻². Появление и развитие окраски требует довольно строгого соблюдения условий.

Определение при помощи бромида олова(II)

Берман и Айронсайд [635], применив бромид олова(II), значительно повысили чувствительность метода с использованием олова(II). Чувствительность этого метода 0,0035 мкг · см⁻². Для желтых растворов закон Бера выполняется в области концентраций 0,8—1,6 мкг/мл, но удовлетворительные результаты получены для концентраций родия 0,4—4 мкг/мл. Как и в случае хлорида олова(II), состав комплекса родия с бромидом олова неизвестен. Максимум поглощения лежит при 427 мк; в присутствии хлоридов возникает второй максимум при 407 мк. Чтобы избежать появления этой второй полосы, бромид олова(II) приготавливают растворением окиси олова(II) в концен-

тированной бромистоводородной кислоте. Неустойчивость окраски комплекса и его фоточувствительность устраняют прибавлением хлорной кислоты перед введением реагента. Иногда при добавлении реагента выпадает осадок, который растворяется при разбавлении и не влияет на величину светопоглощения. Окраска не меняется по крайней мере в течение 3 час. Светопоглощение растворов возрастает при введении избыточного против требуемого по методике количества бромистоводородной кислоты, однако при этом увеличивается время, необходимое для максимального развития окраски.

Данные авторов относительно влияния серной кислоты за-служивают особого рассмотрения.

Оказалось, что влияние серной кислоты существенно меняется в зависимости от того, прибавляют ли ее к раствору родий или же выпаривают раствор родия с серной кислотой до ее паров. Нельзя забывать о том, что влияние примесей, просто прибавленных к раствору, может быть иным, чем влияние примесей, подвергшихся всем операциям в ходе анализа. Метод с использованием бромида олова(II) применим к растворам, выпаренным с серной кислотой до ее паров. Эти растворы разбавляют водой, добавляют концентрированную бромистоводородную кислоту и кипятят 5 мин.

Перед определением родия обычно его следует отделить от других платиновых и неблагородных металлов. Иридий мешает меньше других металлов, и родий можно удовлетворительно определить даже в присутствии эквивалентных количеств иридия. Определение с бромидом олова(II), по-видимому, дает наиболее удовлетворительные результаты из всех опубликованных методов определения родия.

Методика 157. Определение при помощи хлорида олова(II)

Реагенты

Раствор хлорида олова(II). Растворяют 100 г хлорида олова(II) в 160 мл концентрированной соляной кислоты. Раствор разбавляют примерно до 400 мл, фильтруют и доводят объем до 1 л.

Стандартный раствор родия. Около 2,5 г хлорородата натрия* (содержание родия 21,29%) растворяют в воде, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, фильтруют и разбавляют раствор до 1 л. Определяют титр осаждением тиобарбитуровой кислотой (методика 82).

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 25 мл вводят аликвотную часть раствора, содержащую 4—100 мкг родия, и добавляют 5 мл воды. Затем приливают 10 мл хлорида олова(II) и нагревают 1 час на кипящей водяной

* Вместо этой соли можно использовать соответствующее количество выпускаемой нашей промышленностью $RhCl_3 \cdot HCl \cdot nH_2O$ с содержанием рода около 38%. — Прим. перев.

бане. Охлаждают до комнатной температуры и разбавляют 2 M бромистоводородной кислотой до метки. Измеряют светопоглощение в кювете длиной 5 см при 470 мкм по отношению к раствору чистого реагента.

Примечание. Для определения 100—500 мкг родия применяют эту же методику, но используют мерную колбу емкостью 50 мл и кювету длиной 1 см.

Методика 158 [635]

Реагенты

Раствор бромида олова(II). Растворяют соответствующее количество оксида олова(II) в 40%-ной дважды перегнанной бромистоводородной кислоте и получают 20%-ный (вес/объем) раствор.

Стандартный раствор родия. Готовят, как описано в методике 157.

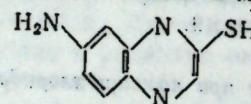
Ход анализа. Раствор родия наливают в мерную колбу на 25 мл и добавляют воду до объема примерно 5 мл. Прибавляют 10 мл концентрированной хлорной кислоты, а затем 2 мл раствора бромида олова(II). Растворяют до метки водой. Через 20 мин после приготовления раствора измеряют его светопоглощение при 427 мкм по отношению к раствору реагента.

Методика 159 [635]. Определение при помощи бромида олова(II). Метод Б

Метод применяют для анализа растворов родия, выпаренных с серной кислотой до ее паров.

Дымящий раствор, содержащий родий и 1—2 мл серной кислоты, охлаждают. Прибавляют 5 мл воды и 0,5 мл концентрированной бромистоводородной кислоты. Сильно кипятят раствор не менее 5 мин, после чего дают ему охладиться. Прибавляют 8 мл концентрированной хлорной кислоты, а затем 1 мл раствора бромида олова(II). Полученный раствор переводят в мерную колбу на 25 мл и дополняют ее до метки. Через 8 мин измеряют светопоглощение при 427 мкм по отношению к раствору реагента, содержащему такое же количество серной кислоты, как и анализируемая пробы. Среднее отклонение результатов не должно превышать 0,2%.

Определение при помощи 5-амино-2-меркаптобензимидазола



Родий образует с 5-амино-2-меркаптобензимидазолом оранжево-желтый комплекс с соотношением компонентов 1 : 2; чувствительность метода 0,004 мкг·см⁻². Закон Бера выполняется в области концентраций 0,5—4 мкг/мл; оптимальная область концентраций 1—3,5 мкг/мл. Максимум светопоглощения лежит при 370 мкм. Согласно методике, измерения проводят при 390 мкм; при этом поглощением реагента можно пренебречь. На развитие окраски не влияет кислотность раствора; рекомендуемая область pH 2—5. При более высоких значениях pH светопоглощение слегка возрастает. Для развития окраски требуется нагревание на паровой бане в течение 20 мин; при более длительном нагревании интенсивность окраски не меняется. Избыток реагента не оказывает влияния на величину светопогло-

щения. Палладий, платина, иридий и железо мешают определению родия. Влияние меди устраняют добавлением EDTA.

EDTA используют также для маскировки иридия, если его отношение к родию более 1 : 2. При меньших содержаниях иридия не мешает. Уран в виде солей уранила не мешает определению. Хотя палладий мешает, его можно определить одновременно с родием, так как окраска палладиевого комплекса возникает на холода, в то время как у родиевого комплекса она развивается при нагревании.

Методика 160 [636]

Реагенты

Окрашивающий реагент. Сuspendируют 0,5 г перекристаллизованного 5-амино-2-меркаптобензимидазола (т. пл. 245°) в 100 мл воды и затем растворяют, прибавляя при перемешивании по каплям 6 M раствор уксусной кислоты.

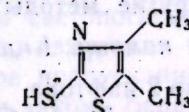
Буферный раствор с pH 3,42. Смешивают 9,5 мл 0,2 M уксусной кислоты и 0,5 мл 0,2 M раствора ацетата натрия.

Стандартный раствор родия. Стандартный раствор получают растворением соответствующей навески хлорородата натрия в 10 мл концентрированной соляной кислоты и разбавлением водой до 1 л. Титр раствора устанавливают гравиметрическим методом при помощи тиобарбитуровой кислоты (методика 82).

Ход анализа. Раствор, содержащий 12,5—100 мкг родия, помещают в стаканчик на 25 мл. Приливают 10 мл 0,5%-ного раствора реагента. Нагревают на паровой бане в течение 25 мин и охлаждают до комнатной температуры. Полученный раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и дополняют ее до метки ацетатным буферным раствором с pH 3,42. В кювете длиной 1 см измеряют светопоглощение при 390 мкм по отношению к раствору реагента, подготовленному так же, как и исследуемый раствор.

Одновременное определение родия и палладия проводят точно по описанной выше методике, измеряя в аликовтной части раствора суммарное светопоглощение окрашенных комплексов обоих металлов. Затем отбирают в колбу емкостью 25 мл другую аликовтную часть раствора, содержащего родий и палладий, обрабатывают ее 10 мл реагента и доводят до метки буферным раствором с pH 3,42. Выдерживают полученный раствор при комнатной температуре в течение 35 мин, а затем измеряют светопоглощение при 390 мкм в кювете длиной 1 см по отношению к раствору реагента. Содержание родия и палладия определяют по разности значений светопоглощения растворов, полученных при нагревании и на холода.

Определение при помощи 2-меркапто-4,5-диметилтиазола



2-Меркапто-4,5-диметилтиазол применяется для определения 1—8 мкг/мл родия. Райан [637] выделил окрашенное соединение и приписал ему формулу $(C_5H_7NS_2)_2Rh$. Максимальная окраска

развивается при кипячении концентрированных солянокислых растворов в течение 1 час. Янтарно-красная окраска подчиняется закону Бера и устойчива на свету не менее 48 час. Оптическую плотность измеряют, пользуясь фильтрами с максимальным пропусканием при 430 мкм. Железо, кобальт, никель и многие анионы, вводимые по ходу анализа, не оказывают заметного влияния на определение родия. Платина и золото в условиях определения родия выпадают в осадок и после их отделения не мешают. Палладий должен быть осажден диметилглиоксом, после чего можно определять родий прямо в фильтрате. Существенным недостатком метода является мешающее действие иридия. В другой работе Райан [638] применил 2-меркапто-4,5-диметилтиазол к растворам родия, полученным после кипячения с серной кислотой. Однако и в этом случае мешает присутствие иридия. Метод позволяет определять родий в присутствии свинца в корольках, полученных при пробирной плавке.

Уэстленд и Бимиш [53] применяли 2-меркапто-4,5-диметилтиазол для определения родия после отделения его от иридия осаждением порошкообразной сурьмы (методика 31). В этом случае раствор обрабатывали 10 мл соляной кислоты и далее поступали, как описано ниже, только прибавляли удвоенное количество реагента и кипятили раствор 2 час.

Методика 161 [637]

Реагент

2-Меркапто-4,5-диметилтиазол перекристаллизовывают из 25%-ного этанола. Растворяют 0,5 г перекристаллизованного препарата в 100 мл 50%-ного этанола. Полученный раствор бесцветен и устойчив (при хранении в темной склянке) в течение нескольких месяцев. В светлой посуде раствор через две недели желтеет. 2-Меркапто-4,5-диметилтиазол можно синтезировать по методу Букмана, Римса и Сарджента [639].

Ход анализа. Раствор хлорида или сульфата родия помещают в колбу Эрлеинейера, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и доводят объем водой до 40 мл. Нагревают до кипения и добавляют раствор реагента (2 мл на 1 мкг родия), после чего кипятят раствор в течение часа. Чтобы объем раствора был постоянным, во время кипячения добавляют дистилированную воду. Охлаждают раствор проточной водой, доводят объем до 100 мл и измеряют светопоглощение при 430 мкм (фильтр Ильфорда № 60*) по сравнению с раствором реагента.

Другие методы

Определение при помощи 1-нитрозо-2-нафтола

Применение 1-нитрозо-2-нафтола для определения 1—20 мкг/мл родия предложено Ватанабэ [640]. Комплексное со-

* При измерении на фотоэлектроколориметре ФЭК-М используют светофильтр М-43.—Прим. перев.

единение родия с этим реагентом экстрагировали бензолом или ацетоном и измеряли светопоглощение при 420 мкм.

Определение при помощи тиомалеиновой кислоты

Тиомалеиновую кислоту можно применять для спектрофотометрического определения родия, а также палладия. Вагнер и Ио [641] получили в растворе с pH 1—6 при нагревании на кипящей водяной бане в течение 40 мин желтое комплексное соединение родия с реагентом с максимумом светопоглощения при 340 мкм. Реагент не поглощает света в области длин волн выше 290 мкм. Комплексное соединение устойчиво не менее недели. Закон Бера выполняется при концентрациях родия порядка 1,2—10 мкг/мл. Этот метод наиболее пригоден в области концентраций родия 2—7 мкг/мл. Состав окрашенного комплекса не установлен. Авторы [641] указали, что растворяли пробу соответствующим методом, подразумевая под этим использование и дымящей серной кислоты. Однако данных, подтверждающих это, не приведено. Утверждение о том, что определению родия с тиомалеиновой кислотой почти не мешают примеси, также не подтверждено опытными данными. Удовлетворительные результаты определения 4 мкг/мл родия в присутствии платины (IV), иридия (IV), золота, рутения (III) и осмия (VI) в количествах, гораздо меньших 1 мкг/мл, нельзя рассматривать как доказательство возможности определения родия в присутствии этих элементов, поскольку на практике относительное содержание родия в смесях с этими элементами очень мало. Авторы [641] предложили также удовлетворительный метод одновременного определения родия и палладия при помощи тиомалеиновой кислоты.

Определение при помощи 2-меркаптобензоксазола

2-Меркаптобензоксазол можно применять для определения 2—10 мкг/мл родия. Райан [642] осаждал родий этим реагентом и растворял образующееся красное комплексное соединение в ацетоне; при этом образовывался желто-красный устойчивый раствор. Хотя максимум светопоглощения лежит в ультрафиолетовой области спектра, измерения проводили с синим светофильтром (максимальное пропускание при 420 мкм). Окраска раствора не подчиняется закону Бера. Палладий и платина мешают определению родия. Метод применим для определения родия после его отделения от иридия при помощи хлорида титана (III), поскольку небольшие количества иридия не мешают.

Определение при помощи N, N'-бис(3-диметиламинопропил)дитиооксамида

Джекобс [643] применял для определения 2,4—8,3 мкг/мл родия N,N'-бис(3-диметиламинопропил)дитиооксамид, образующий с родием желтый раствор с максимумами светопоглощения при 350 и 420 мк. Светопоглощение самого реагента в области 400 мк очень мало. Чувствительность метода 0,012 мкг·см⁻²; закон Бера соблюдается при концентрациях родия 0,61—9,15 мкг/мл. Максимальная чувствительность достигается при проведении реакции в 7,5 M соляной кислоте. Чувствительность реакции и воспроизводимость результатов возрастают при разбавлении растворов 6 M кислотой вместо воды. Реакция протекает медленно, и для ее ускорения необходимо нагревать растворы в течение 1 час при 90°. При нагревании в течение 4 час чувствительность немного возрастает. Все платиновые и неблагородные металлы мешают определению; небольшие количества кобальта и никеля допустимы. Определению не мешают нитраты и сульфаты. Джекобс разработал методики определения родия в присутствии иридия, а также в присутствии палладия и платины. Попытки определить родий в присутствии платины и иридия не имели успеха.

Определение при помощи гипохлорита натрия

Для определения 3,5—34 мкг/мл родия можно использовать гипохлорит натрия. Эрс и Ф. Янг [644] провели спектрофотометрическое исследование синих растворов, образующихся при взаимодействии родия с гипохлоритом натрия в области pH 4,7—7,2. При медленном приливании гипохлорита натрия к буферному раствору, содержащему родий, интенсивность окраски растворов невысока. Хорошо воспроизводимые результаты получают при быстром приливании реагентов (порядок приливания имеет значения) и измерении светопоглощения спустя 1 час. Окрашенные растворы характеризуются максимумом светопоглощения при 665 мк; закон Бера выполняется. Для получения максимальной синей окраски необходим большой избыток гипохлорита натрия по отношению к родию. Состав окрашенного соединения неизвестен. Методика допускает присутствие в значительных количествах платины и палладия. Последний образует с гипохлоритом окраску, которая мало влияет на величину светопоглощения при 665 мк. На определение родия при помощи этого реагента влияют некоторые примеси. Неблагородные металлы, например медь и кобальт, мешают, если их содержание примерно равно содержанию родия. Серьезное мешающее действие оказывает иридий.

Определение при помощи метависмутата натрия

Александров [645] предложил метод, основанный на окислении сульфата родия в кислой среде метависмутатом натрия с образованием сине-фиолетовой окраски, приписываемой соединению родия(V). Максимум светопоглощения лежит между 550 и 570 мк (желто-зеленый светофильтр). Метод нечувствителен и применим для определения 20—60 мкг/мл родия. Сопутствующие неблагородные металлы не мешают определению родия; платина, палладий и иридий мешают незначительно. Автор [645] разработал методику определения родия в сплавах с платиной. Определению предшествует выпаривание растворов с серной кислотой до начала выделения ее паров.

Определение при помощи EDTA

Для спектрофотометрического определения 24—160 мкг/мл родия можно применять EDTA [646]. Образующиеся при pH 3,27—5,70 желтые растворы характеризуются максимумом светопоглощения при 350 мк. Окрашенные растворы получают при прибавлении к хлориду родия 2—3-кратного избытка реагента и нагревании в течение 3 час. Метод был использован при оценке полноты разделения родия и иридия. Платиновые металлы мешают определению родия.

ИРИДИЙ

Содержание иридия, родия, осмия и рутения в большинстве природных материалов незначительно. Поскольку общее содержание платиновых металлов в самых богатых в мире рудах составляет лишь несколько граммов на тонну, очевидно, чувствительные спектрофотометрические методы весьма удобны для прямого открытия или определения этих металлов. Как и следовало ожидать, спектрофотометрическому определению иридия мешают другие благородные металлы, а также железо, медь, никель и часто хром. По аналитическим свойствам наиболее близким к иридию платиновым металлом является родий.

Поскольку определению обычно предшествует разделение металлов, спектрофотометрические методы определения иридия должны учитывать не только влияние сопутствующих металлов, но также и присутствие серной кислоты и сульфатов, которые иногда используют при селективном осаждении родия. Следует еще раз подчеркнуть, что влияние серной кислоты нужно изучать на растворах, выпаренных до ее паров, так как такую обработку обычно применяют для полного растворения родия.

Таблица 18

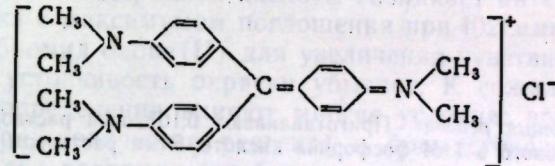
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ

Реагент	Литера-тура	Область определяемых концентраций, мкг/мл	Длина волны, мкм	рН раствора или среды		Мешают	Применяют
				появление окраски	определение		
*Лейкоформа кри- сталлического фио- летового	647	0,5—4	590	3,5—4,7	3,5—4,7	Au, Rh	Pt, Pd, Ni, Co
*Бромид олова(II)	124, 648	0,5—5 1,5—10	402 530	Водный раствор кислоты 7,2—7,3	H ₂ O — этанол	Pt, Rh, Pd	
<i>n</i> -Нитрозодиметил- анилини	652	2—20	530	4,3	Ацетон — HCl — H ₂ O	Платиновые и неблагород- ные металлы	
o-Днанизидин	653					Платиновые и неблагород- ные металлы	
EDTA	654	5—60	313	11,4—11,6	Щелочная раствор	Pd (25 мкг/мл)	
*Церий(IV)	629	2,5—25	510	Водный раствор кислоты			
Бромид тетрафе- нилфосфония	131	2,4—60 (кувета длиной 2 см)	500, 450	Водный рас- твор кислоты	Хлороформ	Pd (25 мкг/мл)	
Смесь хлорной и фосфорной кислот	629, 649—651	6—100	564	Водный раствор кислоты			
							Платиновые и неблагород- ные металлы

До настоящего времени опубликовано восемь спектрофотометрических методов определения иридия. Область их применения приблизительно 0,5—100 мкг/мл (табл. 18). Эти методы требуют строгого соблюдения состава растворов, в которых образуются окрашенные соединения.

Состав соединений в окрашенных растворах часто сложен. Трудности, возникающие в результате образования в растворе нескольких соединений иридия, еще усугубляются вследствие влияния на результаты определения времени выдерживания, температуры, ионной силы, pH растворов и характера кислоты. Влияние всех этих факторов или некоторых из них характерно для всех известных спектрофотометрических методов.

Определение при помощи лейкоформы кристаллического фиолетового



Один из самых чувствительных реагентов на иридий — лейкоформа кристаллического фиолетового. Этот реагент был использован Эрсом и Боллетером [647] для определения 0,5—4 мкг/мл иридия. Перед определением раствор иридия обрабатывают хлорной, азотной и фосфорной кислотами и выпаривают для разрушения хлорной кислоты. После охлаждения раствор разбавляют и снова кипятят для получения максимальной и воспроизводимой величины светопоглощения желтого продукта окисления кристаллического фиолетового. Реакцию окисления проводят в ацетатном буферном растворе, а реагент растворяют в 1 M фосфорной кислоте. Светопоглощение измеряют в кювете длиной 1 см при 590 мкм. Чувствительность реакции 0,004 мкг · см⁻². Оптимальный pH растворов 3,5—4,7; при более высоком pH происходит осаждение основания красителя. Важно отметить, что при реакции с этим реагентом существенным фактором является состав растворенной соли иридия. Так, в растворах иридия, постоявших некоторое время, зеленая окраска менее интенсивна, чем в свежеприготовленных. При использовании вместо фосфорной кислоты серной точность определения убывает.

При определении иридия этим методом влияние платиновых и неблагородных металлов оказывается сравнительно мало. Содержание платиновых металлов может быть больше содержания

иридия в 5—50 раз. Из сопутствующих металлов палладий и никель меньше мешают определению, а родий больше. Нужно помнить, что родий чаще всего сопутствует иридию и во всех природных материалах содержание иридия очень мало. Железо (III) осаждается при кислотности, требуемой для проведения реакции, и его следует отфильтровать до выпаривания растворов с кислотами. Золото мешает определению иридия; его отделяют приведенным ниже способом.

Выполнение анализа требует некоторого навыка. Выпаривание до появления паров для удаления хлорной кислоты — приятная процедура, и поэтому, если нет соответствующего вытяжного шкафа, метод нельзя рекомендовать.

Методика 162 [647]

Реагенты

Окрашивающий реагент. Приготавливают 0,10%-ный раствор кристаллического фиолетового в 1 M фосфорной кислоте. Этим раствором можно пользоваться в течение недели.

Буферный раствор. Смешивают 400 мл ледяной уксусной кислоты с 300 мл 6 M едкого натра и получают pH 3,9.

Ход анализа. В колбу Эрленмейера к аликовтной части раствора иридия прибавляют 10 мл 70—72%-ной хлорной кислоты, 10 мл концентрированной азотной кислоты и 85%-ную фосфорную кислоту в таком количестве, чтобы конечный раствор был 1 M по фосфорной кислоте. Полученную смесь нагревают до паров хлорной кислоты в металлическом вытяжном шкафу. Появлению паров предшествует изменение окраски сперва от янтарной до красной и затем до желтой. Продолжают нагревание до полного удаления хлорной кислоты, что обнаруживают по прекращению бурного кипения. Затем раствор охлаждают, разбавляют и снова сильно кипятят в течение 30 мин (кипячение способствует увеличению светопоглощения). Разбавляют раствор до нужного объема.

Аликовтную часть полученного раствора помещают в мерную колбу на 25 мл, прибавляют 1 мл 0,10%-ного раствора кристаллического фиолетового, 10 мл ацетатного буферного раствора и доводят объем до метки. Измеряют светопоглощение при 590 мкм по сравнению с раствором реагента. Окраска растворов устойчива не менее 12 час.

Отделение золота. Реагент. Раствор гидрохинона. Растворяют 3 г гидрохинона в 100 мл воды и раствор фильтруют.

Ход анализа. Прибавляют к раствору иридия соляную кислоту до получения 1 M концентрации по кислоте, добавляют избыток раствора гидрохинона и несколько минут нагревают. Затем смесь охлаждают, добавляют несколько миллилитров ртути, встряхивают несколько минут, после чего отфильтровывают осадок и хорошо промывают его водой. К фильтрату добавляют 25 мл 6 M азотной кислоты и кипятят до тех пор, пока общий объем раствора не достигнет приблизительно 25 мл. После этого обрабатывают раствор смесью кислот, как описано выше в методике 162.

Определение при помощи бромида олова(II)

Берман и Мак-Брайд [648] использовали бромид олова(II) для определения таких же концентраций иридия, как в методе с кристаллическим фиолетовым. На определение иридия с помощью бромида олова(II) влияет много факторов; влияние некоторых из них легко может быть устранено. Тем не менее обычно перед определением иридия требуется полное отделение его от других металлов. Достоинством метода является допустимость присутствия серной кислоты, которая вводится во многие схемы анализа и которую нельзя заменить другой, поскольку это единственная кислота, растворяющая родий. Бромид олова(II) можно использовать в сернистых растворах, поэтому метод удобен при анализе сложных материалов. При нагревании смеси растворов хлорида олова(II) и солей иридия в растворе бромистоводородной кислоты возникает интенсивная желтая окраска с максимумом поглощения при 402 мкм. Можно применять и бромид олова(II) для увеличения чувствительности, но при этом устойчивость окраски убывает. К сожалению, на результаты определения влияют многие условия: время реакции, температура, количества реагента и бромистоводородной кислоты. Однако реакция идет быстро, для определения требуется мало времени, и поэтому метод может быть включен во многие аналитические схемы после отделения иридия от других элементов. Особенно интересным оказалось применение этого метода для определения иридия после осаждения родия сурьмой [124] (методика 11).

Методика 163 [648]

Реагент. Раствор хлорида олова(II). Растворяют 25 г дигидрата хлорида олова(II) в 75 мл концентрированной (примерно 40%-ной) бромистоводородной кислоты.

Бромистоводородная кислота. Кислоту перегоняют для очистки от брома.

Ход анализа. Раствор иридия помещают в пробирку емкостью 20 мл и приливают 5 мл воды. Добавляют 5 мл концентрированной бромистоводородной кислоты и помещают пробирку в кипящую водяную баню. Через 10 мин приливают 5 мл раствора хлорида олова(II). Ровно через 2 мин после этого пробирку вынимают из бани и сразу же охлаждают ее содержимое холодной проточной водой. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки водой. Измеряют оптическую плотность при 402 мкм, применяя в качестве раствора сравнения чистый раствор реагента.

Определение при помощи смеси кислот

Наиболее селективный спектрофотометрический метод определения иридия предложен Эрсом и Квиком [649]. Этот метод основан на получении красно-фиолетовой окраски при обработке растворов иридия хлорной, фосфорной и азотной кислотами.

Красную окраску, возникающую при действии смеси серной и азотной кислот, наиболее часто применяют для качественного открытия иридия. Автор много лет назад использовал модифицированный метод трех кислот для обнаружения до 20 мкг/мл иридия.

Состав образующегося в растворе красно-фиолетового соединения неизвестен, хотя в этом направлении были достигнуты некоторые успехи. Эрс и Квик [649] полагали, что в красно-фиолетовых растворах иридий находится в степени окисления +4. Возникновение окраски, по их мнению, объясняется не окислением, а другими факторами. Пшеницын с сотр. [650] установил, что характер реакции существенно зависит от концентрации серной и фосфорной кислот. В концентрированных растворах кислот независимо от окислителя образуются синие растворы с максимумом светопоглощения при 570 мк. Найдено, что продукты окисления всегда содержат идентичные хромофорные группы, а иридий(IV) входит в состав комплексного аниона, в котором лигандами являются кислотные остатки*. В более разбавленных растворах, а также в хлорнокислом растворе возникает красная окраска с максимумом светопоглощения при 500 мк. Авторы [650] считают, что в этом случае иридий находится в растворе в виде положительно заряженного аквокомплекса**. Степень окисления иридия в красных и синих растворах равна четырем.

В более поздней работе Пшеницын с сотр. [651] установил, что при продолжительном нагревании и при добавлении сильных кислот*** в разбавленных кислых растворах образуются промежуточные соединения иридия(IV) с хлорной кислотой или продукты их разложения. В красно-фиолетовых растворах, как указывали Эрс и Квик [649] (методика 164), светопоглощение измеряют при 564 мк. Закон Бера выполняется для концентраций иридия 8—80 мкг/мл.

* Сине-фиолетовые соединения были выделены в твердую fazу. Изучение их состава и свойств показало, что в сернокислых растворах образуются сине-фиолетовые комплексные трисульфаты иридия(IV) состава $[Ir_3(SO_4)_6(OH)_2]^{18-}$. (Гинзбург С. И., Юзько М. И., ЖНХ, 8, 839 (1963). В фосфорнокислых растворах образуются аналогичные трифосфаты — Прим. ред.

** В красных хлорнокислых растворах присутствуют не аквокатионы иридия(IV), а полимерные аквогидроксо-ионы типа $[Ir_n(H_2O)_m(OH)_{6n-m}]^{19+}$. — Прим. ред.

*** В цитируемой работе обнаружено каталитическое разложение хлорной кислоты в присутствии иридия в качестве катализатора и указано, что проявляются при титровании хлорнокислых растворов восстановителями. — Прим. ред.

К достоинствам метода относится незначительное влияние примесей. В ходе получения окрашенного раствора осмий и рутений улетают. Железо, кобальт, никель и платина при содержаниях ниже 200 мкг/мл не мешают определению. Родий и палладий в ходе анализа выпадают в осадок, но затем переходят в раствор. Если содержание палладия составляет 80% содержания иридия, он не мешает определению. Автор книги проверил этот метод и счел его очень неточным.

Было найдено, что пробы, содержащие сёрную кислоту, нельзя сравнивать со стандартными растворами, не содержащими этой кислоты. Поэтому в стандартные растворы следует добавлять соответствующее количество сёрной кислоты. Мейнс и Мак-Брайд [629] отметили, что контролировать равновесие при образовании окрашенных соединений трудно. Они установили, что красная окраска развивается при нагревании до 150° в течение 10—30 мин; ее интенсивность немного зависит от продолжительности нагревания. Время нагревания до появления красной окраски неопределенно. Чем короче период нагревания, тем обычно больше светопоглощение.

Окисление церием(IV)

Мейнс и Мак-Брайд [629] предложили метод, подобный методу трех кислот, но более точный. Он основан на окислении сульфата иридия церием(IV) с образованием красного соединения неизвестного состава*. Светопоглощение измеряют при 510 мк. Авторы использовали две методики. По одной из них выпаренный с серной кислотой раствор после охлаждения обрабатывают водой и сульфатом церия(IV), а затем нагревают при 70° не менее 12 час. По другой методике растворы нагревают при 92° в течение 6 час. Такой метод окисления нельзя считать вполне удовлетворительным. Хотя опытный химик, пользуясь этим методом, может получить хорошие результаты, однако трудность воспроизведения всех факторов, влияющих на развитие окраски, может привести к разбросу данных. Оптимальная область определяемых концентраций иридия 2,5—25 мкг/мл. Сравнительно небольшое влияние примесей — достоинство этого метода. Однако на результаты анализа сильно влияет азотная кислота. Поскольку азотную кислоту очень часто используют в ходе анализа до определения иридия, а следы ее не всегда

* В работе [650] было показано, что при окислении иридия в разбавленных сернокислых растворах различными окислителями, в том числе и сульфатом церия(IV), образуются соединения $Ir^{(IV)}$, обладающие одинаковыми спектрами поглощения, соответствующими спектру соединения типа $[Ir(H_2O)_m(OH)_{6n-m}]^{19+}$. — Прим. ред.

можно удалить при выпаривании растворов с серной кислотой, недостаток точности метода можно частично объяснить присутствием следов этой кислоты. По сравнению с методом Эрса и Квика [649] в методе с использованием церия(IV) платиновые металлы мешают сильнее. Родий вплоть до 10 мг не мешает. Красный осадок, образующийся при выпаривании растворов, содержащих родий, до паров серной кислоты, иногда не растворяется. Чтобы избежать его образования, перед выпариванием добавляют 1 г сульфата натрия. Допустимо присутствие до 40 мкг/мл платины и немного меньшего количества палладия.

Мейнс и Мак-Брайд [629] предложили также метод последовательного определения иридия и родия из одного раствора. Этот метод имеет ограниченное применение, так как осадки, содержащие родий, растворяются с трудом. При использовании этих окислительных процессов нужно лучше представлять себе состав и свойства находящихся в растворе соединений. До тех пор, пока не будет получено достаточно сведений об этих соединениях; удовлетворительных результатов от методов, основанных на окислении, ожидать нельзя. Однако, поскольку лучших методик пока нет, применяют методики Эрса и Квика (методика 164) и Мейнса и Мак-Брайда (методика 164).

Методика 164 [649]. Окисление хлорной кислотой

Реагенты

Хлорная кислота, х. ч., 70–72%-ный раствор.

Ортофосфорная кислота (фармакопея США) 85%-ный раствор.

Азотная кислота, х. ч.

Смесь кислот. 50 ч. (по объему) хлорной кислоты, 50 ч. фосфорной кислоты и 5 ч. концентрированной азотной кислоты.

Ход анализа. К аликвотной части раствора, содержащей 6–100 мкг/мл иридия, добавляют 10 мл смеси кислот (изменение доли азотной кислоты не играет роли). Нагревают раствор при 110° в течение 1 час для удаления летучих соединений. Затем повышают температуру до 150°. При этом цвет раствора приблизительно за 20 мин переходит от янтарного в темно-красный. После появления красной окраски нагревают при 150° еще 7 мин. Затем раствор охлаждают, разбавляют 1%-ной азотной кислотой до 50,0 мл и измеряют светопоглощение при 564 мкм, сравнивая его со светопоглощением раствора холостой пробы.

Этим методом можно определить одновременно иридий и палладий. Светопоглощение иридия измеряют при 564 мкм, палладия при 415 мкм и вычисляют содержание обоих элементов при помощи соответствующих уравнений.

Методика 165 [629]. Окисление сульфатом церия(IV). 1-й способ

Раствор, содержащий не более 5 мг иридия, разбавляют до 10–20 мл, добавляют 6 мл концентрированной серной кислоты и нагревают до ее паров. После того как раствор обесцветится, продолжают нагревание еще 15–20 мин. Затем охлаждают, осторожно добавляют 35 мл воды и при перемешивании 1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV). Вынимают стеклянную палочку и обмывают стенки стакана 5 мл воды. После этого стакан накры-

вают стеклом и нагревают при 70±2° не менее 12 час. Объем полученного раствора после охлаждения доводят водой до 50 мл и измеряют светопоглощение при 510 мкм, сравнивая с водой.

Методика 166 [629]. Окисление сульфатом церия(IV). 2-й способ

К 10–20 мл раствора, содержащего до 3,75 мг иридия, приливают 4 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до ее паров. После обесцвечивания раствора продолжают нагревание еще 5–10 мин. Смесь охлаждают, осторожно добавляют 35 мл воды и нагревают до 90–92° в течение 5–10 мин. Вливают 1 мл 0,1 н. раствора сульфата церия(IV), перемешивают раствор, обмывают палочку водой и нагревают раствор в течение 6 час при 90–92°. Затем доводят раствор до 50 мл и измеряют светопоглощение при 510 мкм, сравнивая с чистой водой.

Другие методы определения

Определение при помощи *n*-нитрозодиметиланилина

Уэстленд и Бимиш [652] применяли для определения 1,5–10 мкг/мл иридия *n*-нитрозодиметиланилин, образующий с иридием вишнево-красный комплекс неизвестного состава. Метод не избирателен; определению мешают нелетучие кислоты. Чтобы избежать влияния примесей, авторы [652] рекомендовали новый метод отделения иридия, основанный на его гидролитическом осаждении в присутствии в качестве соосадителя гидроокиси никеля. После растворения выделившегося осадка никель отделяют от иридия пропусканием раствора через колонку с катионитом дауэкс-50. На результаты определения по этому методу влияют такие факторы, как температура, кислотность, время нагревания и ионная сила. Измерения необходимо проводить сразу при появлении окрашенного соединения. Светопоглощение измеряют при 530 мкм в водно-этанольных растворах с pH 7,2–7,3, которые предварительно нагревают на водяной бане (при 70°) в течение 40 мин. Эту методику можно рекомендовать лишь при условии соблюдения ряда предосторожностей. Одновременно с образованием растворимого окрашенного соединения частично происходит гидролиз иридия, и хотя обычно выделившуюся гидроокись снова растворяют, часть иридия всегда может не раствориться.

Как уже говорилось, главные трудности колориметрических методов определения платиновых металлов заключаются в необходимости количественного получения в растворе окрашенного комплекса нужного состава. Изменение состава комплексов заметнее всего в растворах иридия. А из всех колориметрических методов определения иридия больше всех подвержен влиянию различных факторов метод с использованием *n*-нитрозодиметиланилина.

Хотя автор книги считает, что из всех опубликованных методов этот метод меньше всего заслуживает рекомендаций, тем не менее он с успехом его применяет, подбрав условия для получения воспроизводимых результатов.

Определение при помощи о-дианизидина

Берман, Бимиш и Мак-Брайд [653] предложили для определения 2—20 мкг/мл иридия спектрофотометрический метод, имеющий некоторое преимущество по сравнению с методом, использующим *n*-нитрозодиметиланилин. Растворы хлорида иридия с pH 4,3 после обработки *o*-дианизидином окрашиваются в оранжевый цвет, который при добавлении концентрированной соляной кислоты переходит в пурпурную устойчивую окраску. Светопоглощение измеряют при 530 мк. Сернокислые растворы использовать нельзя; определению мешают некоторые из сопутствующих металлов и окислители. На величину светопоглощения влияют изменения количества реагента и кислотность растворов, в которых возникает окраска. Достоинства метода — его простота и быстрота выполнения определения.

Определение при помощи EDTA

Мак-Невин и Криге [654] прибавляли к растворам, содержащим 5—60 мкг/мл иридия(IV), динатриевую соль EDTA при pH 11,4—11,6, нагревали до 80—90° и измеряли светопоглощение полученных растворов при 313 мк*. Светопоглощение комплекса, состав которого неизвестен, устойчиво при комнатной температуре в течение 12 час. Применение щелочных растворов нежелательно, особенно при определении иридия в растворах, содержащих следы неблагородных металлов. Присутствие сульфатов допустимо. Преимущество этого метода заключается в быстроте, легкости выполнения и широком интервале определяемых концентраций. Однако необходимость измерения светопоглощения в ультрафиолетовой области создает некоторые ограничения.

Определение при помощи бромида тетрафенилfosфония (см. методику 15)

Неб [131] разработал многообещающий спектрофотометрический метод определения иридия, который допускает значительное преобладание родия и применяется для определения

* Согласно исследованию ван Луна и Пэйджа [Van Loon C., Rode J., Canad. J. Chem., 44, 515 (1966)], полоса поглощения при 313 мк характеризует также гидрокомплекс иридия(IV) состава $[Ir(OH)_6]^{2+}$. — Прил. перевод.

2,4—60 мкг/мл иридия в кювете длиной 2 см и 1,5—15 мкг/мл иридия в кювете длиной 5 см; желтое комплексное соединение, образующееся при реакции между иридием(IV) и бромидом тетрафенилфосфония экстрагируется хлороформом. Фильтруют раствор и измеряют светопоглощение при 500 мк на спектрофотометре или на фотометре с соответствующими светофильтрами. Максимум поглощения лежит при 450 мк. Как и следовало ожидать, метод требует тщательного соблюдения указанной кислотности и солевого состава раствора. Избыток реагента и объем водного раствора строго не лимитированы. Нитраты, сульфиты и перхлораты мешают определению. Относительно влияния неблагородных металлов сведений нет. Метод заслуживает дальнейшего развития и усовершенствования.

ПАЛЛАДИЙ

Палладий — один из главных компонентов природных и промышленных платинусодержащих продуктов. Отделение его от других металлов осуществляется легче, чем от остальных платиновых металлов. Как большие, так и малые количества палладия легко и с достаточной точностью определяются классическими методами. Поэтому в обычной аналитической практике для его определения сравнительно редко применяют спектрофотометрические методы, тем более что при анализе многих производственных материалов навеска образца обычно достаточно велика для применения классических гравиметрических методов. Однако при анализе руд количество платиновых металлов после их концентрирования редко превышает один миллиграмм и поэтому возникает необходимость в чувствительных методах их определения. Кроме того, часто, особенно при проведении аналитических исследований, химик-аналитик должен определять микрограммовые количества палладия. Спектрофотометрический метод, как и спектральный, можно легко приспособить для массовых анализов платиновых металлов, и поэтому в случаях, когда не требуется особой точности, этот метод позволяет быстро определять палладий.

В отличие от реагентов, используемых для определения пяти других платиновых металлов и золота, колориметрические реагенты для палладия многочисленны и относятся к различным типам соединений. Предложено около пятидесяти реагентов, причем лишь в некоторых статьях не даны подробные методики. Большая часть методов для интервала концентраций палладия от 0,05 до 250 мкг/мл достаточно полно разработана. Однако в тех случаях, когда нет специальных указаний

Таблица 19

СПЕКТРОФОТОМЕTRИЧеские МЕтоды ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИя

Реагент	Литера- тура	Область определения концен- траций, мкг/мл	Длина волны, мкм	Среда или pH		Примеч.	
				появление окраски	определение		
*n-Нитрозодифенил-амин	108, 152, 163, 655—657	0,05—0,3 ^a	510—525	2,1±0,2	Буферный раствор H ₂ O	Au ^ж , Ag, Pt(II)	Платиновые и неблагородные металлы, окис- слители, CN ⁻ , I ⁻
*n-Нитрозодиметил-анилин	108, 152	0,25—1,0	525, 505	2,2±0,2	Буферный раствор H ₂ O	To же	To же
*3-Окси-1-(n-сульфо-фенил)-3-фенилтра-зин	658	0,2—6	420 или 430	2,5—4,4 для H ₂ SO ₄ или HCl; 1,7—4,4 для HNO ₃	Fe(III), Au, неблагородные и платиновые металлы, Pb, Ag	Малые коли- чества Ir, Rh	
*8-Меркаптохинолин (тиооксии)	164	0,2—10	272, 285, 485	4—6 л M HCl	Четыреххло- ристый углерод	Cu, Pt ^b , Hg, Ag, Os, Au, Ru, Rh, Fe(III), Mo, окисли- тели	
Роданий	165	0,2—9	436	< 5	Бутиловый или изоамиловый спирт	Fe(II), Pt, Co	
3-Фенил-3Н-5-меркап-то-1,3,4-тиодизол-2-он-2 (висмутиол II)	682	0,4—8	410—430	3—10	H ₂ O — ацетон	Pt, Au, Cu, Fe, Ag	
2-Меркаптобензооти-азол II 2-Меркаптобензи-мидазол	377, 680	0,4—6	380	3,0—6,5 1,0—2,6	H ₂ O — этило- вый спирт	Au, Pt, Ag, Fe _e	Малые коли- чества Co, Ni, Cu, Fe(II)
Хиноксалин-2,3-ди-тиол 5-(n-Диметиламино-бензилиден)роданин	679 683, 684	0,4—3 0,4—2,5	548 530, 515	0,04 M HCl	H ₂ O	Pt, Co, Ni, Fe	
2-Меркапто-4,5-диме-тилатиазол Тиосалициловая кис- лота	141, 678	0,5—8	430	~0,2 M HCl 2—4	Пропионовая кислота, муравьиная кислота Этиловый спирт	Pt, Rh, Cr	Платиновые и неблагород- ные металлы
*Фосфат олова(II)	685	0,5—2,6	487	1,5—2,1 M	Кислая	Pt	To же
*Хлорид олова(II)	661	0,5—2,5	487	~1 M HCl, 1 M HClO ₄	Кислая	Pt, Rh, Cr, Fe	Au, Cu, Fe, Co, Ni
1-Нитроzo-2-нафтоль	659—661 664	8—32	635	Нейтральная или слабо- кислая	Хлороформ	No ₃ ⁻ , Cu, Fe, SO ₄ ²⁻ , Co, Ni	
Диэтилдигитофосфат	381	0,6—4 6—40 ^a	420 340	295 340	Четыреххло- ристый углерод	Co, Ni, Cu, Cr, Fe	Платиновые металлы
2-Нитроzo-1,4-нафтоМ-сульфокислота	666	0,6—18,7 ^a	525	Уксусная кислота	7 и. уксусная кислота	Pb	
*2-Нитроzo-1-нафтоль	162, 662—666	1—5	370, 308, 375, 385	1,5—3,5	Толуол	Платиновые и неблагородные металлы	
*2-Нитроzo-1-нафтоль (Pd в Уране)	665		370	1,0—2,0	Толуол	Платиновые металлы	EDTA, U, Ru, Zr, Rh
Тиомочевина 2-5-Димеркапто-1,3,4-тиодизол (висму- тиол I)	687 682	0,8—24 0,8—8,0	360—380 400—410	Кислая 6—10	H ₂ O	Cu ⁶ , Ag ⁶ , Pt, Au, Cr, Fe ₄	

Продолжение

Reagent	Литера-тура	Область определения концентраций, мкг/мл	Длина волны, мкм	Среда или pH		Мешают	Примеси
				появление окраски	определение		
o-Нитрозо- <i>o</i> -метоксифенол	690	0,8—2	420	Кислая	Хлороформ		
Бромид олова(II) [см. хлорид и фосфат олова(II)]	160	1—10 ^a	440—460	3 М HBr	Изоамиловый спирт или H ₂ O		
1-Фенилтиосемикарбазид	688	1—30	372	3 М уксусная кислота	H ₂ O	Cu, Ag, Hg, Fe, Au, Pt, Ru, Pd, Pt, Ir, Au	Pt, Rh, Os, Au
α-Фурилдиоксим	672	1—5	420, 380	0,1—1,4 М HCl	H ₂ O, хлороформ 2,6		
1-Нитрозо-2,3,6-нафтольсульфонат натрия	667	1,28—4,27	500—510	0,2 М уксусная кислота			
*N, N'-Бис-(3-Диметиламинопропил)дигидрооксамид	669	1,6—5,7	427	> 3,4 М HCl	H ₂ O	Cu, Fe, Ru, Os	Pt, Rh, Ir, Au, Ni, NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻
*Фенил- <i>o</i> -пиридиликтоксим	670	1,5—8, 2—10	340, 410	8,5—10	Хлороформ	Ац, неблагородные металлы ^b	Платиновые металлы, Fe, Pb
*Тиомалеиновая кислота	641	2—7	350	1,1—2,6	H ₂ O	Благородные металлы Fe(III), Cu	Ni, Co, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻
Хинолин-2-альдоксим Диоксим 4-метил-1,2-циклогександиона	673 675	1,5—70 ^a 2,5—250	280	5 2	Хлороформ Хлороформ	Cu, Pt ^c Cu, Fe, Co ^c Ru	Pb
β-Фурфуральдоксим	671, 677	2,4—6	520	Уксусная кислота и <i>n</i> -броманилин	H ₂ O	Au	
1,2-Бис-(1-Окссимино-2-имино-4-метокси-1,2-бензохиноло)этан	674	4—100	402	1—3,5	Четыреххлористый углерод		Платиновые и неблагородные металлы ^b
Молибденовая синь (катализит.)	693	4—11					Co
EDTA	691	5—200 ^a	337, 377	7±1; 1,8±0,2	Водный раствор		
1-(2-Пиридиназо)-2-нафтол (ПАН)	668	6—14	620, 675	2,5	Хлороформ	Ag, Fe, Cu, Ni, Co	Ir, Rh, Os, Pt
Бромид	157	37—360	505	0,1—8 М HClO ₄	H ₂ O		Ni, Cu
Метилтиоксим, салицилальдоксим	159	3 ^d	427	7	Хлороформ, бензойный спирт		Pt, Co, Ni
2-Меркаптохинолин (тиокарбостирил)	681	0,05 ^e	450	1,4—2,8	H ₂ O	Cu, Ni, Pt, Ag, Au	
N, N'-Бис-(Аллилтиокарбамоил)тиразин (дальзин)	686		365	1,2—1,3	Хлороформ		
Дитиоксамид (рубеановая кислота)	500, 689			< 7	Изоамиловый спирт	Fe ^f , Co, Ni	

^a Область подчинена закону Бера.

^b Связывается EDTA.

^c Маскируется тиоанионом.

^d Восстанавливается гидроксидалюминием.

^e Маскируется Na₂HPO₄.

^f Экстрагируется этилацетатом или диэтиловым эфиром.
^g Чувствительность, мкг/см² —2.

относительно влияния примесей, сделать выбор между этими методами затруднительно.

В некоторых методах недостаточное отделение палладия от других платиновых металлов дополняют экстракцией. Очень часто отделяемые таким образом металлы содержатся в растворе в очень малых количествах, а отсутствие помех со стороны таких металлов, как осмий и рутений, не особенно важно. Некоторые из предложенных методов можно применять к растворам, выпаренным с серной и хлорной кислотами до паров. Эти методики можно использовать для анализа соответствующих растворов.

Помещенные ниже и подробно описанные методы выбраны в большинстве случаев с таким расчетом, чтобы охватить широкую область концентраций палладия. Кроме того, выбранные методы применимы к анализу растворов, полученных в результате операций, подобных переводу платиновых металлов в растворимое состояние.

В табл. 19 приведены реагенты для определения палладия, область и условия их применения и прочие данные. Некоторые из методов, для которых не было опубликовано подробной методики, в таблицу не вошли.

Нитрозоамины

Оверхользер и Йо [655] установили, что органические соединения, содержащие *n*-нитрозофениламинную группировку, дают с палладием цветную реакцию, которую можно использовать для его спектрофотометрического определения. Из многих возможных реагентов авторы [655] рекомендовали *n*-нитрозодифениламин и *n*-нитрозодиметил- или диэтиланилин. Дифенильное производное — наиболее чувствительный реагент, однако его диметильный аналог обладает некоторыми преимуществами, в частности способностью образующегося комплекса растворяться в избытке реагента и в органических растворителях. Реагент легко использовать для спектрофотометрического определения.

Недостаток *n*-нитрозодифениламина заключается в склонности к образованию коллоидного раствора окрашенного соединения. Хотя комплекс палладия с этим реагентом обладает наиболее интенсивной окраской при pH 3,0, при этой кислотности его нельзя применять, так как растворы мутнеют. Реагент позволяет определять палладий с очень высокой чувствительностью, и поэтому его применяют, несмотря на незначительную устойчивость окраски образующегося комплекса, медленность реакции и зависимость от температуры. Что касается влияния

сопутствующих металлов на определение палладия, то дифенильное и диметильное производные мало отличаются друг от друга.

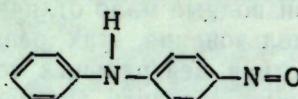
Эффективность использования этих реагентов уменьшается из-за мешающего действия нейтральных солей, окислителей и золота. Последнее можно отделить экстракцией этилацетатом или диэтиловым эфиром. Серебро и большие количества платины также мешают и должны быть отделены. Влияние платины и родия изучил Райан [656], который определял при помощи этих реагентов палладий, платину и родий при большом избытке одного металла по сравнению с другими и в присутствии больших количеств других металлов. Реакция с палладием специфична благодаря разной скорости взаимодействия реагента с этими тремя металлами. Нейтральные растворы родия при нагревании реагируют с *n*-нитрозодифениламином, образуя оранжево-красную окраску. Платина(IV) и другие платиновые металлы, взятые в больших количествах, мешают определению палладия, так как образуют окрашенные соли. Платина(II) подобно палладию дает с реагентом цветную реакцию.

Большие количества сопутствующих неблагородных металлов, а также окислители, вызывающие изменение окраски раствора, мешают определению. Цианиды и иодиды затрудняют образование окрашенного соединения. Другие примеси реакции палладия с *n*-нитрозодифениламином не мешают.

Для колориметрии используется комплексное соединение состава $[Pd(C_6H_5NH_2C_6H_4NO)_2Cl_2]$, которое в разбавленной соляной кислоте дает раствор красного цвета. Реагент применим только в буферных растворах (ацетат натрия — соляная кислота), причем допустимы лишь небольшие отклонения от оптимального значения pH, равного 2,1. Закон Бера выполняется в области 0,05—0,3 мкг/мл, и этот интервал концентраций считают оптимальным.

Окраску можно измерять на фотоэлектроколориметре, но при этом нельзя пользоваться колориметром Дибоска. Йо и Оверхользер [152] разработали удобную методику определения палладия с *n*-нитрозодифениламином в присутствии серебра в растворах, содержащих нитраты. Эта методика, приведенная ниже, может найти применение при анализе серебряных корольков [152]. Дифенильное производное применялось для определения палладия после экстракции его бутанолом. Пржевальский и сотр. [657] определяли 0,5—5 мкг палладия в 10 мл водно-этанольного раствора с pH 1,8 после нагревания его до 55—60°. Образующееся окрашенное соединение трижды экстрагировали бутанолом, после чего измеряли светопоглощение экстракта при 510—530 мк. В этанольных растворах устойчивость окраски увеличивается.

Определение при помощи *n*-нитрозодифениламина



Область концентраций, определяемых при помощи этого реагента, 0,05—0,3 мкг/мл. Оптимальное значение pH 2,1, причем

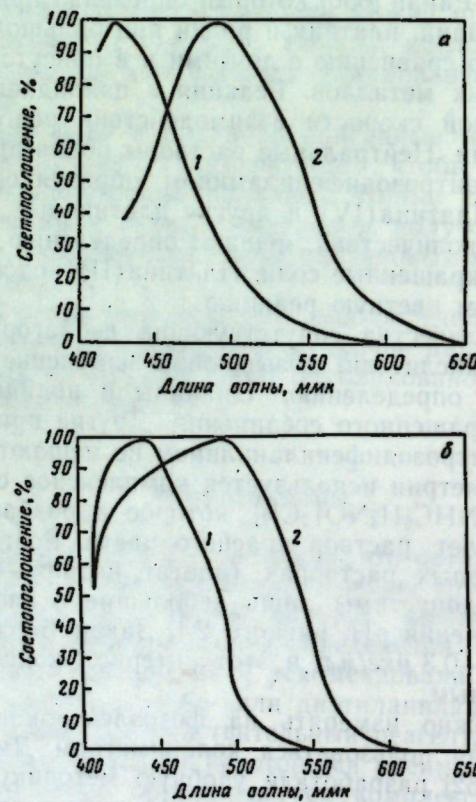


Рис. 2. Кривые светопоглощения.

a — *n*-нитрозодифениламин и его комплекс с PdCl_2 ; *б* — *n*-нитрозодиметиланилин и его комплекс с PdCl_2 [108].
1 — реагент; 2 — комплексное соединение реагента и PdCl_2 .

допустимы лишь небольшие отклонения от этого значения. Как и в случае диметильного аналога, окраска зависит от присутствия солей. Интенсивность окраски уменьшается даже в 10⁻⁴ M растворе хлорида натрия, а в 1 M растворе хлорида натрия окраска может совсем не развиться. В методике рекомендуют 0,03 M концентрацию солей. Кислотность растворов оказывает

влияние на интенсивность окраски реагента и комплексного соединения палладия с реагентом. Рекомендованное значение pH способствует развитию окраски. В растворах, содержащих около 20 мкг палладия, помутнение появляется при pH выше 2,1. Поскольку это значение pH не самое оптимальное для получения интенсивной окраски, можно добиться увеличения чувствительности реакции, не вызывая появления помутнения. Из растворов, полученных по приведенной ниже методике и постоявших несколько часов, выпадают осадки, но до этого времени растворы прозрачны и окраска их устойчива. На рис. 2 изображены кривые светопоглощения реагента и комплекса палладия(II) с реагентом.

Методика 167 [108]

Реагенты

Раствор *n*-нитрозодифениламина. Растворяют 50 мг *n*-нитрозодифениламина в 500 мл 95%-ного этанола, разбавляют, фильтруют и доводят до 1 л водой.

Буферный раствор. Смешивают 240 мл 1 M соляной кислоты с 200 мл 1 M ацетата натрия и доводят объем смеси водой до 1 л.

Стандартный раствор палладия. Содержание палладия в этом растворе должно составлять 1 мкг в миллилитре. Чистый металлический палладий растворяют в нескольких миллилитрах царской водки (1:3) и выпаривают на паровой бане до влажного остатка. Повторяют трижды выпаривание с соляной кислотой, добавляют несколько миллилитров воды, после чего раствор фильтруют. Фильтр сжигают и обрабатывают остаток царской водкой и соляной кислотой, как описано выше. Фильтруют, присоединяют фильтрат к основному фильтрату и доводят 1 M соляной кислотой до нужного объема.

Ход анализа. Слабокислый раствор, содержащий не более 10 мкг палладия, помещают в колбу емкостью 100 мл. Добавляют 25,0 мл буферного раствора (ацетат натрия — соляная кислота), 2 мл раствора реагента и разбавляют водой до 100 мл. Через 30—45 мин измеряют светопоглощение раствора при 510—525 мμк по отношению к раствору реагента.

Определение при помощи *n*-нитрозодиметиланилина



Чувствительность цветной реакции палладия с этим реагентом 0,0015 мкг · см⁻²; минимально определяемое количество 0,0067 мкг/мл (в кювете длиной 1 см). Оптимальная область концентраций 0,25—1,0 мкг/мл. При большом избытке реагента наблюдаются два максимума светопоглощения — при 505 и 525 мμк. При небольшом избытке реагента в спектре есть лишь один максимум поглощения — при 495 мμк. В буферном соляно-кислом растворе ацетата натрия окраска устойчива при

нагревании только в узком интервале $\text{pH } 2,2 \pm 0,2$. На рис. 2 изображены кривые светопоглощения реагента и его комплекса с палладием(II).

Методика 168 [108]

Реагенты

Раствор *n*-нитрозодиметиланилина. Растворяют 25 мг *n*-нитрозодиметиланилина в 50 мл 95%-ного спирта. Раствор разбавляют водой до 75 мл, фильтруют и доводят объем фильтрата до 100 мл. Титр раствора определяют гравиметрически.

Буферный раствор. Добавляют 80 мл 1 М соляной кислоты к 200 мл 1 М раствора ацетата натрия и разбавляют водой до объема 1 л; pH такого буферного раствора около 4,8.

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 50 мл помещают аликовую часть слабокислого раствора палладия, содержащую около 10 мкг металла и добавляют 10 мл буферного солянокислого раствора ацетата натрия. Прибавляют 0,5 мл раствора *n*-нитрозодиметиланилина, разбавляют раствор водой до 50 мл и встряхивают. Через 5 мин измеряют светопоглощение при 525 мкм по отношению к раствору чистого реагента.

Йо и Оверхользер [152] обсуждали способы отделения платины от золота, серебра и палладия. Для миллиграммовых на-весок отделение легко осуществимо; методы отделения изложены в гл. 2.

Отделение от палладия микрограммовых количеств золота, платины и серебра сопряжено с трудностями. Большая часть старых методов основана на экстракции. Некоторые из этих методик и до сих пор самые эффективные. Для удаления более 2 мкг платины Йо и Оверхользер отказались от экстракции комплексных соединений платины с хлоридом олова(II) диэтиловым эфиром или этилацетатом и успешно применили гидролитическое отделение (методика 30) [140].

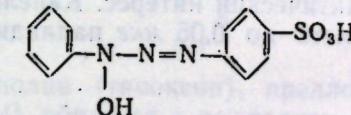
Йо и Киркленд [163] применяли для отделения менее 1 мг палладия от платины экстракционный метод (методика 19). Окращенный комплекс палладия с *n*-нитрозодиметиланилином экстрагировали очищенным хлороформом. Экстракцию проводили при комнатной температуре и в водной фазе определяли платину. Хлороформенный экстракт, содержащий палладий, выпаривали, остаток обрабатывали азотной кислотой с перекисью водорода. Затем определяли палладий *n*-нитрозодиметиланилином. Те же авторы предложили метод одновременного спектрофотометрического определения микрограммовых количеств платины и палладия (методика 185).

При отношении золота к палладию 10 000 : 1 Йо и Оверхользер [152] отделяли его от палладия экстракцией этилацетатом или диэтиловым эфиром способом, описанным в методике 169.

Методика 169 [152]

В делительную воронку вносят 15 мл раствора, содержащего золото и палладий, добавляют соляную кислоту до 3 М концентрации. Приливают 10 мл этилацетата, встряхивают и отделяют водный слой. Органический слой встряхивают с несколькими миллилитрами 3 М соляной кислоты, после чего водный слой отделяют и присоединяют к основной вытяжке. Если нужно, экстракцию повторяют. Органический экстракт выпаривают на паровой бане досуха. Сухой остаток обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты и выпаривают до влажных солей. Прибавляют воду и определяют золото гравиметрически гидрохиноном (методика 105) или спектрофотометрически (методики 188—191).

Определение при помощи 3-окси-1-(*n*-сульфофенил)-3-фенилтриназина



Зогани и Бхаттачария [658] применяли этот реагент для определения 0,2—6 мкг/мл палладия и сообщили, что он лучше других колориметрических реагентов. Метод имеет некоторые достоинства.

Реагент и его желтое комплексное соединение с палладием растворимы в воде. Реагент устойчив, а его водный раствор не изменяется в течение нескольких дней. Полное развитие окраски наступает при молярном отношении палладия к реагенту 1 : 8. Окраска появляется мгновенно, развивается менее чем за 5 мин и сохраняется постоянной не менее 24 час. Оптимальная область pH в сернокислых и солянокислых растворах 2,5—4,4, а в азотнокислых от 1,7 до 4,4. Изменение кислотности сравнительно мало отражается на интенсивности окраски. Селективность метода увеличивается при pH 2,3—3,0. Изменение температуры от 25 до 85° не влияет на интенсивность окраски. Максимум светопоглощения лежит при 418 мкм, однако измерения проводят при 420—430 мкм, чтобы уменьшить или полностью устраниć светопоглощение самого реагента. Закон Бера во всех случаях выполняется.

Утверждение авторов [658] о том, что по избирательности этот метод превосходит все существующие, неосновательно. Дело в том, что примененный авторами способ выяснения влияния различных ионов не позволяет получить достаточно убедительные результаты. Опытные данные говорят о необходимости предварительного отделения платиновых металлов, кроме тех довольно редких случаев, когда анализируют растворы простого

состава. Родий и иридий влияют на определение немногим меньше, чем в методах с использованием *n*-нитрозодиметиламина и *n*-нитрозодифениламина. Определению мешают такие практически важные примеси, как неблагородные металлы, свинец, платина и серебро. Золото следует удалять перед определением. Допустимое содержание нейтральных солей примерно такое же, как и в других методах; например, допустимая концентрация хлорида натрия составляет 0,025 M, тогда как в методе с *n*-нитрозодиметиламином она равна 0,03 M. Однако к явным преимуществам метода относятся растворимость в водных средах как реагента, так и комплекса палладия с реагентом, меньшее влияние кислотности и температуры, а также большая устойчивость окрашенного комплекса. Кроме того, реакцию можно проводить как в азотнокислых, так и в сернокислых растворах, что представляет практический интерес. Капельный вариант метода позволяет открыть до 0,05 мкг палладия в 0,15 мл раствора.

Методика 170 [658]

Реагенты

3-Окси-1-(*n*-сульфофенил)-3-фенилтриазин. Поскольку этот реагент про мышленностью пока не выпускается, его можно получить по следующей методике [658]. Растворяют 8,6 г сульфаниловой кислоты в 40 мл 5%-ного едкого натра и добавляют 3,5 г нитрита натрия. Всыпают накалотый лед и полученнную смесь выливают в 20 мл концентрированной соляной кислоты, в которой плавают кусочки льда. Хорошо перемешивают. Образовавшуюся соль диазония медленно, при перемешивании прибавляют к раствору 5,4 г фенилгидроксимамина в 125 мл 20%-ного (по объему) водно-этанольного раствора, в который тоже прибавлен лед. Во избежание слишком большого увеличения кислотности добавляют раствор ацетата натрия (50 г на 100 мл). Поддерживают температуру реакционной смеси около 0°. Отфильтровывают на воронку Бюхнера полученное производное сульфокислоты, промывают его по возможности малым количеством воды и перекристаллизовывают из большого объема спирта. Полученная таким образом натриевая соль окрашена в светло-зеленый цвет и не имеет четкой точки плавления.

Готовят 0,1%-ный (вес/объем) раствор препарата в воде.

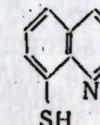
Стандартный раствор палладия. Раствор, содержащий приблизительно 100 мкг/мл палладия, готовят так же, как в методике с *n*-нитрозодиметиламином (методика 167). Этот стандартный раствор разбавляют до требуемой концентрации.

Ход анализа. В колбу емкостью 100 мл помещают аликовенную часть анализируемого раствора, взятую с таким расчетом, чтобы после разбавления раствора до 100 мл она содержала примерно 2 мкг/мл палладия. Прибавляют примерно 0,1 мл 1 M соляной кислоты, чтобы получить pH конечного раствора около 3. Затем прибавляют 5 мл 0,1%-ного водного раствора реагента, встряхивают и доводят раствор до метки. Измеряют светопоглощение при 420 мкм, сравнивая его с поглощением раствора, содержащего 5 мкг раствора реагента.

Определение при помощи роданида калия

Для определения 0,29—9,0 мкг/мл палладия Пржевальский и сотр. [165] использовали роданид калия, образующий с палладием красное комплексное соединение $[Pd(SCN)_4]_2^{2-}$. Окрашенное соединение экстрагировали бутиловым или изоамиловым спиртом при pH ниже 5 и измеряли светопоглощение при 436 мкм. Избыток реагента устранил влияние иридия. От платины палладий отделяли экстракцией спиртом. Железо маскировали кислым фосфатом натрия*.

Определение при помощи 8-меркаптохинолина



8-Меркаптохинолин (тиооксин), предложенный Банковским и Иевиньшем [164], образует с палладием красное комплексное соединение $Pd(C_9H_8NS)_2 \cdot H_2O$, нерастворимое в воде и экстрагируемое хлороформом, хлорбензолом и бромбензолом. Органические экстракты окрашены в ярко-оранжевый или розовый цвет. Экстракцию проводят из 4—6 M раствора соляной кислоты. Максимумы поглощения хлороформенного экстракта лежат при 272, 286 и 485 мкм. Чувствительность реакции соответственно равна 0,024, 0,003 и 0,14 мкг · см⁻². Закон Бера выполняется вплоть до концентрации палладия 27 мкг/мл в 6 M соляной кислоте. Минимальное определяемое количество палладия равно 2 мкг в 25 мл. Платину (25 мг), осмий и рутений (1—2 мг) можно замаскировать тиомочевиной. Иридий и родий в сильнокислых растворах с тиооксином не реагируют. Железо(III) при содержании до 80 мг не мешает определению; при больших содержаниях его можно замаскировать гипофосфитом натрия. Медь, серебро, золото и ртуть реагируют с тиооксином, и поскольку образующиеся соли нерастворимы в хлороформе, они мешают определению палладия. Во избежание этого перед встряхиванием с органическими растворителями для извлечения палладия в раствор добавляют тиомочевину. Молибден мешает определению, и в его присутствии методику изменяют. Растворы не должны содержать окислителей.

* Позднее был предложен метод определения палладия при помощи роданида калия, не включающий экстракцию. Преобладающие количества платины, иридия, родия и рутения не мешают. Светопоглощение измеряют при 310 мкм [Шленская В. И., Хвостова В. П., Пешкова В. М., ЖАХ, 17, 598 (1963)]. — Прим. перев.

Методика 171 [164]

В делительную воронку помещают аликовитную часть раствора, содержащую 5—250 мг палладия, приливают равный объем концентрированной соляной кислоты, 1,5 мл 8%-ного раствора тиомочевины и 5 мл 4—5%-ного раствора тиооксина в 6 M соляной кислоте. Экстрагируют палладий 10 мл хлороформа в течение 5 мин и пропускают экстракт через ватный тампон.

Измеряют светопоглощение при 485 мкм на спектрофотометре или на фотометре Пульфриха* со светофильтром S-47 по сравнению с поглощением холостой пробы.

Определение при помощи солей олова(II)

Для спектрофотометрического определения палладия в интервале концентраций 0,5—2,5 мкг/мл используют соли олова(II). Вызывает удивление, что до настоящего времени этот давно известный реагент, открывавший палладий, платину, родий и золото, мало применялся для количественного определения. Княжева [659] применяла хлорид олова(II) для определения палладия и платины в материалах, содержащих серебро. Метод заключается в одновременной экстракции эфиром продуктов реакции хлорида олова(II) с палладием и платиной, разрушении соединения палладия гипофосфитом натрия и визуальном колориметрическом определении платины. В эталонные растворы платины добавляют такое количество палладия, чтобы они были окрашены так же, как и анализируемый раствор платины и палладия. Розовую окраску комплекса палладия стабилизируют хлоридом меди(II). Образующийся хлорид серебра не мешает определению. Метод имеет ограниченное применение; в частности, его можно использовать при анализе серебряных корольков. Колориметрирование нельзя проводить при искусственном свете. Кроме того, методу присущи трудности, обычные при определении элементов по разности.

Изучением подобного метода занимались Эрс и Мейер [660], которые экстрагировали амилацетатом окрашенные соединения палладия и платины с хлоридом олова(II). Было найдено, что количество палладия, экстрагируемое вместе с платиной, зависит от концентраций соляной кислоты и хлорида олова(II). Влияние палладия в экстракте увеличивается вплоть до концентраций 5 мкг/мл и остается постоянным до 50 мкг/мл. Следовательно, соответствующее количество палладия нужно выбирать в этих пределах.

Впоследствии Эрс и Олсон [661] опубликовали два варианта метода с использованием солей олова(II). Для определения 0,5—2,5 мкг/мл палладия они применяли фосфат олова(II) в

растворе фосфорной и хлорной кислот. Для определения 8—32 мкг/мл палладия в кювете длиной 1 см использовали хлорид олова(II) в растворе соляной и хлорной кислот. В последнем варианте максимум поглощения лежит при 635 мкм. Зеленая окраска, развивающаяся при комнатной температуре за 20 мин, устойчива около 30 мин. Оптимальная кислотность раствора составляет 1,5—2,1 M, оптимальная концентрация хлорной кислоты 0,5 M, а фосфорной 2 M. При других соотношениях кислот окраска неустойчива. Концентрация хлорида олова(II) в конечном растворе должна оставаться в пределах 0,02—0,04 M. Концентрация хлорида имеет значение и должна быть более 0,92 M. При более низких концентрациях хлоридов светопоглощение понижается. Порядок прибавления реагентов следующий: раствор, содержащий палладий, смесь кислот, хлорид олова(II). Общий объем раствора лимитирован. При конечном объеме, равном 25 мл, воспроизводимые значения светопоглощения получаются в том случае, если объем раствора, содержащего палладий и смесь кислот, не превышает 17 мл.

Скорость приливания реагентов и температура не имеют значения. Все благородные металлы заметно влияют на результаты определения, однако довольно большие количества железа и кобальта допустимы. Нитраты и сульфаты не мешают определению. Экстракционный вариант метода пока не разработан. Растворы соединения палладия с фосфатом олова(II) в отсутствие хлоридов и при наличии перхлоратов окрашены в красно-фиолетовый цвет. В их спектре имеется узкая полоса поглощения с максимумом при 487 мкм. Интенсивность окраски подчиняется закону Бера. Максимальная интенсивная окраска развивается при комнатной температуре за 10 мин и устойчива в течение 1,5 час. Интенсивность светопоглощения зависит от концентрации хлорной и фосфорной кислот (см. выше). Состав окрашенных комплексов палладия с оловом(II) неизвестен*.

Методика 172 [661]. Определение палладия при помощи хлорида олова(II)**Реагенты**

Раствор палладия, свободный от хлор-ионов. Отмеренный объем стандартного раствора, содержащего 1 г/л палладия, нагревают с 10 мл 70—73%-ной хлорной кислоты. Затем добавляют 10 мл концентрированной азотной кислоты и 85%-ную фосфорную кислоту до получения 1,6 M концентрации конечного раствора по этой кислоте. Раствор сильно кипятят, затем охлаждают и разбавляют дистиллированной водой до нужного объема.

* Описано комплексное соединение палладия с хлоридом олова(II), содержащее анион $[PdCl(SnCl_3)_2]^{2-}$ двудядерного строения [Khaifak M., Magee R., Chem. Comm., 17, 400 (1965)]. — Прим. ред.

* На фотоэлектрэколориметре ФЭК-Н с фильтром М-47. — Прим. перев.

Раствор хлорида олова(II). Готовят 2 M раствор хлорида олова(II) в 3,6 M соляной кислоте. При необходимости раствор разбавляют. Окисления воздухом можно избежать, если хранить раствор в экскаторе, заполненном двуокисью углерода.

Смесь соляной и хлорной кислот. Приготавливают раствор 2,4 M по соляной кислоте и 2,3 M по хлорной кислоте.

Ход анализа. Аликовтную часть анализируемого раствора помещают в мерную колбу емкостью 25 мл и добавляют 10 мл смеси соляной и хлорной кислот. Затем прибавляют 2 мл 0,5 M раствора хлорида олова(II) 1 M по соляной кислоте. Раствор разбавляют до метки и выдерживают 30 мин для полного развития зелено-зеленой окраски. Измеряют светопоглощение при 635 мкм, сравнивая его со светопоглощением раствора реагента.

Методика 173 [661]. Определение палладия при помощи фосфата олова(II)

Реагенты

Раствор палладия, свободный от хлор-ионов. Приготавливают, как указано в методике 172.

Раствор фосфата олова(II). Растворяют 8 г чистого металлического олова при кипячении в 400 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Смесь охлаждают и разбавляют до 1 л. Концентрация фосфата олова(II) над белым осадком должна быть равна 0,03 M. Раствор предохраняют от окисления, сохраняя в атмосфере двуокиси углерода.

Ход анализа. Соответствующую аликовтную часть раствора палладия, не содержащую ионов хлора, помещают в мерную колбу емкостью 25 мл. Прибавляют разбавленные хлорную и фосфорную кислоты, а затем 2,0 мл 0,0065 M раствора фосфата олова(II) в 1,6 M фосфорной кислоте. (Конечный раствор должен быть 1,16 M по хлорной кислоте и 0,77 M по фосфорной кислоте.) Красная окраска раствора развивается за 10 мин. Светопоглощени измеряют при 487 мкм по сравнению со светопоглощением раствора реагента.

Значительно позднее Пантани и Пиккарди [160] предложили применять для определения платины, родия, иридия, золота и палладия бромид олова(II). Спектр желто-коричневого раствора комплексного соединения палладия с реагентом имеет максимум светопоглощения при 385 мкм и плечо при 440—460 мкм. Эту область длии волн используют для определения палладия, чтобы избежать мешающего действия бромида олова(II), поглощающего свет ниже 400 мкм. Закон Бера выполняется при концентрациях палладия 1—10 мкг/мл. Изменение кислотности и концентрации олова(II) влияет на результаты. Оптимальная концентрация кислоты равна 3 M, бромида олова(II) более 0,1 M. Окрашенно-комплексное соединение палладия можно экстрагировать изоамиловым спиртом. Спектр такого экстракта не содержит максимума при 385 мкм. Устойчивость окраски экстракта увеличивается, если в водной фазе присутствует хлорная кислота. Палладий можно определить в присутствии иридия. Отделение палладия от платины и родия осуществляют обычными методами. Метод Эрса с использованием фосфата олова(II) (методика 173) лучше метода с использованием бромида олова(II).

Определение при помощи нитрозонафтолов

Некоторые нитрозонафтоловы могут служить реагентами для определения палладия: Они применимы в той же области концентраций палладия, что и соли олова(II); 1-нитрозо-2-нафтол и 2-нитрозо-1-нафтол можно использовать для определения 0,5—5 мкг/мл палладия.

Альварес [162] использовала для определения оранжевый толуольный экстракт комплекса палладия с 1-нитрозо-2-нафтолом. Интенсивность окраски при экстракции комплекса из нейтральных или слабокислых растворов выше, чем при экстракции из сильноокислых или щелочных растворов. Комплекс палладия с реагентом устойчив в 1,5 н. кислоте, но разрушается в сильноокислых и щелочных растворах. Избыток реагента тоже переходит в слой толуола, однако его можно удалить, не разрушив комплекса палладия, если к окрашенному раствору добавить едкий натр. Окраска толуольного экстракта довольно устойчива, но при стоянии она бледнеет, особенно если экстракцию проводят из сильноокислых растворов. Максимум светопоглощения измеряют при 420 мкм. Закон Бера выполняется. Данных относительно влияния других платиновых металлов не приведено, однако, зная поведение их при гравиметрическом определении палладия этим реагентом, можно предположить, что метод в достаточной степени избирателен. Предложен способ устранения влияния меди и хрома. Никель почти не мешает, а кобальт и железо мешают определению. Однако железо можно замаскировать фторидом натрия.

Чжэн [662] (методика 174) установил, что чувствительность двух нитрозонафтолов примерно одинакова. Однако при использовании 2-нитрозо-1-нафтола влияние меди, никеля, кобальта и железа можно устраниТЬ добавлением EDTA. Платиновые металлы не мешают при использовании обоих реагентов. Следует указать, что последовательность прибавления реагентов играет существенную роль. Максимум светопоглощения лежит при 370 мкм. Изменение pH от 1,5 до 3,5 не отражается на величине светопоглощения. Окраска устойчива в течение 4 час. Вопреки прежним указаниям нагревание на кипящей водяной бане не рекомендуется, так как может привести к образованию осадка. При применении 2-нитрозо-1-нафтола толуол также наилучший экстрагент. Избыток желтого реагента остается в водном слое, имеющем щелочную реакцию. Добавление аммиака создает нужную щелочность раствора и устраивает осаждение неблагородных металлов. Пешкова и др. [663] предложили интересный вариант метода с использованием 2-нитрозо-1-нафтола. Они установили, что при добавлении к раствору палладия

β -нафтохинона и гидроксиламина образуется внутрикомплексное соединение палладия с 2-нитрозо-1-нафтоловом.

Кодама [664] прибавляя 1-нитрозо-2-нафтолов или его 2,1-изомер к хлорно- или сернокислым растворам и образовавшееся комплексное соединение палладия экстрагировал хлороформом. Светопоглощение измеряли в случае 1-нитрозо-2-нафтолова при 298 или 441 мк, а в случае 2,1-изомера при 308, 376 или 385 мк. Наибольшая чувствительность определения палладия достигается при 308 мк.

2-Нитрозо-1-нафтолов применялся для определения палладия в продуктах деления урана [665]. Уран, рутений, цирконий и родий не мешали определению. Приведенная ниже методика определения палладия (методика 175) представляет собой комбинацию методов Чжена [662] и Альвареса [162]. Палладий вместе с избытком реагента экстрагируют из раствора при pH 1,0—2,0. EDTA служит буфером и маскирующим реагентом. Избыток реагента извлекают из органической фазы, встряхивая ее с разбавленным раствором едкого натра. Перед экстракцией pH лучше устанавливать, добавляя аммиак, а не едкий натр, так как последний способствует получению заниженных или ошибочных результатов. Однако применение едкого натра для промывания экстракта увеличивает точность метода.

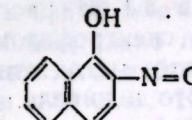
2-Нитрозо-1,4-нафтолосульфокислота [666] реагирует с палладием, образуя красный комплекс с отношением палладия к реагенту 1 : 2. Этот комплекс можно экстрагировать изоамиловым спиртом из азотокислых или сернокислых растворов. Закон Бера соблюдается в пределах 0,6—18,7 мкг/мл палладия. При определении в 7 н. уксусной кислоте светопоглощение измеряют при 525 мк. Сопутствующие неблагородные и платиновые металлы мешают.

Спектрофотометрическое определение палладия при помощи 1-нитрозо-2,3,6-нафтодисульфоната натрия [667] имеет некоторые преимущества по сравнению с методами, использующими нитрозонафтоловы. Красный комплекс палладия с реагентом растворим в воде, поэтому экстракции не требуется; реакция проходит быстро. Окраска развивается за 15 мин, и светопоглощение не меняется в течение 24 час. Закон Бера выполняется. Кроме того, раствор реагента устойчив в течение нескольких месяцев. Максимум светопоглощения комплекса лежит при 430 мк, но поскольку при этой длине волн поглощает свет также и реагент, для количественных целей используют площадку при 500—510 мк. Оптимальная область концентраций лежит в пределах от 1,28 до 4,27 мкг/мл палладия. Платина, родий, осмий и золото не мешают. Однако в присутствии HAuCl_4 окраска медленно изменяется, и в этом случае нужно измерять

светопоглощение не позже чем через час после ее возникновения. Наилучшие результаты получены при pH около 2,6 в 0,2 M уксусной кислоте растворе. Можно также использовать 0,01 M растворы соляной кислоты ($\text{pH} \sim 2$). Желательно прибавлять реагент в избытке, так как при этом величина светопоглощения немного возрастает.

В качестве спектрофотометрического реагента Бусев и Киселева [668] применяли 1-(2-пиридилацо)-2-нафтолов (ПАН). Для этого 6—14 мкг/мл палладия обрабатывали 1%-ным раствором реагента в метаноле. Комплексное соединение палладия при pH 2,5 экстрагировали хлороформом. Максимумы поглощения экстракта при 620 и 675 мк. При больших количествах палладия предпочитают измерять светопоглощение при 675 мк. Определению палладия не мешают благородные металлы: Сопутствующие неблагородные металлы можно экстрагировать изоамиловым спиртом. Кобальт ведет себя подобно палладию.

Определение при помощи 2-нитрозо-1-нафтолова



Методика 174 [662]

Реагенты

Раствор 2-нитрозо-1-нафтолова. 1%-ный раствор в этаноле.

Раствор маскирующего реагента. Растворяют 3 г динатриевой соли EDTA в 100 мл воды.

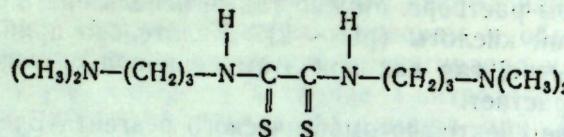
Толуол, х. ч.

Ход анализа. В пробирку емкостью 60 мл вводят анализируемый раствор палладия, добавляют 2 капли 3 M соляной кислоты и 1 мл 3%-ного раствора EDTA. Добавляют воды до 10 мл, приливают 0,1 мл 1%-ного раствора 2-нитрозо-1-нафтолова, встряхивают и выдерживают при комнатной температуре в течение 10 мин. Затем прибавляют ровно 5 мл толуола и 1 мл раствора аммиака (1 : 1). Пробирку закрывают и хорошо взбалтывают. Центрифугируют и измеряют светопоглощение раствора при 370 мк по отношению к раствору реагента.

Методика 175 [665]

Раствор, содержащий 5—25 мкг палладия, помещают в делительную воронку емкостью 60 мл и дополняют ее до 30 мл дистilledированной водой. Приливают 2 мл 3%-ного раствора EDTA. Создают pH 1,0—2,0, прибавляя раствор аммиака или соляную кислоту. Затем добавляют 0,1 мл 1%-ного раствора 2-нитрозо-1-нафтолова и оставляют на 10 мин. Приливают ровно 10 мл толуола. Экстрагируют палладий в течение 1 мин, водную фазу отбрасывают. Затем добавляют 10 мл 1 н. раствора едкого натра и встряхивают смесь. Органическую fazу переносят в центрифужный стаканчик на 15 мл с пробкой и центрифугируют. Светопоглощение измеряют при 370 мк по отношению к раствору реагента. Содержание палладия находят по калибровочному графику.

**Определение при помощи
N,N'-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамида**



Этот реагент, образующий с палладием желтый, растворимый в воде комплекс с соотношением палладия и реагента 1 : 2, был применен Джейкобсом [669]. Закон Бера выполняется в области концентраций палладия 0,20—8,00 мкг/мл; оптимальная область концентраций 1,6—5,7 мкг/мл; чувствительность реакции 0,008 мкг·см⁻². Максимум светопоглощения лежит при 427 мк. Окраска развивается мгновенно при комнатной температуре и не меняется при нагревании от 15 до 45°. Светопоглощение устойчиво не менее 4 час и не меняется при более чем 7,5-кратном избытке реагента. Максимальная чувствительность определения достигается в 3,4 M растворе соляной кислоты. По сравнению с другими спектрофотометрическими методами определения палладия на этот метод относительно мало влияют платиновые металлы, золото и никель. Влияние осмия и рутения невелико, поскольку эти металлы легко отогнать, тем более что определению палладия не мешают нитраты и сульфаты. В присутствии платины светопоглощение комплекса палладия измеряют не позже чем через 10—15 мин, так как платина медленно взаимодействует с реагентом, окрашивая раствор в розовый цвет. Медь и железо мешают определению палладия.

Методика 176 [669]

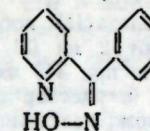
Реагенты

Раствор , *N,N'*-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамида (0,1%-ный).
Растворяют 0,1 г реагента в 100 мл 95%-ного этанола.

Стандартный раствор палладия. Растворяют 0,90 г хлорида палладия(II) в 500 мл дистиллированной воды, содержащей соляную кислоту в количестве, необходимом для создания 1 M концентрации. Титр раствора устанавливают гравиметрически.

Ход анализа. Помещают 40—140 мкг палладия(II) в виде хлорида или сульфата в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл раствора *N,N'*-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамида. Доводят раствор до метки дистиллированной водой и измеряют светопоглощение при 427 мк. по отношению к дистиллированной воде. Содержание палладия определяют по калибровочному графику, полученному для стандартного раствора палладия.

Определение при помощи фенил- α -пиридиликетоксима



Фенил- α -пиридиликетоксим успешно используется для спектрофотометрического определения палладия.

Сен [670] предложил методику синтеза этого реагента, но в настоящее время его выпускает промышленность *.

Этот кетоксим образует с палладием желтое растворимое в воде комплексное соединение с соотношением палладия и реагента 2 : 1. Хлороформенный экстракт этого соединения характеризуется максимумами светопоглощения при 410 и 340 мк. Закон Бера выполняется в области концентраций палладия 0,5—14 мкг/мл (при использовании кювет длиной 1 см). Чувствительность определения, соответствующая двум максимумам поглощения, равна 0,0021 и 0,0036 мкг·см⁻². Поскольку сам реагент поглощает свет приблизительно при 340 мк, в тех случаях, когда нельзя избежать его избытка, рекомендуют измерять светопоглощение при 410 мк. Наиболее благоприятное значение pH для образования комплекса палладия с реагентом и его экстракции равно 8,5—10,0. Окраска развивается мгновенно и не изменяется в течение двух недель. Изменение температуры от 0 до 65° не оказывает влияния на результаты. Реагент образует окрашенные комплексы с железом(II), кобальтом, никелем и медью, которые экстрагируются вместе с комплексом палладия. Мешающее действие этих металлов устраняют добавлением EDTA. Избыток EDTA не мешает, если светопоглощение измеряют при 410 мк. Если измерения проводят при 340 мк, то добавляют в раствор сравнения EDTA. Из благородных металлов определению палладия мешает только золото. Комpleксы платиновых металлов, свинца и железа(III) не экстрагируются хлороформом.

Методика 177 [670]

Реагент, 1%-ный раствор фенил- α -пиридиликетоксима. Растворяют 1 г реагента в 100 мл 95%-ного этанола.

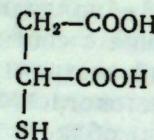
Ход анализа. В стаканчик емкостью 50 мл помещают раствор палладия и 2 мл раствора фенил- α -пиридиликетоксима. Разбавляют до 15 мл водой и добавляют карбонат натрия до pH 8,5—10,0. Переносят содержимое стакана минимальным объемом воды в делительную воронку на 50 мл. К раствору в воронке (~20 мл) приливают 10 мл хлороформа и тщательно встряхивают. Обычно достаточно двукратной экстракции. Объем хлороформенного

* G. Frederick Smith Chemical Company, Columbus, Ohio, USA.

экстракта доводят до 25,0 мл и измеряют светопоглощение при 340 и 410 мкм по отношению к раствору реагента.

Примечание. В присутствии железа(II), кобальта, никеля или меди перед добавлением реагента прибавляют 2 мл 0,1 M раствора EDTA. Влияние EDTA на величину светопоглощения при 340 мкм устраняют добавлением соответствующего количества EDTA в раствор сравнения. Раствор сравнения приготавливают следующим образом: разбавляют 2 мл раствора кетоксимида водой до 20 мл, доводят pH до 9, дважды экстрагируют хлороформом и добавляют хлороформ до объема 25 мл.

Определение при помощи тиомалеиновой кислоты



Тиомалеиновая (меркаптосукциновая) кислота, предложенная Вагнером и Ио [641] в качестве спектрофотометрического реагента для определения палладия, имеет ряд достоинств: она выпускается промышленностью, растворяется в воде и мгновенно реагирует с палладием в широком интервале pH. Максимальное светопоглощение достигается только при pH от 1,1 до 2,6. Максимум светопоглощения желтого комплексного соединения лежит при 350 мкм. Реагент не поглощает в видимой области спектра, и для сравнения при измерении можно использовать просто воду. Закон Бера выполняется в области концентраций палладия от 0,4 до 10 мкг/мл. Окраска комплексного соединения устойчива в течение нескольких дней. Изменение температуры от 15 до 35° не играет заметной роли.

Практически чувствительность реакции составляет около 0,05 мкг/мл. Оптимальная концентрация палладия равна 2,7 мкг/мл. Растворы реагента неустойчивы, но все же их можно использовать в течение 24 час. Порядок приливания реагентов не имеет значения, но если светопоглощение нужно измерить немедленно, то буферный раствор добавляют в последнюю очередь. В противном случае для максимального развития окраски требуется один час. Светопоглощение не меняется в течение трех дней. Желательно добавлять избыток реагента, так как при этом светопоглощение немного возрастает и увеличивается допустимое содержание некоторых примесей. Реагент образует с палладием два комплексных соединения, из которых одно более устойчиво и содержит две молекулы тиомалеиновой кислоты на один атом палладия, а во втором, менее устойчивом на одну молекулу реагента приходится один атом палладия. Светопоглощение второго соединения, менее интенсивно. Поскольку

обычные органические растворители не экстрагируют желтый комплекс, предполагают, что в водном растворе он распадается на ионы. Невозможность экстракции является недостатком метода, так как, несмотря на утверждение о необычной избирательности реагента, определению мешают многие благородные металлы, медь и железо(III). Допустимо присутствие больших количеств никеля, кобальта, сульфатов и нитратов.

Методика 178 [641]

Реагенты

Раствор тиомалеиновой кислоты. Реагент выпускает National Aniline Division, Allied Chemical and Dye Corporation, Buffalo N. Y., U. S. A. Приготавливают 0,01 M водный раствор.

Буферный раствор с pH 2,0. Смешивают 53 мл 0,2 M соляной кислоты с 250 мл 0,2 н. раствора хлорида калия и разбавляют до 1 л.

Ход анализа. В мерную колбу емкостью 25 мл вносят 1 мл раствора палладия, содержащий 2—7 мкг/мл металла. Прибавляют 5 мл свежеприготовленного 0,01 M раствора тиомалеиновой кислоты и 10 мл буферного раствора с pH 2,0. Доводят раствор до метки, тщательно перемешивают и измеряют светопоглощение при 350 мкм по сравнению со светопоглощением воды. Концентрацию палладия определяют по калибровочной кривой, полученной по такой же методике.

Определение при помощи оксимов

Большой интерес, проявляемый к использованию в анализе оксимов, объясняется тем, что диметилглиоксим и его аналоги — самые избирательные реагенты для палладия. Для спектрофотометрического определения палладия можно использовать диметилглиоксим. Кодама [664] при отсутствии хлоридов отдает ему предпочтение по сравнению с 1-нитрозо-2-нафтолом.

В последние годы для гравиметрического и колориметрического определений испытывали различные оксимы. Райс [671] предложил интересный метод определения 2,4—6 мкг/мл палладия. Палладий осаждают β -фурфуральдоксимом, осадок отделяют центрифугированием, растворяют в ледяной уксусной кислоте и добавляют *n*-броманилин. Нагревают раствор до 70° ровно 5 мин, охлаждают холодной водой 2—3 мин и через 55 мин измеряют светопоглощение розового раствора при 520 мк. Попытки осадить менее 12 мкг палладия не дали хороших результатов, а осаждение более 60 мкг палладия сопряжено с трудностями. Закон Бера выполняется в интервале рекомендуемых концентраций палладия. Максимальная интенсивность окраски достигается за 50 мин, она не меняется в течение 25 мин, а затем окраска бледнеет. Состав окрашенного соединения неизвестен. Но можно предположить, что это продукт

реакции *n*-броманилина с фурфуральдоксимом, поскольку при взаимодействии этих двух реагентов тоже возникает розовая окраска*. Недостаток метода заключается в том, что все катионы, осаждаемые оксигексимом, образуют комплексы, растворимые в уксусной кислоте, и поэтому мешают определению палладия. Кроме того, методика требует удаления избытка осадителя. Сведений о влиянии других платиновых металлов нет; однако, поскольку β -фурфуральдоксим по избирательности сходен с диметилглиоксимом, влияние платиновых металлов можно устранить, создав соответствующую кислотность растворов перед осаждением. Золото мешает определению, так как оно восстанавливается реагентом до металла, и поэтому его следует отделять перед измерением светопоглощения.

α-Фурфуральдоксим, рекомендованный Менисом и Рейнсом [672], образует с палладием желтый комплекс, водно-этанольные растворы которого ($\lambda_{\text{max}} = 420 \text{ мкм}$) подчиняются закону Бера. Предполагают, что метод основан на образовании нерастворимого комплекса, и поэтому придают особое значение порядку прибавления реагентов, температуре раствора, необходимости избытка осадителя и верхнему пределу содержания палладия. Для увеличения максимально определяемого количества палладия с 30 до 120 мкг (в 25 мл раствора) рекомендуют добавление этанола. Однако избыток этанола вреден. В водных растворах, содержащих 10% (по объему) этанола и малые количества палладия (1—5 мкг/мл), окраска устойчива не менее 20 мин, но, как и следовало ожидать, устойчивость ее убывает с увеличением концентрации палладия. Оптимальная кислотность составляет 0,1—1,4 M по соляной кислоте. Предполагают, что концентрации палладия порядка 0,1 мкг/мл можно определять в кювете длиной 5 см. Остальные платиновые металлы мешают.

Другой вариант метода [672] позволяет избежать мешающего действия этих металлов. Комплекс палладия с реагентом получают в отсутствие этанола и экстрагируют хлороформом. Светопоглощение окрашенного органического экстракта, обезвоженного при помощи сульфата натрия, измеряют в максимуме поглощения при 380 мкм. Оба метода можно применять для определения палладия, однако утверждение об их превосходстве над известными методами не имеет пока достаточных оснований.

* Видимо, автор книги полагает, что фурфуральдоксимат палладия, взаимодействуя с *n*-броманилином, разлагается с выделением оксигексима, который затем реагирует с избытком *n*-броманилина с образованием розовой окраски. — Прим. перев.

Метилглиоксим и *салцилальдоксим* использовались для спектрофотометрического определения палладия Пешковой с сотр. [159]. Асимметричный метилглиоксим оказался более удобным реагентом. Он образует с палладием желтый комплекс, растворимый в хлороформе или бензole, с максимумом поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Платина(IV) определению не мешает; иридий(IV) перед добавлением реагента необходимо восстановить. Кобальт и никель не мешают, но если одновременно с ними присутствует и иридий, получают заниженные результаты. Салицилальдоксим, подобно метилглиоксиму, чувствителен приблизительно до 3 мкг/мл палладия.

Он [673] применил *хинолин-2-альдоксим*, образующий при pH 5 желтый комплекс, экстрагируемый хлороформом. Закон Бера выполняется при концентрациях палладия 1,5—70 мкг/мл. Влияние меди или платины устраняют добавлением EDTA.

1,2-бис-(1-Оксимино-2-имино-4-метокси-1,5-бензохиноно)этан [674] образует с палладием в уксуснокислой среде при pH 1—3,5 оранжевый комплекс. Метод применим для определения 4—100 мкг/мл палладия. Окрашенный комплекс экстрагируют хлороформом и измеряют светопоглощение при 402 мкм. Кобальт мешает определению. Влияние сопутствующих неблагородных и платиновых металлов устраняют добавлением EDTA.

Определение при помощи производных ниоксина

Производные ниоксина находят все более широкое применение в качестве аналитических реагентов для палладия. Бенкс и Смит [675] использовали диоксим 4-метил-1,2-циклогександиона для определения 2,5—250 мкг палладия. В анализируемых растворах при помощи буфера (HCl—KCl) устанавливают pH 2. Добавляют реагент и оставляют смесь на 1 час. Нерастворимое комплексное соединение экстрагируют хлороформом и измеряют светопоглощение при 280 мкм в кювете длиной 1 см. Влияние меди, кобальта и железа устраняют добавлением маскирующих реагентов; рутений удаляют. Следует отметить, что область концентраций палладия, определяемых этим методом, связана с полнотой его осаждения и комплексообразования, а не с чувствительностью самого определения, которая равна 0,07 мкг · см⁻².

Ниоксим применялся Пшеницыным и Ивониной [676]. К раствору палладия с pH 1 добавляли водный раствор реагента. Образовавшееся комплексное соединение через 10—15 мин экстрагировали хлороформом.

Спектр поглощения комплексов палладия с диоксимиами 4-метил- и 4-изопропил-1,2-циклогександиона получили Хукер и

Бенкс [677]. Пшеницын и Ивонина [676] применяли также α -бензилдиоксим, прибавляя его в растворы палладия с pH 2. Светопоглощение хлороформенного экстракта измеряли при 280 мкм.

Определение при помощи производных меркаптана

Некоторые реагенты, содержащие пятичленный цикл, включающий азот и серу и реакционноспособную меркаптогруппу, позволяют определить до 0,4 мкг/мл палладия. К таким реагентам относятся производные тиодиазола и бензотиазола.

Первым соединением такого типа, использованным для спектрофотометрического определения 0,5—8 мкг/мл палладия, был 2-меркапто-4, 5-диметилтиазол [44]. Как и следовало ожидать, палладий образует с этим реагентом осадок, и при количествах палладия выше рекомендованных растворы могут мутнеть. Закон Бера выполняется только в определенной области концентраций палладия.

На результаты не влияют изменения кислотности и солевого состава. Мешает только платина, которую можно отделить обычным гидролитическим методом (методика 30). При необходимости палладий можно отделить экстракцией этилацетатом в виде комплекса с *n*-нитрозодифениламином. Перед добавлением диметилтиазола органические соединения разрушают. Такой способ отделения и определения неоправданно трудоемок. Метод можно применять при определении довольно больших количеств золота, однако платина, которая почти всегда сопутствует палладию, мешает анализу. Область концентраций для этого метода позволяет применять его для анализа пробирных корольков. Однако, если для растворения корольков применяют серную кислоту, гидролитическое отделение от платины может быть проведено только после выпаривания растворов досуха и прокаливания осадка.

Редфорд [678] проверил возможность применения 2-меркапто-4, 5-диметилтиазола в качестве реагента для определения палладия. Он установил, что при измерении светопоглощения в ультрафиолетовой части спектра (с помощью ртутной лампы и стеклянных светофильтров Вуда) чувствительность определения можно увеличить на 160%. Окрашенные растворы подчиняются закону Бера. Увеличение концентрации соляной кислоты вызывает небольшое увеличение светопоглощения, поэтому кислотность должна быть постоянной. Кроме того, было найдено, что во избежание помутнения растворов не обязательно прибавлять этанол.

Для определения более 0,4 мкг/мл палладия рекомендованы три реагента. Эрс и Янота [679] предложили для определения 0,4—3 мкг/мл палладия хиноксалин-2,3-дитиол. Этот реактив

нерасторим в воде, хлороформе, бензоле и т. п. и употребляется в виде 0,1%-ного раствора в диметилформамиде. Раствор хранят в темноте. Образующийся красный комплекс поглощает свет при 548 мкм; был обнаружен и желтый комплекс, имеющий максимум поглощения при 466 мкм. Окраска развивается быстро и довольно устойчива. Мешают определению платина, железо, кобальт и никель.

Маджумдар и Чакрабартти [377] применили для спектрофотометрического определения палладия 2-меркаптобензимидаэол и 2-меркаптобензотиазол. Эти реагенты и их красные комплексы с палладием обладают интенсивным светопоглощением в ультрафиолетовой области спектра и более слабым, без четких максимумов светопоглощением в видимой области спектра. Измерение светопоглощения нужно проводить в той области спектра, в которой поглощение реагента минимально, а поглощение комплекса палладия с реагентом максимально. Преимуществом метода являются устойчивость растворов реагентов и окрашенных комплексов, широкий интервал pH и употребительная область определяемых концентраций палладия. Что касается избирательности, метод не имеет никаких преимуществ по сравнению с другими методами.

2-Меркаптобензимидаэол применялся также Ксавье [680], который рекомендовал проводить реакцию при pH 1,0—2,6 и измерять светопоглощение при 380 мкм через 10 мин после добавления реагента. Мешают золото, платина, серебро и железо. Железо(III) можно связать в комплекс с фосфатом. Малые количества кобальта, никеля, меди и железа(II) допустимы. Чувствительность метода 0,04 мкг/мл палладия.

Ксавье [681] использовал также 2-меркаптохинолин (тикарбостирил), чувствительность которого составляет 0,05 мкг/мл палладия. Окраска развивается при pH 1,4—2,8; светопоглощение измеряют при 450 мкм. Сопутствующие неблагородные и платиновые металлы мешают.

Для определения палладия применяют и другие реагенты, содержащие меркаптогруппу: 2, 5-димеркапто-1, 3, 4-тиодиазол (висмутиол I) и 3-фенил-3Н-5-меркапто-1, 3, 4-тиодиазолион-2 (висмутиол II). Маджумдар и Чакрабартти [682] применяли висмутиол I для определения 0,8—8,0 мкг/мл палладия по светопоглощению при 400—410 мкм. Спектр соединения не содержит резких максимумов светопоглощения. Окраска развивается мгновенно, достаточно устойчива в рекомендованных условиях и не зависит от pH. Образующийся комплекс палладия очень хорошо растворим в воде. Висмутиол II Маджумдар и Чакрабартти [682] рекомендовали для определения 0,4—8 мкг/мл палладия. При 410—430 мкм светопоглощение растворов сравнительно

мало зависит от pH, оставаясь постоянным при pH 3—10. Красный комплекс палладия с реагентом образуется мгновенно. Он нерастворим в воде, и поэтому необходимо добавление ацетона или метилцеллозольва. Этот метод считают ошибочно более чувствительным, чем метод с использованием *n*-нитрозодифениламина. Последний характеризуется более низким открываемым минимумом. Избирательность и область применимости висмутиола II примерно такие же, как и у других уже упомянутых меркаптанов. Ни один из этих реагентов не имеет преимуществ по сравнению с общепринятыми реагентами.

Этанольный раствор 5-(*n*-диметиламинобензилиден)роданина реагирует с нейтральными и слабокислыми растворами палладия с выделением фиолетового осадка [683, 684]. Образующееся комплексное соединение палладия довольно устойчиво в растворах муравьиной и пропионовой кислот. В муравьинокислых растворах максимум поглощения находится при 515 мк, в пропионокислых — при 530 мк, в солянокислых — при 515 мк. Разные препараты реагента немного различаются по величине поглощения. Поэтому при употреблении реагента из другого препарата калибровочный график нужно строить заново. Избыток реагента немножко увеличивает светопоглощение. Оптимальная область применения при использовании кювет длиной 1 см от 0,4 до 2,5 мкг/мл палладия.

В растворе пропионовой кислоты максимальное светопоглощение достигается при комнатной температуре за 10—15 мин и сохраняется более 2 час. Мешают платаина, рутений, иридиум, железо, хром, медь и золото.

Приведенные выше данные верны и для метода с использованием *тиосалициловой кислоты*, предложенного Дема и Вуасю [685]. Область применения этого реагента 0,5—2,6 мкг/мл, pH водно-ацитоновых растворов 2—4. Определению не мешают золото, медь, железо и никель. Однако это преимущество умаляется мешающим действием платины(II) и (IV) и родия.

Датта и Сен-Сарма [686] применяли *N,N'-бис-(аллилтиокарбамоил)гидразин* (дальгин), образующий с палладием оранжевый осадок с соотношением металла и реагента 1:1. Оптимальный pH растворов равен 1,2—1,3. Соединение экстрагируют хлороформом. Максимум поглощения экстракта лежит при 365 мк.

Диэтилтиофосфат используют для спектрофотометрического, титриметрического и гравиметрического определений палладия. Бусев и Иванюшин [381] подробно рассмотрели все возможности применения этого реагента (в виде его никелевой соли, растворенной в четыреххлористом углероде). Желтое комплексное соединение палладия с реагентом с соотношением 1:2

имеет максимум светопоглощения при 295 мк и чувствительность 0,0034 мкг · см⁻². Закон Бера выполняется в области концентраций палладия от 0,6 до 4 мкг/мл (в кювете длиной 1 см). Определение 6—40 мкг/мл палладия выполняют при длине волны 340 мк; эти количества можно определять и визуальным колориметрированием. Методика состоит в осаждении нерастворимого комплекса палладия с реагентом, подкислении, экстракции четыреххлористым углеродом и последующем промывании экстракта водой и раствором едкого натра для удаления избытка реагента. Сопутствующие неблагородные и платиновые металлы мешают определению. Влияние меди, железа, платины, золота и др. можно заметно уменьшить при их предварительном осаждении или селективной экстракции. Метод применялся для определения палладия в присутствии свинца. Вероятно, его можно будет с некоторыми изменениями применять для анализа пробирных свинцовых сплавов, поэтому этот метод заслуживает дальнейшей проверки. Однако утверждение автора о том, что растворы таких сплавов не содержат других платиновых металлов, неверно.

Для определения 0,8—24 мкг/мл палладия Нильш [687] предложил 10%-ный солянокислый раствор *тиомочевины*. Светопоглощение измеряют при 360—380 мк; оно не меняется в течение нескольких часов. Оптимальные количества кислоты и реагента можно изменять. Влияние сопутствующих металлов не изучалось. Метод требует дальнейшей доработки.

В интересном спектрофотометрическом методе, предложенном для определения 1—30 мкг/мл палладия, Комацу и Таки [688] использовали большой избыток 1-фенилтиосемикарбазида, который растворяет первоначально выпавший оранжево-коричневый осадок, образуя оранжево-желтый раствор, характеризующийся максимумом поглощения при 372 мк. Оптимальная концентрация уксусной кислоты равна 3 н. Как и следовало ожидать, неблагородные и некоторые благородные металлы мешают. Платаина образует с реагентом нерастворимый зеленый осадок. Для маскировки меди и серебра добавляли EDTA, для связывания железа — фторид натрия. Золото удаляли экстракцией диэтиловым эфиrom.

В качестве спектрофотометрического реагента используют и *дитиооксамид* (рубсановую кислоту). Ксавье и Рей [689] экстрагировали изоамиловым спиртом желтое соединение, образующееся при реакции между палладием, пиридином и дитиооксамидом. В водном растворе создавали pH меньше 7. Для связывания железа, кобальта и никеля добавляли EDTA.

Состав комплексного соединения палладия с рубсановой кислотой исследовали Бобтельский и Эйзенштадтер [500]. С по-

мощью кривых турбидиметрического титрования они установили, что при рН 1—3 образуется Pd_3R_2 . При избытке рубеановой кислоты это соединение превращается в PdR . При рН 7—8 образуется Pd_2R_3 , который при избытке реагента переходит в PdR_2 .

Другие методы

*Определение при помощи о-нитрозо-*m*-метоксифенола*

Кодама [690] применял этот реагент для определения 0,8—2,0 мкг/мл палладия. В методику входит выпаривание с хлорной или серной кислотой. Благодаря этому ее можно применять на разных стадиях пробирного анализа, например после растворения серебряного королька. Раствор, выпаренный до паров кислоты, смешивают в делительной воронке с реагентом и хлороформом. Хлороформенный экстракт обрабатывают раствором карбоната натрия. Светопоглощение измеряют при 420 мк.

Определение при помощи EDTA

EDTA часто применяли в спектрофотометрических методах определения палладия для связывания в комплекс сопутствующих палладию металлов. Однако ни в одной из работ ничего не говорилось о комплексах самого палладия с EDTA. Мак-Невин и Криге [691] установили что комплекс с соотношением палладия и EDTA, равным 1:1, образуется в присутствии даже 10-кратного избытка реагента, и использовали этот комплекс для спектрофотометрического определения палладия. Закон Бера выполняется при содержаниях палладия от 5 до 200 мкг/мл. Окраска развивается быстро, достаточно устойчива и мало зависит от ионной силы раствора. Растворы должны иметь рН либо 7 ± 1 , либо $1,8 \pm 0,2$. В первом случае светопоглощение измеряют при 337 мк, во втором — при 377 мк. Данные о влиянии других платиновых металлов указывают на необходимость отделения палладия. Поэтому предлагаю отделять палладий диметилглиоксимом, а затем растворять осадок в царской водке и обрабатывать соляной кислотой. Авторы [691] справедливо предполагают, что этот метод найдет основное применение в анализе сравнительно бедных растворов. Однако сомнительно, чтобы его можно было включить в одну из общих схем анализа.

Определение при помощи бромида натрия

Эрс и Таффли [157] спектрофотометрически определяли 37—360 мкг/мл палладия в виде его комплексного бромида. Следует заметить, что такие концентрации можно определить также

гравиметрическими и титриметрическими методами. Авторы [157] рекомендуют спектрофотометрический метод, так как, по их мнению, гравиметрические разделения и определения длительны и содержат такие источники ошибок, как неполнота осаждения и соосаждение других элементов. Однако это мнение ошибочно; лучший из трех методов, предложенных этими авторами [157], основанный на образовании и экстракции комплекса палладия с фенилтиомочевиной, не достигает точности некоторых гравиметрических методов. Более того, даже единичное определение по методике, требующей разрушения органических веществ и обработки царской водкой и соляной кислотой, вряд ли быстрее гравиметрического определения. Поскольку серная кислота мешает, этот метод нельзя применять для анализа корольков после обработки их серной кислотой. Колориметрическое определение палладия в виде комплексного бромида рекомендуется для определения больших концентраций. После некоторых изменений метод можно применять для анализа концентратов платиновых металлов.

Методика сводится к прибавлению избытка бромида натрия и образованию оранжево-красного комплексного бромида. Минимумы светопропускания лежат при 505 и 330 мк. Закон Бера выполняется вплоть до 200 мкг/мл палладия. Концентрацию реагента, кислотность и температуру реакции можно строго не соблюдать. Большая концентрация ионов хлора увеличивает светопропускание. Для достижения максимально интенсивной окраски отношение концентраций ионов брома и хлора должно быть не менее 20:1. Из сопутствующих неблагородных и благородных металлов допустимо присутствие никеля и небольших количеств меди. Для предварительного осаждения палладия в методике 157 рекомендованы известные методы. Кроме того, описано осаждение комплекса палладия фенилтиомочевиной и экстракция его этил- или амилацетатом.

Определение палладия в серебряных корольках

Применение спектрофотометрических методов к анализу серебряных корольков практически не получило развития. Нужно надеяться, что часть усилий, направленных на разработку методов определения палладия, будет использована для решения этой важной практической задачи. Робинсон [692] предложил метод определения палладия, основанный на предположении, что при прочих равных условиях интенсивность желто-коричневой окраски, придаваемой палладием сернокислым или азотнокислым растворам, полученным после обычного растворения серебряного королька, содержащего золото, серебро и платину,

пропорциональна количеству палладия. Этот метод рекомендовать нельзя, так как условия при пробирном анализе редко бывают равными. Кроме того, метод применим для высоких содержаний палладия и точность его мала. Большинство описанных выше методов во всех отношениях лучше этого метода.

Каталитические методы определения палладия

Каталитические методы основаны на ускорении образования окрашенных соединений, светопоглощение которых служит мерой количественного определения металла-катализатора. Несомненно, такие методы позволяют значительно повысить чувствительность определения некоторых платиновых металлов.

Нужно надеяться, что в дальнейшем каталитические свойства платиновых металлов будут шире использоваться в спектрофотометрических методах определения.

Шиокава и сотр. [693] определяли время, необходимое для получения заданной величины пропускания при образовании молибденовой сини из молибдата и двузамещенного фосфата натрия в присутствии микрограммовых количеств палладия. Метод применим для определения 4—11 мкг палладия. Однако широкому применению этого метода сильно мешают сопутствующие металлы.

ПЛАТИНА

Методы выделения и разделения шести платиновых металлов рассмотрены в обзоре [694] автора настоящей книги. Подробные методики разделения приведены в гл. 2. Наиболее употребительный метод выделения платины описан Гилкристом [192]. Он основан на образовании платины(IV) и осаждении сопутствующих ей платиновых металлов в виде гидроокисей. Этот метод (см. методику 30) можно применять после концентрирования металлов пробирной плавкой или мокрыми методами. После такого отделения платины примеси сравнительно мало мешают ее спектрофотометрическому определению.

Реагенты для спектрофотометрического определения платины, предложенные до настоящего времени, приведены в табл. 20. В качестве реагентов чаще всего применяются хлорид олова(II) и *n*-нитрозодимтиланилин; иодид калия используется реже. Последний — один из наименее избирательных реагентов вследствие легкого окисления кислых растворов иодида.

Карпов и Савченко [695] провели сравнительное изучение методов с использованием иодида калия и хлорида олова(II). Они установили, что при использовании первого реагента для

Таблица 20

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ

Reagent	Literatura	Область определения концентраций, мкг/мл	Длина волны, мкм	pH раствора или среда при попытке окраски и определении	Примеси		не мешают
					мешают	не мешают	
*Хлорид олова(II)	36, 108, 166, 244, 255, 660, 695—703	0,4—6 0,5—2 3,0—25 0,7—2,4	310 403 403 525	H ₂ SO ₄ , HClO ₄ 0,25M HCl 2,0M HCl	Pd, Ni	Rh, Ir, Au, Fe, Cu (неменьшие количества)	
* <i>n</i> -Нитрозодимтиланилин	704, 163						
Иодид калия	108, 708, 709	1,8—18	495	Разб. HCl	5	Платиноевые и неблагородные металлы, сопутствующие неблагородные металлы	
В виде тексахлороплатината	710	3,0—11	262			Ag, Pd, Cu, Au, Ni, Fe	
* <i>o</i> -Фенилдиамин Тиосемикарбазид	705 161, 711—713 706, 707	4—12 10—90 16—48	450 585 500		3—4 6,4 5—6	Платиноевые и неблагородные металлы, сопутствующие неблагородные металлы	
*Анграпниловая кислота						To же Au, Ir, Rh	
o-Аминофенол- <i>p</i> -сульфокислота	706	8—24	420	250—900	5—6		
В виде диацитоамида платины	712						
Фенилтиосемикарбазид	714						
В виде фтороплатината	715						
						Нет след- ствий	

полного развития окраски требуется 1 час, тогда как при использовании хлорида олова(II) достаточно 15 мин. Были получены данные, из которых авторы установили оптимальные концентрации, определяемые этими двумя методами. По этим данным, иодид калия позволяет определять платину в более широком интервале концентраций, чем хлорид олова(II). Иодид калия применим для определения 1—8 мкг/мл, а хлорид олова(II)—1—2 мкг/мл платины. Минимальная относительная ошибка при определении известных количеств платины в рекомендуемых интервалах и воспроизводимость при использовании обоих реагентов одинаковы и составляют 3—4%. Указанные интервалы концентраций установлены авторами и справедливы при условии разбавления всех проб до 50 мл. Авторы [695] предположили, что окрашенное соединение, образующееся при реакции платины(IV) с хлоридом олова(II), содержит платину(II). Они согласны с Дейвисом [244], утверждавшим, что интенсивность возникающей окраски обратно пропорциональна концентрации соляной кислоты в растворе.

Определение при помощи олова(II)

Дейвис [244], видимо, первым применил хлорид олова(II) для колориметрического определения платины. Он определял визуально 2,5—100 мкг/мл платины. Окраска полностью развивалась за 10 или 15 мин и была устойчива в течение нескольких часов. Перед колориметрированием платину осаждали, отделяли, переводили в соль и затем растворяли в соляной кислоте. Для количества платины, меньших 0,2 мг, колориметрический метод дает более точные результаты, чем гравиметрический, а для больших количеств платины — наоборот.

Вёльблинг [36] прибавлял хлорид олова(II) к растворам платины, палладия, родия и иридия, содержащим хлорид аммония, а затем экстрагировал образующееся соединение платины этилацетатом. Однако методика носит качественный характер и не содержит подробностей.

Сендел [108] применял хлорид олова(II) для анализа проб, содержащих 0,5—2 мкг/мл платины. Интенсивность окраски зависит от концентрации соляной кислоты; рекомендуемая концентрация этой кислоты — около 0,25 M. Окраска развивается очень быстро и не изменяется. Из платиновых металлов больше всех мешает определению палладий. Рутений мешает меньше, а малые количества родия, иридия и золота почти не мешают. Небольшие количества железа и меди не вредят. Указано, что

из 1 M солянокислого раствора экстракцией простыми и сложными эфирами можно выделить платино(II)хлористоводородную кислоту.

Наиболее полные сведения о методе с использованием олова(II) опубликовали Эрс и Мейер [660, 696, 697]. Их данные и методики с небольшими изменениями автор книги успешно применял для анализа различных платиновых солей, отделенных полностью или частично от сопутствующих металлов.

Оптимальная область концентраций составляет 3—25 мкг/мл, а относительная ошибка в этих пределах — около 1%. При определении около 10 мкг/мл ошибка минимальна. При измерении оптической плотности растворов, содержащих 50—60 мкг/мл платины, по отношению к стандартному раствору с концентрацией 50 мкг/мл ошибку можно уменьшить до 0,1%. Чувствительность реакции $0,024 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. Минимум светопропускания раствора лежит при 405 мк. Закон Бера выполняется вплоть до 30 мкг/мл платины. В дифференциальном методе [660] закон Бера выполняется вплоть до концентрации 70 мкг/мл.

Мешающее действие сопутствующих благородных металлов возрастает в следующем порядке: палладий, золото, родий, осмий, рутений, иридий. Относительно влияния иридия в литературе существуют некоторые разногласия. Мильтнер и Шипман [698] нашли, что в 0,3 н. кислоте иридий больше мешает определению платины, чем в 2 н. При более низкой кислотности светопоглощение быстро увеличивается во времени, а в 2 н. кислоте оно убывает. Через 3 час после приготовления растворов влияние родия становится минимальным. Однако и при более низкой кислотности, если содержание родия мало, а разделение металлов нежелательно, влияние родия можно устранить, измерив светопоглощение комплекса платины сразу после смешивания реагентов.

Другие платиновые металлы можно легко отделить от платины гидролизом, окислив платину(II) до платины(IV). Золото можно осадить каким-либо органическим восстановителем или другим реагентом. Некоторые из часто встречающихся неблагородных металлов не мешают определению. Напротив, никель мешает и отделить его не всегда легко. Хром и теллур мешают определению, но их легко удалить. Немного мешают сульфаты и нитраты. Химик-аналитик должен помнить, что эти и другие, подобные им сведения о влиянии примесей найдены по отклонению величины светопоглощения при добавлении примесей к испытуемому раствору непосредственно перед определением. Поэтому эти данные нельзя сравнивать с результатами,

полученными в тех случаях, когда смесь солей платины и сопутствующих металлов подвергалась с самого начала всем операциям анализа. Необходимо только помнить, что после выпаривания с серной кислотой до ее паров при помощи гидролиза платину нельзя количественно отделить от других металлов. Для отделения платины от перечисленных выше мешающих катионов можно применять экстракцию. Этот метод будет обсужден ниже.

Природа желто-оранжевых растворов, полученных в результате реакции с оловом(II), пока неизвестна, однако это не коллоидные растворы, и поэтому на устойчивость образующегося комплекса не слишком сильно влияют присутствие солей, кислотность и т. п. Окраска развивается почти мгновенно и устойчива в пределах 0,1% в течение нескольких дней. При более продолжительном стоянии окраска бледнеет, однако ее можно восстановить при повторном добавлении соли олова(II). Влияние количества хлорида олова(II) и соляной кислоты было предметом нескольких исследований. Мильнер и Шипман [698] показали, что немалое значение имеет состав раствора хлорида олова(II). После того как было установлено, что светопоглощение раствора 0,3 н. по кислоте сильно зависит от степени чистоты реагента (х. ч. или технич.), обнаружили, что для повышения точности необходимо присутствие некоторого количества олова(IV). Поскольку хлорид олова(II) вызывает развитие окраски, а олово(IV) не подавляет реакцию и поскольку в присутствии смеси этих солей получены удовлетворительные результаты, считают, что образующийся комплекс содержит олово в обеих степенях окисления. Трудности, обусловленные химическими свойствами хлорида олова(II), могут быть устранены, если перед добавлением хлорида олова(II) концентрация соляной кислоты в растворе равна 0,7 M. Следует избегать прибавления реагента к растворам с более низкой кислотностью, так как при последующем разбавлении кислоты окраска может не развиться полностью.

Если придерживаться рекомендованной ниже кислотности, концентрация олова(II) не будет оказывать большого влияния на интенсивность окраски.

Получены некоторые интересные данные, касающиеся характера реакции с хлоридом олова(II). Эрс [696] изучал химизм взаимодействия этого реагента с платиной и доказал присутствие различных продуктов реакции. Реакция с фениларсениевой кислотой, способной селективно осаждать четырехзарядные катионы, указала на присутствие в растворе $[PtSn_4Cl_4]^{+}$. Эрс пришел к заключению, что имеющихся химических доказа-

тельств недостаточно, чтобы правильно объяснить характер связей олова и хлорид-ионов в комплексе*.

Мильнер и Шипман [698] утверждали, не приводя доказательств, что при кислотности 1,5—2,5 н. образуется «истинный» комплексный хлорид олова и платины. При низкой кислотности, первоначально рекомендованной Сенделом [108], на ход реакции влияет олово(IV), и поэтому при использовании химически чистого хлорида олова(II) получается невоспроизводимая и менее интенсивная окраска, чем при применении технического препарата.

На основании литературных данных можно считать, что для реакции между платиной и хлоридом олова(II) наиболее благоприятна приблизительно 2 н. концентрация кислоты и что состав образующегося окрашенного соединения неизвестен. Оптимальная длина волны, при которой измеряют оптическую плотность, 403 мк.

Берман и Гудхью [699], введя изменения в методику с использованием хлорида олова(II), повысили ее чувствительность по сравнению с методикой Эрса и Мейера [660] в пять раз. Для этого они значительно уменьшили количество хлорида олова(II) и добавили серную и хлорную кислоты, стабилизирующие окрашенное соединение и вызывающие гипсохромный сдвиг полосы поглощения в спектре.

В присутствии хлорной кислоты происходит заметное ослабление окраски, частично вызываемое действием света. В присутствии 5 мл концентрированной хлорной кислоты желтая окраска развивается за несколько минут и не изменяется по меньшей мере 4 час. Количество серной кислоты строго не лимитируется, однако выпаривания до паров следует избегать. Если же по недосмотру раствор нагреется до выделения паров серной кислоты, то для удаления летучих кислот, разрушающих окраску комплекса, нужно добавить в раствор несколько миллилитров соляной кислоты и прокипятить его. При слишком малом содержании серной кислоты результаты занижаются. Светопоглощение измеряют при 310 мк. Рекомендуемая область концентраций платины составляет 0,4—6 мкг/л (в кюветах длиной 1 см) и 0,08—1,2 мкг/мл (в кюветах длиной 5 см). Используют кварцевые кюветы, поскольку область 310 мк

* В настоящее время появилось большое число исследований, посвященных соединениям платиновых металлов с хлоридом олова. Эти соединения были выделены в твердую фазу и изучены различными физическими и физико-химическими методами. Считают, что металлы входят в состав комплексного многоядерного аниона, содержащего в качестве лиганда $SnCl_3^-$ (см. прим. ред. на стр. 223). — Прим. ред.

лежит вблизи 320 мкм — предела, допустимого при использовании кювет из стекла корекс. Однако авторы нашли, что специальные приспособления для измерений в ультрафиолетовом свете не обязательны. Измерения можно проводить в кюветах из стекла корекс, если использовать в качестве источника света вольфрамовую лампу и втрое увеличить ширину щели. Ниже приведена методика определения платины (методика 180). Ее можно применять, например, для анализа растворов, содержащих азотную кислоту, поскольку ход анализа предусматривает ее удаление. Влияние сопутствующих металлов проверялось введением их в смесь и проведением всех операций, предшествующих измерению светопоглощения. Платиновые металлы обычно мешают определению, но иридий — в меньшей мере. Из сопутствующих неблагородных металлов меньше всех мешают хром, железо и медь. Как и во всех других спектрофотометрических методах определения платины, в этом методе рекомендуется ее предварительное отделение.

Устойчивость комплекса платины с хлоридом олова(II) неизначительно зависит от количества реагента, однако в методике рекомендована его минимальная концентрация. Оптимальное количество свежеприготовленного реагента для определения платины в указанной выше области концентраций составляет 2 мл.

Файе и Инман [255] ввели полезные изменения в методику определения платины с хлоридом олова(II). Платину отделяли от палладия с помощью колонки с анионитом, затем элюировали хлорной кислотой и выпаривали элюат с серной кислотой до ее паров.

После обработки соляной кислотой и добавления хлорида олова(II) платину экстрагировали из раствора смесью трибутилфосфата и гексана. Органическую фазу отделяли центрифугированием и измеряли светопоглощение в кювете из стекла корекс длиной 1 см.

Следует отметить, что определение платины с хлоридом олова(II) после ионообменного разделения сильно затрудняется из-за присутствия органических веществ. Кобурн и сотр. [207] установили, что смесью азотной и серной кислот разрушить органические соединения не удается, а смесь хлорной и азотной кислот их разрушает.

Метод с использованием хлорида олова(II) применяли для анализа бинарных сплавов, содержащих уран и менее 5% платины. При больших содержаниях платину определяли гравиметрически. Вагнер [700] и Шмуляковский [701] использовали хлорид олова(II) для определения платины в катализаторах. Струшинский и Хвастовская [166] предложили методику опре-

деления платины в катодных шламах с экстракцией и без экстракции.

Методика 179 [108]. Вариант А

Реагенты

Стандартный раствор платины. К 0,500 г чистой платиновой губки приливают 5 мл царской водки (1 : 3). Слегка подогревают, если нужно, и выпаривают раствор на паровой бане. Остаток смачивают соляной кислотой и снова выпаривают на бане. Этую операцию повторяют еще раз, после чего добавляют 10 мл дважды перегнанной воды. Фильтруют раствор в мерную колбу емкостью 500 мл. Фильтр озолят, обрабатывают 1 мл царской водки и повторяют все вышеописанные операции выпаривания с соляной кислотой и фильтрования. Прибавляют соляную кислоту до 0,1 M концентрации и доводят раствор до метки дважды перегнанной водой. Титр определяют тиофенолом, как описано в методике 101.

Раствор хлорида олова(II). Готовят 1,0 M раствор дигидрата хлорида олова(II) в 3,5 M соляной кислоте. Полученный раствор фильтруют через фильтрующий тигель с пористым дном А2. Если раствор нужно хранить несколько дней, то во избежание окисления его поверхность покрывают слоем ксиола.

Ход анализа. В мерную колбу на 50 мл к 25—1000 мкг платины приливают 5 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл раствора хлорида олова(II) (примечание 1). Доводят объем раствора до метки (примечание 2) и измеряют светопоглощение при 403 мкм. Окраска устойчива в течение нескольких дней.

Если окрашенное соединение экстрагируют, то к раствору добавляют 5,0 мл изомамилацетата и измеряют светопоглощение прозрачного органического слоя при 398 мкм по отношению к холостой пробе, подвергнутой всем операциям по методике. Окраска устойчива в течение одного часа.

Примечания. 1. Если окрашенное соединение экстрагируют, к раствору для ускорения разделения фаз добавляют 10 мл 20%-ного раствора хлорида аммония.

2. В присутствии значительных количеств родия прибавляют только 1 мл соляной кислоты и 1 мл раствора хлорида олова(II) и сразу же измеряют светопоглощение.

Методика 180 [699]. Вариант Б

Реагенты

Стандартный раствор платины. Приготавливают так же, как в методике 179.

Раствор хлорида олова(II). Приготавливают, как в методике 179, из дигидрата хлорида олова(II) 2%-ный (вес/объем) раствор хлорида олова(II), 1,5 M по соляной кислоте.

Ход анализа. Раствор, содержащий платину, помещают в маленькую колбу Эрленмейера, прибавляют 6 мл концентрированной серной кислоты и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Осторожно нагревают, не доводя до выпадения паров серной кислоты. Затем раствор охлаждают и переносят в мерную колбу на 25 мл, тщательно обмыв реакционную колбу несколько раз небольшими объемами воды. Прибавляют 5 мл концентрированной хлорной кислоты и затем 2 мл раствора хлорида олова(II). Раствор разбавляют до метки водой и перемешивают, встрахивая несколько минут. Измеряют светопоглощение при 310 мкм по отношению к раствору реагента.

Примечание: Рекомендуется использовать водородную лампу и кварцевые кюветы, однако можно применять вольфрамовую лампу и кюветы из стекла корекс при значительно увеличенной ширине щели кварцевого спектрофотометра Бекмана модель DU.

По третьему методу используется хлорид олова(II) в сочетании с экстракцией. Были предложены различные экстрагенты. Эрс и Мейер [660] применяли амилацетат, в котором комплекс платины с хлоридом олова(II) имеет ту же спектральную характеристику, что и в водном растворе, но окраска его менее устойчива. При добавлении резорцина окраска сохраняется в течение часа, однако светопропускание окрашенного экстракта воспроизводится с точностью приблизительно до 0,5% его абсолютной величины. Этот экстракционный метод, как и другие, можно применять для концентрирования платины, однако при экстракции не всегда достигается уменьшение влияния других элементов. Иногда происходит даже обратное явление. Так, после экстракции амилацетатом влияние сопутствующих металлов несколько уменьшается, но мешающее действие родия возрастает и, несмотря на изменения в методике, устранить влияние палладия все еще не удалось.

Фигуровский [702] и Полуэктов и Спивак [703] успешно применяли в качестве экстрагента для платины этилацетат. Последние авторы экстрагировали платину после соосаждения ее с ртутью, образующейся при восстановлении хлоридом олова(II). Чувствительность определения [703] составляет 0,03 мкг/мл при навеске 10 г. Янг [156] рекомендовал экстракцию дитизоном для выделения платины, палладия и золота и их последующего титrimетрического определения (см. методику 36). Поллард [161] предложил титrimетрический метод, основанный на экстракции диэтилдитиокарбамата платины(II) из солянокислых растворов, содержащих хлорид ртути(II) и следы комплекса платины с хлоридом олова(II). Ио и Кирклэнд [163] применяли измененный вариант этого метода, заключающийся в одновременной экстракции диэтилдитиокарбаматных комплексов платины и палладия хлороформом (см. методику 20).

Файе и Иман [255] ввели экстракцию в метод, предложенный Берманом и Гудхью [699]. Их метод (методика 181) пригоден для анализа растворов после отделения платины от палладия анионным обменом и элюирования ее хлорной кислотой, как описано в методике 42.

Методика 181 [255]

К хлорнокислому элюату добавляют 2 мл концентрированной серной кислоты и выпаривают до ее паров. Раствор охлаждают, добавляют 5 мл 12 M соляной кислоты и снова выпаривают до паров серной кислоты. Продолжают 5 мл 12 M соляной кислоты, смывают раствор в делительную воронку емкостью 60 мл и разбавляют раствор водой до 50 мл. Прибавляют 5 мл раствора хлорида олова(II) (1 M по хлориду олова(II) и 2 M по соляной кислоте), 10 мл раствора трибутилфосфата (10 мл трибутилфосфата в 200 мл гексана) и встряхивают воронку 1 мин. После разделения фаз водную фазу

отбрасывают. Органическую фазу центрифигируют и измеряют светопоглощение в кварцевой кювете длиной 1 см при 350 мкм по отношению к холостой пробе, подвергнутой всем операциям, указанным в методике. Калибровочный график строят таким же образом.

Приведенный ниже вариант метода с использованием хлорида олова(II) обычно применяется для анализа растворов, полученных после хроматографического [107] или гидролитического [144] разделения, и растворов, содержащих только следы платиновых металлов. Его можно применять для определения платины в содержащих платину полосках хроматограмм, полученных по методикам 48 и 49.

Методика 182 [252]

Полоску хроматограммы, содержащую платину, опускают в стакан с 10 мл 3 M соляной кислоты емкостью 30 мл и оставляют смесь на 10 мин, время от времени перемешивая ее. Переносят осадок, декантируя на фильтр из бумаги ватман № 40 и собирают раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, в которую налито 5 мл 1 M раствора хлорида олова(II) в 3,5 M соляной кислоте. Промывают осадок на фильтре 10 мл 3 M соляной кислоты для извлечения всей платины и затем водой порциями по 5 мл, так чтобы общий объем фильтрата был равен 50 мл. Измеряют светопоглощение при 402 мкм по отношению к раствору реагента.

Определение при помощи *n*-нитрозодиметиланилина

n-Нитрозодиметиланилин [163, 704] образует с платиной оранжево-красный раствор. Чувствительность метода равна 0,0029 мкг·см⁻²; практически определяемая концентрация при использовании кюветы длиной 1 см 0,015 мкг/мл. Оптимальный интервал концентраций 0,7—2,4 мкг/мл; в пределах этого интервала средняя и максимальная точность равны соответственно 1,4 и 3%. Окрашенные растворы характеризуются максимумами поглощения при 550 и 525 мкм. Последний максимум используют для определения платины. Полагают, что окрашенные растворы содержат два разных комплекса, один из которых имеет формулу Pt[(CH₃)₂N·C₆H₄NO]₂Cl₂. Темно-зеленые кристаллы этого комплексного соединения характеризуются единственным максимумом светопоглощения при 518 мкм.

По некоторым данным, цветную реакцию дает платина(II), а платина(IV) сначала восстанавливается реагентом до платины(II), что является одним из факторов, определяющих скорость развития окраски. Окраска неизменна не менее 24 час. Чтобы окраска всегда развивалась одинаково, необходимо брать избыток реагента по сравнению с платиной (в молях) и стандартизировать объем растворов, время нагревания и концентрацию буферных растворов. Окраска развивается медленно,

поэтому требуется нагревание. Можно применять два способа нагревания: при 85° в присутствии этанола и при 100° без этанола. Если растворы выдерживают при 85° более 90 мин, а при 100° более 45 мин, то они обесцвечиваются, вероятно, вследствие окисления избытка реагента. При рекомендованном времени нагревания развитие окраски происходит примерно на 93% от максимальной ее интенсивности. При температуре 85° рекомендуется нагревание в течение 60 мин с допустимым отклонением ± 5 мин. При 100° рекомендуется нагревание в течение 20 мин с допустимым отклонением ± 2 мин.

Специфическим затруднением в этом методе является склонность избытка реагента к осаждению при охлаждении растворов. Эту трудность устраниют добавлением этанола. Объем реакционной смеси подбирают с таким расчетом, чтобы способствовать быстрому развитию окраски.

На результаты влияет изменение pH и количества буферного раствора. Максимально интенсивная окраска образуется в буферных растворах с pH 3,8 (ацетат натрия — уксусная кислота) или с pH 3,0 (ацетат натрия — соляная кислота). В приведенной методике применяют буферный раствор, составленный из последних компонентов с pH $2,2 \pm 0,2$, поскольку такое значение pH позволяет отдельно определить палладий. Количество добавляемого буферного раствора не должно отклоняться от оптимального более чем на 0,5 мл. При определении этим методом мешают все платиновые металлы и многие из сопутствующих неблагородных металлов. Ниже приведена еще одна методика, применяемая для анализа растворов, содержащих платину и палладий (методика 185). Небольшие количества сульфатов допустимы; влияние сульфатов, образовавшихся после выпаривания с серной кислотой до ее паров, не изучено. В присутствии сульфатов рекомендуется метод Бермана и Гудью (методика 180).

Методика 183 [704]

Реагенты

Стандартный раствор платины. Стандартный раствор комплексного хлорида платины получают при осторожном нагревании точной навески (1 г) «чистой» платины с 10 мл царской водки. Раствор выпаривают почти досуха, добавляют 2 мл соляной кислоты (1:1) и снова выпаривают почти досуха. Эту операцию повторяют трижды, чтобы удалить из раствора окислы азота. Остаток переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 4 мл концентрированной соляной кислоты и доводят раствор до метки водой. Полученный таким образом исходный стандартный раствор содержит 10 мг/мл платины в 0,5 M соляной кислоте. Титр устанавливают гравиметрически из аликовой части в 5 мл по методике 101. Менее концентрированные стандартные растворы приготавливают соответствующим разбавлением. Раствор

концентрации менее 100 мкг/мл готовят заново ежедневно, так как концентрация платины в таких разбавленных растворах постепенно убывает.

Раствор *n*-нитрозодиметиланилина. Растворяют 50 г *n*-нитрозодиметиланилина, предварительно перекристаллизованного из 25%-ного этанола, в 50 мл свежеперегнанного абсолютного этанола. Этanol, длительное время соприкасавшийся с воздухом, вызывает обесцвечивание при нагревании смеси растворов.

Буферный раствор. Добавляют 50 мл 4 M раствора ацетата натрия к 53 мл 4 M соляной кислоты; pH этого раствора должен быть равен $2,2 \pm 0,2$.

Ход анализа. К раствору, содержащему 35—120 мкг платины в виде гексахлорплатината и помещенному в мерную колбу из боросиликатного стекла емкостью 50 мл, добавляют 0,1 н. раствор едкого натра или 0,1 M раствор соляной кислоты до pH между 2 и 3. Затем добавляют 1 мл буферного раствора и 1 мл раствора *n*-нитрозодиметиланилина. Обмывают стеки колбы 5 мл свежеперегнанного этанола; pH раствора после этого равен $2,2 \pm 0,2$. Нагревают раствор в течение 60 мин на паровой бане при $85 \pm 2^\circ$. Быстро охлаждают любым способом и доводят до метки 95%-ным этанолом. Раствор сравнивания приготавливают точно так же, только не добавляют в него платины. Измеряют светопоглощение при 525 мкм.

Примечание. Если раствор нагревают при 100° , методика остается той же, только колбу обмывают не этанолом, а дистиллированной водой. Легкое помутнение исчезает при нагревании или при последующем разбавлении этанолом. Нагревают при 100° в течение 20 мин. Конрад и Эванс [63] успешно применяли такую методику после экстракции железа хлороформенным раствором купферона.

Другой вариант метода с использованием *n*-нитрозодиметиланилина предложили Уэстленд и Бимиш [53]. Они установили, что при применении водного раствора реагента можно увеличить точность определения. Однако водный раствор менее устойчив, чем этанольный. Реагент трудно растворим в воде, а после растворения его в горячей воде необходимо отфильтровывать осадок, постепенно выделяющийся в течение нескольких дней. Следовательно, концентрацию реагента трудно воспроизвести, поэтому стандарты нужно готовить для каждой новой порции реагента.

Методика 184 [53]

Приготавливают раствор, содержащий 165 мг *n*-нитрозодиметиланилина в 100 мл воды, перемешивая горячую смесь в течение 30 мин и отфильтровывая нерастворившийся остаток. Приливают 3 мл этого раствора к раствору комплексного хлорида платины с pH 2,2. (методика 183). Полученный раствор нагревают 25 мин при 85° и разбавляют водой до 50 мл. Измеряют светопоглощение при 515 мкм в кювете длиной 5 см по отношению к раствору реагента, подвергнутому всем операциям по методике.

Определение платины по разности светопоглощения

Йо и Кирклэнд [163] применяли *n*-нитрозодиметиланилин для определения платины и палладия из одного раствора без разделения (методика 185). Описан также экстракционный

метод разделения этих двух металлов с последующим определением платины (см. методику 20). Определение без разделения основано на том, что реакция между платиной(II) и *n*-нитрозодиметиланилином при комнатной температуре не начинается в течение нескольких часов, в то время как палладий в этих же условиях сразу образует окраску с реагентом. Спектры поглощения красных комплексов обоих металлов сходны (рис. 3).

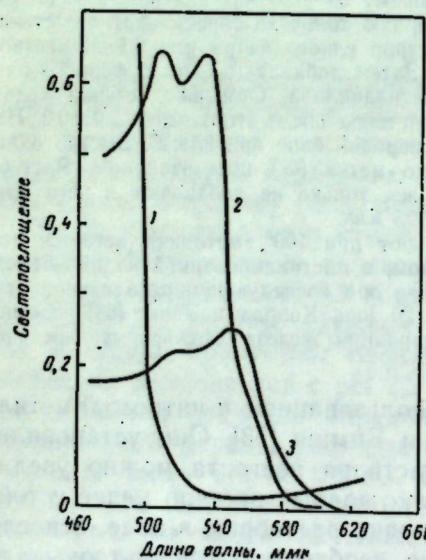


Рис. 3. Спектры поглощения комплексов платины и палладия с *n*-нитрозодиметиланилином [163].
1 — реагент; 2 — комплексное соединение реагента с палладием; 3 — комплексное соединение реагента с платиной.
Концентрации металлов 0,8 мкг/мл.

Метод заключается в определении палладия в одной аликовтной части раствора при комнатной температуре и суммы обоих металлов в другой аликовтной части при нагревании. Подробности даны в методике 185. Метод применим при соотношении палладия и платины от 10:1 до 1:60. Для создания $\text{pH } 2,2 \pm 0,2$ применяют буферную смесь ацетата натрия и соляной кислоты (методика 183). Такое значение pH выбрано для повышения устойчивости комплекса палладия с реагентом, хотя для увеличения чувствительности определения платины лучше использовать ацетатный буферный раствор с $\text{pH } 3$. Чувствительность метода в пределах обычно определяемых концентраций палладия равна $0,0067 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$.

Методика 185 [163]

а) **Определение палладия.** Отбирают аликовтную часть раствора, содержащего платину и $12\text{--}40 \text{ мкг}$ палладия, доводят pH до 2—3, а объем до 10 мл. Прибавляют 1 мл буферного раствора ацетат натрия — соляная кис-

лота (методика 183). К полученному раствору, имеющему $\text{pH } 2,2 \pm 0,2$, приливают 1 мл этанольного раствора *n*-нитрозодиметиланилина, содержащего 5 мг реагента в 1 мл, и 5 мл дистиллированной воды, если платину определяют после нагревания при 100° , или же 5 мл абсолютного этанола, если ее определяют после нагревания при 85° . Раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 5 мин, после чего разбавляют 95%-ным этанолом до 50 мл. Измеряют оптическую плотность оранжево-красного раствора при 525 мкм по отношению к раствору реагента и определяют содержание палладия по калибровочному графику, полученному таким же образом.

б) **Определение суммы платины и палладия.** Отбирают аликовтную часть раствора, содержащего платину и палладий, с таким расчетом, чтобы оптическая плотность попала в область, наиболее точно определяемую спектрофотометрически (пропускание приблизительно 20—60% или поглощение 0,2—0,7). Создают $\text{pH } 2\text{--}3$ и доводят объем раствора до 10 мл. Затем добавляют 1 мл буферного солянокислого раствора ацетата натрия ($\text{pH } 2,2 \pm 0,2$) и 1,00 мл раствора *n*-нитрозодиметиланилина (5 мг реагента в 1 мл). Приливают 5 мл дистиллированной воды и нагревают раствор при 100° в течение 20 мин или добавляют вместо воды 4 мл свежеперегнанного этанола и нагревают раствор при 85° в течение 60 мин. Быстро охлаждают до комнатной температуры, доводят до метки 95%-ным этанолом и измеряют светопоглощение при 525 мкм по отношению к раствору реагента, который нагревали при той же температуре в течение такого же времени.

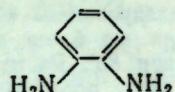
Светопоглощение платины можно вычислить по уравнению

$$A_{\text{Pt}} = A_{\text{Pt+Pd}} - A_{\text{Pd}},$$

где $A_{\text{Pt+Pd}}$ — суммарное светопоглощение платины и палладия, определенное по (6); A_{Pd} — светопоглощение палладия, определенное по (а). При расчете нужно ввести поправку, если для определения палладия и суммы платины и палладия взяты различные по величине аликовтные части; A_{Pt} — светопоглощение платины.

Райан [656] применял *n*-нитрозодифениланилин для получения комплекса с платиной, экстрагируемого этилацетатом или хлороформом. Однако от использования этого экстракта для количественного определения платины пришлось отказаться, так как окраска сильно зависит от времени кипячения. Конрад и Эванс [63] применяли *n*-нитрозодифениланилин для определения платины в катализаторах крекинга нефти после отгонки платины в виде хлорида при высокой температуре. Предварительно экстрагировали железо раствором купферрона в хлороформе. Авторы [63] подтвердили правильность выбранной величины pH , равной 2,2 с допустимыми отклонениями не более $\pm 0,05$. После добавления реагента колбу погружали в кипящую воду точно на 20 мин, затем вынимали и сразу же опускали в баню с температурой воды 20° на $5 \pm 0,2$ мин. Разбавляли раствор до нужного объема дистиллированной водой, имеющей $\text{pH } 2,2$, и затем измеряли светопоглощение при 525 мкм.

Определение при помощи о-фенилендиамина



о-Фенилендиамин [705] образует с платиной(IV) оранжевый раствор. Оптимальная область концентраций 4—12 мкг/мл, оптимальная длина волны 450 мкм и чувствительность определения 0,003 мкг·см⁻². Комплексное соединение образуется при pH 3—4 за 25 мин и устойчиво в течение 1 час. Светопоглощение возрастает при увеличении pH до 3 и убывает при pH более 4. Отношение платины к реагенту в комплексе равно 1:2. Сопутствующие платиновые и неблагородные металлы мешают определению.

Методика 186 [705]

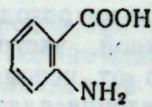
Реагенты

Раствор о-фенилендиамина. Приготавливают 1%-ный раствор, растворяя 1,0 г перекристаллизованного о-фенилендиамина (т. пл. 102°) в 100 мл воды, подкисленной несколькими каплями уксусной кислоты.

Буферный раствор с pH 3,42. Сливают 0,5 мл 0,2 н. раствора ацетата натрия с 9,5 мл 0,2 н. уксусной кислоты.

Ход анализа. В мерную колбу на 25 мл к раствору, содержащему платину, добавляют 5 мл 1%-ного раствора о-фенилендиамина. Доводят до метки буферным раствором с pH 3,42 и оставляют на 25 мин. Измеряют светопоглощение при 450 мкм по отношению к раствору реагента.

Определение при помощи антракиловой кислоты



Антракиловая кислота образует с платиной(IV) красно-фиолетовый комплекс с соотношением металла и реагента 1:1, характеризующийся максимумом светопоглощения при 500 мкм [706]. Оптимальная область концентраций 16—48 мкг/мл, чувствительность 0,068 мкг·см⁻². Закон Бера выполняется в области 4—64 мкг/мл платины. К сожалению, опубликовано недостаточно данных о влиянии кислотности, солевого состава раствора и т. п. Однако в более ранней работе [707] указано, что оптимальное значение pH равно 5±0,5. Увеличение объема реагента с 3 до 4 мл не оказывает влияния на результаты. Большие количества реагента приводят к уменьшению светопоглощения. Скорость возникновения окраски мала. Максимальной интенсивности окраски можно достичь при нагревании раствора на паровой бане в течение 15—20 мин. Более длительное нагревание вызывает уменьшение светопоглощения. Следует отметить, что реагент не избирателен; медь, никель, железо, родий и рутений мешают определению. Эквимолярные количества палладия и иридия допустимы. Азотную кислоту удаляют соответствующим способом.

Установлено [706], что о-аминофенол-п-сульфокислота также образует окрашенный комплекс с платиной(IV), характеризующийся максимумом поглощения при 420 мкм. Чувствительность определения равна 0,025 мкг·см⁻². Максимальное развитие окраски требует добавления к раствору платины(IV) 1 мл 1%-ного раствора реагента, установления pH, равного 5—6, и около 2 час времени. Оптимальная область концентраций 8—24 мкг/мл. Закон Бера выполняется в интервале от 1 до 26 мкг/мл.

Антракиловая кислота применима для определения платины скорее, чем другие, более известные реагенты. Подробная методика приведена ниже.

Методика 187 [706]

Реагент. Раствор антракиловой кислоты (2%-ный). Сuspendируют 2 г антракиловой кислоты в 100 мл воды и добавляют минимальное количество раствора карбоната натрия, необходимого для растворения реагента.

Ход анализа. К раствору платинохлористоводородной кислоты добавляют 5 мл раствора антракиловой кислоты и воды до 15 мл. Затем, добавляя 0,1 н. раствор едкого натра, создают pH 5. Раствор нагревают в течение 15 мин на паровой бане, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до 25 мл водой и измеряют светопоглощение при 500 мкм по отношению к раствору реагента.

Другие методы

Определение при помощи иодида калия

Иодид калия часто применяют для спектрофотометрического определения платины. Однако это один из наименее избирательных реагентов, что объясняется легкостью окисления подкисленных растворов иодида калия. Растворение платины обычно связано с окислением, поэтому перед проведением реакции с иодидом должны быть приняты меры для удаления оставшихся в растворе окислителей. Иодид калия реагирует с некоторыми из платиновых металлов, а также со многими из сопутствующих неблагородных металлов, например со свинцом и железом. Вероятно, первым применил иодид калия для колориметрического определения платины Мингей [708]. Он использовал этот реагент для определения платины в россыпях, сравнивая

полученную окраску с окраской свежеприготовленных стандартных растворов, поскольку в постоянных стандартных растворах выпадал осадок. Мингей пришел к выводу, что метод прост, легко выполним, точен и позволяет в сравнительно короткое время выполнить большое число определений или контрольных анализов.

По мнению Ардаха, Сиборна и Гранта [709], давших лучшее описание метода с использованием иодида, метод вовсе не так прост и не свободен от затруднений, как это утверждал Мингей. Авторы [709] нашли, что при оптимальной концентрации (2–4 мкг/мл) окраска полностью развивается при комнатной температуре только через 16–18 час, хотя интенсивность окраски через 1 час после приготовления раствора уже составляет примерно 90% максимальной величины. Нагревание растворов до 40° перед добавлением иодида калия ускоряет развитие окраски, однако нагревание их до температуры, близкой к 100°, мешает развитию окраски. Образовавшуюся окраску трудно разрушить. В постоянных растворах платинохлористоводородной кислоты окраска развивается быстрее, чем в свежеприготовленных. Нагревание до 50° после прибавления иодида калия способствует быстрому возникновению окраски, однако при этом она не достигает той интенсивности, что при комнатной температуре. При продолжительном нагревании при 50° раствора, содержащего 1 мкг/мл платины, он обесцвечивается, а окраска более концентрированных растворов при такой подготовке бледнеет. Добавление избытка реагента, а также выдерживание раствора на солнечном свету не влияют на окраску. Поскольку сопутствующие металлы, такие, как золото, серебро, медь, никель и т. п., мешают определению, предложены различные способы отделения платины. На оттенок окраски, ее интенсивность и скорость развития влияют минеральные кислоты, за исключением соляной.

Сендел [108], обсуждая иодидный метод, отмечал, что высокая кислотность растворов нежелательна, так как она способствует выделению иода. Растворы не должны содержать окислителей, а также палладия, золота, железа, меди и висмута. Рекомендуемая область концентраций 0,5–6 мкг/мл. Минимум пропускания лежит при 490 мк, поэтому при измерении рекомендуют использовать сине-зеленый светофильтр. Интенсивность окраски при комнатной температуре возрастает. Сендел рекомендует выдерживать растворы после приготовления в течение часа в темноте. Автор настоящей книги установил, что закон Бера выполняется вплоть до 14 мкг/мл платины, если измерять светопоглощение на спектрофотометре Бекмана при 495 мк. Наиболее удобная область концентраций для приме-

нения метода 1,8–18 мкг/мл. Умеренные количества хлорида натрия мешают определению.

Определение в виде гексахлороплатината

Кирклэнд и Ио [710] предложили для определения 3–11 мкг/мл платины фотометрический метод, основанный на измерении светопоглощения гексахлороплатината в ультрафиолетовой области спектра при 262 мк.

Растворы хлороплатината с pH около 5 устойчивы в течение нескольких часов, и измерение светопоглощения можно проводить с точностью до $\pm 1\%$. Метод, как и другие подобного рода, подвержен очень сильному влиянию различных факторов и поэтому не может быть применен к анализу природных материалов, содержащих платину. Если же состав материала сравнительно прост, метод может быть использован и отличается высокой чувствительностью.

Определение при помощи тиосемикарбазида

Рубини де Треццо [711] применял тиосемикарбазид для определения 10–90 мкг/мл платины, однако им приведено мало данных. Яркая окраска образующегося соединения привлекла к этому методу внимание Полларда [161]. Было найдено, что максимум поглощения лежит при 585 мк и оптимальное значение pH конечного раствора составляет 6,4. Такая низкая кислотность является неблагоприятным фактором, так как может привести к гидролизу. Поскольку стало очевидным, что результаты недостаточно воспроизводимы и сильно зависят от присутствия малых количеств сопутствующих неблагородных металлов, от этой методики, возможно преждевременно, отказались. Позднее Барковский и Кульберг [713], изучив реакцию хлороплатината с тиосемикарбазидом в щелочном растворе, нашли, что интенсивная окраска связана с образованием в растворе индивидуального соединения. Было установлено, что область определимых концентраций лежит в пределах 100–1000 мкг/мл и значительные количества золота, иридия и родия не мешают. Возможно, что этот метод еще найдет применение.

Барковский [713] применял тиосемикарбазид для определения платины в серебряных сплавах без отделения серебра. Сплав растворяли в смеси азотной и соляной кислот, а хлорид серебра — в роданиде аммония, затем добавляли аммиак и ацетат натрия. К аликовотной части полученного раствора добавляли последовательно роданид аммония, желатину, водный раствор тиосемикарбазида и ацетат натрия. Светопоглощение

измеряли, пользуясь зеленым светофильтром, в кюветах длиной 3 см.

Относительно определения платины в виде *диацетоимидоплатины* [712], а также определения ее при помощи *фенилтиосемикарбазида* [714] автору книги известно немного. Первый из этих методов предложен для определения очень малых количеств платины, однако на результатах помимо всего прочего, оказывается сильное влияние со стороны многих металлов. Интервал концентраций, определяемых этим методом (0,02—0,09 мкг/мл), свидетельствует о том, что чувствительность метода выше, чем при использовании любого из известных реагентов.

Из ограниченных сведений об использовании фенилтиосемикарбазида следует, что этот чувствительный реагент применяется для определения 0,07—19 мкг/мл платины, что отличает его от тиосемикарбазида, характеризующегося низкой чувствительностью. Метод нуждается в проверке. Как бы то ни было, оба последних реагента едва ли смогут заменить хлорид олова(II) и *p*-нитрозодиметиланилин.

Определение в виде фтороплатината

Установлено, что помимо комплексного хлорида другие комплексные галогениды платины(IV) также образуют окрашенные растворы, подчиняющиеся закону Бера, как, например, разбавленные растворы фтороплатинатов щелочных металлов (кроме натрия) [715]. Исследование, выполненное в лаборатории автора, подтвердило его предположение о том, что в некоторых случаях равновесие, устанавливающееся в растворе комплексных галогенидов, чувствительно к влиянию таких факторов, как концентрация солей, кислотность, температура, присутствие многих примесей. Как и следовало ожидать, переход к галогену с большим атомным весом вызывает соответствующий сдвиг в сторону более длинных волн. Это способствует уменьшению влияния примесей, однако чувствительность светопоглощения к влиянию других факторов ограничивает использование метода.

ЗОЛОТО

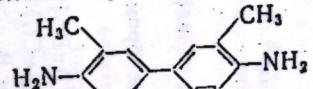
Обычно перед спектрофотометрическим определением золота, например в рудах, природных или промышленных сплавах, требуется полное или частичное отделение его от других металлов.

Известны прекрасные способы отделения золота — пробирный, экстракционный, хроматографический, избирательное осаждение. Ионообменное отделение, несомненно, станет хорошим

методом, но в настоящее время его применение в присутствии такого металла, как железо, затруднено. Способы отделения золота подробно обсуждены в гл. 2. Тем не менее и в этом разделе приведены ссылки на некоторые методы отделения, используемые в спектрофотометрических методах определения. Некоторые из них даны вместе с соответствующими методами определения. Одной из трудностей, возникающей при определении следов металлов, в частности и золота, является неустойчивость растворов его соединений. Хорошо известно, что титр разбавленных растворов солей золота быстро убывает, однако действие света на такие растворы почти не обсуждалось. Сведберг [716] сообщил, что после облучения ультрафиолетовыми лучами в щелочных растворах золота в отсутствие восстановителя выделяются мелкодисперсные частицы золота. Поскольку во многих из предложенных спектрофотометрических методах, использующих коллоидные растворы металла или окрашенные растворы его солей, имеют дело со слабокислыми или щелочными растворами, можно полагать, что длительное выдерживание растворов на свету перед добавлением восстановителя приведет к уменьшению точности и воспроизводимости результатов. Неустойчивость разбавленных растворов золота изучал также Лейтвейн [717]. Он объяснил уменьшение концентрации золота в растворах обменной реакцией со щелочами из стеклянной посуды, а также адсорбцией золота стеклом. Было найдено, что после хранения 0,001%-ных растворов золота, платины, палладия и рутения в течение 230 дней в сосуде из йенского стекла в растворе остается лишь 0,1—0,3% первоначального количества металлов, в то время как при хранении этих растворов в кварцевых колбах изменение титра незначительно.

За небольшим исключением [151, 718], все спектрофотометрические методы определения золота основаны на измерении светопоглощения либо коллоидных растворов золота, либо окрашенных продуктов окисления органического реагента, либо органических экстрактов коллоидной супензии. Пока не предложено ни одного окрашенного комплексного соединения золота с органическим лигандом, которое можно было бы использовать для спектрофотометрического определения.

Определение при помощи о-толидина



о-Толидин — 3,3'-диметилбензидин, вероятно, первый реагент, успешно использованный для колориметрического определения

Таблица 21

СПЕКТРОФОТОМЕTRИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗОЛОТА

Реагент	Лигатура	Область определения концентраций, мкг/мл	Длина волны, мкм	рН раствора или среды		Примеч.	
				появление окраски	определение	мешают	не мешают
*-o-Толидин (3,3'-диметилензиндин)	719—723	0,04—4 (длина кюветы 5 см)	437	1 н. H ₂ SO ₄	1 н. H ₂ SO ₄	Fe, Ru, Os	Ag, Cu, Ni, Ir, Pt, Rh, Pb, Zn, Hg
*-5-(n-Диметиламинобензилден)-роданин	108, 724—729	~0,3—0,7 0,03—0,3	500 515	0,12 M HCl	H ₂ O Изоамил-ацетат	Pt, Pd, Fe ^a , Ag	e
*Хлорид олова(II)	27, 108 741—745	0,4—4	Зеленый светофильтр	0,05 M HCl	0,05 M HCl	Pt, Pd, Ru, Sc, Te, Ag, Hg	
* В виде бромоаурага	151	Чувств. 0,04 мкг·см ⁻²	380	2	2	Fe, Ni, Pd, Rh	отделяют экстракцией
В виде [AuBr ₄] ⁻	718	0,5—4	254	0,1 M KBr	0,1 н. HBr		
В виде [AuCl ₄] ⁻	718 730—732	4—30 0—30	311 570	0,1 M HCl 0,5 M HCl	0,1 M HCl Изопропиленовый эфир или бензол		
*Родамин В							Al
*-Нафтиламмоний-хлорид	746, 747		Визуально	Разб. HCl	Разб. HCl	Cu, Zn, Pb, Fe, Pd, Fe	e
Лейкооснование малахитового зеленого	748	~0,3 мкг	Желтый фильтр Визуально	3,6	CHCl ₃		
Бриллиантовый зеленый	749						
*Дитизон	500, 733—737	~2—5	Фильтр Пульфриха S-47 ^ж	CCl ₄	Толуол CCl ₄		
Полиэтиленги- коль	750	2,5—3,0	320	Кислая	CH ₂ Cl ₂		
*Фенил- α -пиридил- кетоксим	738	4—10	450	3,5—4,5	CHCl ₃	Pd, CN ⁻ , Г	
o-Диазизидин	751	5—300 мкг	Визуально	4	Слабо- кислая 4 (жела- тина)	Pd, Fe ^a , Cu	
o-Аминофенилар- еновая кислота	752	5—30 мкг < 7 мкг	500	3—6	3—6	Ag, Pb, Ni	
Фенол	754, 758						
Пирокатехин	754, 758						
Резорцин	754, 758						
Гидрохинон	754, 758						
Пирогаллол	754, 758						
Флороглюции	754, 758						
1-Нафтоль	754, 758						
2-Нафтоль	754, 758						
Тимол	754, 758						
Аминокислоты	755						
Бензидин	756, 757						
Формальдегид	758, 759						
Перекись водорода	760	0,1—10 мкг	Визуально	Кислая			
*Хлорид ртути(I)	108, 739						

^a Маскируют метаfosфатом.^b Маскируют иодидом.^c Маскируют феномицом.^d Маскируют фосфорной кислотой.^e Неполные данные.^f Измерения проводят на ФЭК-Н с фильтром М-47.Платиновые и
неблагородные
металлыPt, Rh, Ir, Ag,
Fe, Pb, Ni^a,
Cu^b, Co^cПлатиновые и
неблагородные
металлыPt, Rh, Ir, Ag,
Fe, Pb, Ni^a,
Cu^b, Co^cПлатиновые и
неблагородные
металлыPt, Rh, Ir, Ag,
Fe, Pb, Ni^a,
Cu^b, Co^c

золота. Его можно применять для определения 0,04—0,4 мкг/мл золота. Чувствительность метода 0,004 мкг·см⁻². Поллард [719] открывал при помощи солянокислого раствора *o*-толидина 1 мкг золота в 20 мл раствора (в кюветах длиной 10 см).

Гейльман и Мейер-Хойсен [720] применяли *o*-толидин для определения золота в стеклах после выделения его пробирной плавкой. Точность определения составляла 5%. Нелл [721] определял золото при помощи солянокислого раствора *o*-толидина в растворах, используемых для электролитических покрытий. Окраска развивалась за 10—20 мин, светопоглощение измеряли при 425—440 мкм. Шрейнер и др. [722], а также Клабо [723] детально проверили этот метод. Первые авторы [722] применяли реагент в солянокислом растворе (рН 1) и определяли до 10 мкг золота в 100 мл раствора при толщине слоя раствора 34 мкм. В качестве источника света они использовали ртутную лампу в сочетании со светофильтром, выделяющим синюю линию ртути (~430 мкм). Влияние железа устраивали добавлением фосфорной кислоты. Метод Клабо был применен для определения толщины золотых электролитических покрытий.

o-Толидин очищают от обычных примесей с помощью серной кислоты, в растворах которой этот реагент достаточно устойчив. Для получения устойчивых разбавленных растворов золота к раствору, содержащему 1 мг/л металла, прибавляют большой объем соляной и азотной кислот. Затем азотную кислоту удаляют из выпаренных растворов при помощи струи воздуха, направленной на поверхность раствора. Воздух предварительно очищают пропусканием через серную кислоту, аскарит и стеклянный пористый фильтр. Такой метод лучше обычного выпаривания с соляной кислотой, которое может привести к восстановлению золота(III) до металла. Однако тем, кто привык к удалению азотной кислоты выпариванием с соляной кислотой, этот метод нравится больше, чем удаление ее выдуванием воздухом. Интенсивность окраски с *o*-толидином достигает максимума в течение 1—3 мин и не изменяется 10—30 мин. Следует указать на необходимость очистки всей стеклянной посуды царской водкой. Из работы Клабо [723] и более ранних публикаций следует, что 500 мкг серебра, меди, никеля, цинка, иридия, свинца, ртути, платины, родия и олова(IV) не мешают определению золота. Мешают железо, рутений, осмий и нитраты.

Шрейнер и др. [722] применяли *o*-толидин для прямого определения золота в присутствии серебра и платины, а также родия и иридия при концентрации каждого элемента 25 мкг в 100 мл раствора. При содержании осмия более 30 мкг в 100 мл и рутения более 10 мкг в 100 мл растворы окрашиваются соответственно в желто-зеленый или желтый цвет.

Окраска возникает вследствие окисления *o*-толидина. Поэтому окислители, такие, как хлор, следует удалять из растворов. Визуально можно определить до 0,3 мкг/мл золота; при использовании спектрофотометра область определяемых концентраций немного расширяется. При визуальном колориметрировании необходимо приготавливать свежие эталонные растворы.

Приведенная ниже методика Клабо [723] обычно дает наиболее удовлетворительные результаты. При выполнении анализа требуется особая тщательность.

Методика 188 [723]

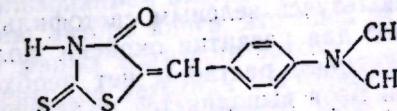
Реагенты

Раствор *o*-толидина. *o*-Толидин часто содержит примеси, уменьшающие устойчивость окраски, поэтому его желательно очистить. Для этого готовят насыщенный раствор реагента в 2 л. серной кислоте, фильтруют его через фарфоровый или стеклянный пористый фильтр (фильтровальная бумага вносит загрязнения) и охлаждают до комнатной температуры. Препарат перекристаллизовывают таким образом 3—4 раза до тех пор, пока не получится чистый белый порошок. Приготавливают насыщенный раствор *o*-толидина в 1 л. серной кислоте; 1 объем полученного раствора смешивают с 19 объемами 1 л. серной кислоты. Как насыщенный, так и разбавленный сернокислые растворы реагента устойчивы.

Стандартный раствор золота. Растворяют 0,1000 г чистого золота в царской водке и разбавляют до 1 л раствором, содержащим 60 мл концентрированной соляной и 40 мл концентрированной азотной кислоты. Отбирают 10 мл этого раствора и разбавляют до 1 л смесью соляной и азотной кислот (60 : 40).

Ход анализа. В стаканчик на 50 мл помещают раствор, содержащий 0,5—10,0 мкг золота, и выпаривают его досуха на паровой бане. Затем добавляют каплю царской водки и выпаривают раствор досуха, продувая очищенный воздух. Этот прием легко освоить. Стаканчик удобнее держать одной рукой, а другой направлять струю воздуха. К сухому остатку прибавляют 25 мл разбавленного раствора *o*-толидина. Светопоглощение измеряют в кювете длиной 5 см при 437 мкм по отношению к раствору чистого реагента.

Определение при помощи 5-(*n*-диметиламинобензилиден) роданина



5-(*n*-Диметиламинобензилиден)роданин — один из наиболее удовлетворительных реагентов для спектрофотометрического определения золота. Чувствительность метода 0,01 мкг·см⁻². Мережковский [724] применял его для микроопределения золота в органических тканях. Полуэктов [725] прибавлял раствор

реагента в смеси этанола, хлороформа и бензола к раствору золота, содержащему несколько капель азотной кислоты. Возникающая при этом розово-фиолетовая окраска органического слоя позволяет визуально определить 0,1—0,2 мкг золота в 5 мл раствора. Чтобы выделить золото из раствора, автор [725] соосаждал его со ртутью(II) и хлоридом олова(II). Сендел [726] применял роданин для колориметрического определения золота после его осаждения хлоридом олова(II) с коллектором — теллуром. В отличие от солей ртути теллур не мешает последующим операциям. Для выделения 0,2—0,3 мкг золота из растворов, содержащих 0,5 г железа, меди и свинца, достаточно 0,2 мг теллура в 50—100 мл раствора.

Было установлено, что в растворах, содержащих железо или другие восстановители, хлорид олова(II) — лучший осадитель, чем двуокись серы. В слабокислых растворах роданин образует с золотом нерастворимое красно-фиолетовое соединение, которое считают комплексом золота(I) с реагентом. Сильные окислители реагируют с роданином, образуя фиолетово-красный продукт его окисления, однако последний в отличие от комплекса золота(I) растворим в четыреххлористом углероде.

Коллоидный раствор красно-фиолетового комплекса золота(I) образуется в 0,12 M и 0,075 M соляной кислоте. В 0,12 M кислоте точность определения выше, но и при более низкой кислотности можно определить до 0,5 мкг золота в объеме 4—5 мл, пользуясь кюветой длиной 1 см. Окраска суспензии полностью развивается в менее кислых растворах за 1—2 мин, а в более кислых — еще быстрее. В растворе 0,12 M соляной кислоты при определении 1—8 мкг золота средняя ошибка составляет 3%. Влияние небольших количеств палладия устраняют добавлением диметилглиоксимида. Платина(IV) не мешает, а платина(II) в количестве более 1 мкг/мл мешает определению, особенно при измерении светопоглощения постоянных растворов.

Количества золота, превышающие 0,4 мкг, можно определить визуально; меньшие количества рекомендуется определять фотометрически, пользуясь зеленым светофильтром (500 мкк). Время, необходимое для развития окраски, должно быть точно выдержано. В эталонные растворы нет необходимости добавлять теллур. Закон Бера выполняется до концентрации 2 мкг/мл. Метод пригоден для определения только малых количеств золота; примеси не мешают, если предварительно осадить золото теллуром или другими восстановителями. Присутствие электролитов влияет на окраску, как и следовало ожидать у коллоидных растворов. Кислотность растворов также имеет сущ-

ственное значение. Однако в случае малых концентраций золота, для которых этот метод и предназначен, коллоидные растворы устойчивы и добавление защитного коллоида не требуется.

Нательсон и Цукерман [727] применяли этот метод для определения золота в биологических материалах. Они видоизменили методику Сендела и вместо фильтрования ввели центрифugирование. Авторы [727] считают, что упростили методику и значительно увеличили ее чувствительность, что, однако, не доказано. Закон Бера выполняется только для концентраций золота менее 1 мкг/мл, в то время как по Сенделу [726] — до 2 мкг/мл. Такое расхождение для метода, использующего окраску коллоидных растворов, не удивительно.

Хара [728] применял 5-(*n*-диметиламинобензилиден)роданин для определения 0,03—0,3 мкг/мл золота. Красная окраска достигает максимальной интенсивности за 5 мин и устойчива в течение 30 мин. Измерения проводят при 562 мкк при помощи соответствующего светофильтра. Влияние железа устраняют добавлением метафосфата натрия. Коттон и Вулф [729] предложили другой вариант роданидного метода для определения золота в тонких покрытиях. Эти авторы отказались от о-толулина, из-за его малой чувствительности, от дитизона из-за недостаточной точности и от прежних методик, использующих роданин, из-за малой воспроизводимости. В предложенный вариант метода введена экстракция изоамилацетатом. Для достижения желательной точности избыток реагента должен быть минимальным, и поэтому используют его разбавленный раствор в изоамиловом спирте. Поскольку при кислотности выше 1 н. окраска развивается медленнее и бледнеет со временем, pH растворов, время экстракции и время выдерживания растворов перед измерением должны строго контролироваться. Опытные данные указывают на образование в результате реакции комплекса золота с роданином с соотношением компонентов 1:1, причем в образовавшийся комплексный анион входит золото(III), а не золото(I), как предполагали.

Метод с использованием экстракции более точен, чем метод [726] и, по мнению автора книги, это один из наилучших методов определения малых количеств золота.

Ниже приведены две методики. Методика 189 рекомендована Сенделом [108] и включает хороший метод предварительного выделения золота. Методика Коттона и Вулфа [729] применяма для анализа золотых покрытий. Можно надеяться, что последняя получит более широкое распространение, если ей будет предшествовать выделение золота.

Методика 189 [108].**Реагенты**

Раствор 5-(*n*-диметиламинобензилиден)роданина. Растворяют 0,05 г препарата в 100 мл абсолютного этанола. Растворение происходит медленно, и растворы устойчивы.

Раствор хлорида олова(II). Растворяют 20 г дигидрата хлорида олова(II) в 100 мл 2 M соляной кислоты. Нерастворившиеся частицы отфильтровывают. Раствор, стоявший достаточно долго, заменяют свежим.

Раствор тетрахлорида теллура (1 мг/мл). Обрабатывают 100 мг порошкообразного теллура 1—2 мл азотной кислоты и выпаривают досуха. Добавляют 1 мл соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют раствор до 100 мл водой.

Ход анализа

Выделение золота. Объем анализируемого раствора, содержащий 0,1—10 мкг золота, должен быть равен 50 мл. В растворе не должно быть сильных окислителей, например азотной кислоты.

Добавляют соляной кислоты до концентрации ее, равной 2,5 M, а затем 0,2 мл раствора хлорида теллура. Перемешивают и прибавляют раствор хлорида олова(II) — 5 мл или более (если требуется восстановить железо и медь) — до выделения коричневого коллоидного осадка теллура. Затем добавляют еще 3—5 мл хлорида олова(II). Доводят до кипения и продолжают нагревать при температуре около 100° в течение 30 мин до полной коагуляции осадка. Отфильтровывают осадок через маленький фарфоровый тигель с фильтрующим дном (емкостью 7 мл). Стаканчик, в котором велось осаждение, и тигель 5 раз обмывают соляной кислотой (1:4) порциями по 5 мл. Тщательно отмывают осадок от железа и всех посторонних примесей.

В стакан, в котором велось осаждение, приливают 1 мл царской водки (1 объем азотной и 3 объема соляной кислоты) и смачивают ею стенки стакана с помощью стеклянной палочки. Нагревают почти до кипения и выливают этот раствор в тигель с осадком. При перемешивании палочкой теллур смыывается кислотой со стенок тигля. Когда весь или почти весь осадок в тигле растворится, отсасывают раствор прямо в стаканчик из стекла пирекс емкостью 20 мл. В первый стакан наливают еще 1 мл царской водки и повторяют описанные выше операции до полного растворения всего теллура. Затем дважды обмывают стакан и тигель двумя маленькими порциями воды. Полученный раствор выпаривают на паровой бане досуха, не перегревая сухой остаток. Затем стакан охлаждают и добавляют 0,01 мл царской водки. Смачивают ею, пользуясь палочкой, дно и нижнюю часть стенок стакана, так чтобы весь осадок стал влажным. Затем дают кислоте испариться при комнатной температуре. (Рекомендуется оставить стаканчик на ночь, накрыв его большим стаканом во избежание попадания пыли.)

Эталонные растворы (0, 0,2 и 0,4 мкг золота) приготовляют в стеклянных пробирках с пришлифованными пробками: наливают точно отмеренные количества стандартного раствора золота, 0,3 мл 2 M соляной кислоты и дважды перегнипанную воду до объема 4 мл, а затем 0,25 мл раствора фторида натрия. (В принципе правильней было бы готовить эталоны, осаждая золото теллуром, а затем обрабатывая осадок царской водкой и выпаривая так же, как анализируемую пробу. Но такая подготовка оказалась излишней.)

Определение золота. К высушенному осадку теллура прибавляют ровно 0,30 мл 2 M соляной кислоты и смачивают ею с помощью стеклянной палочки весь осадок. Затем приливают 1 мл воды и перемешивают раствор. Если полученный при этом раствор прозрачен, переносят его в пробирку, а стаканчик споласкивают маленькими порциями бидистиллата. Общий объем в про-

бирке должен составлять 3,5 мл. Если полученный раствор мутный (присутствует хлорид серебра), его фильтруют через маленький фарфоровый тигель с пористым дном прямо в пробирку и промывают небольшими порциями воды с таким расчетом, чтобы объем раствора не превышал 3,5 мл (или 4 мл, если общий объем при колориметрировании равен 5 мл).

Прибавляют 0,25 мл раствора фторида натрия и перемешивают растворы, переворачивая пробирки. Затем в пробы и в эталоны добавляют по 0,30 мл раствора роданина и одновременно перемешивают их содержимое, три раза переворачивая пробирки. После этого доводят объемы растворов до метки (4,5 или 5 мл) водой и снова три раза переворачивают пробирки. Окраска полностью развивается через несколько минут.

Если раствор пробы окрашен слабее эталона с 0,4 мкг Au, то концентрацию его определяют визуально, сравнивая окраску столба испытуемого раствора с эталонами на белом фоне. Если окраска пробы по интенсивности лежит посередине между окрасками двух эталонов, то для более точного сравнения эти два эталона сливают в маленький стакан, перемешивают и смесь разливают в две пробирки, которые снова сравнивают с пробой.

Если в пробе более 0,4 мкг золота, раствор переносят в сухую кювету и измеряют светопоглощение при 500 мкм (зеленый светофильтр) точно через 10 мин или через другое фиксированное время после добавления роданина. Калибровочный график строят следующим образом: к 0; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 и 10 мкг золота добавляют столько 2,0 M соляной кислоты, чтобы общий объем раствора был равен 0,30 мл (помня о том, что стандартный раствор золота 0,10 M по соляной кислоте), добавляют раствор фторида натрия и роданина и разбавляют до нужного объема. Измеряют светопоглощение. Калибровочный график светопоглощение — концентрация золота должен представлять собой прямую линию.

Кювету после каждого измерения нужно промывать разбавленной соляной кислотой, чтобы растворить налет, иногда выделяющийся на стенах кюветы.

Методика 190 [729]. Определение золота в покрытиях

Из таких экстрагентов, как хлороформ, четыреххлористый углерод, изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, смесь бензола с хлороформом (1:3) и изоамилацетат, последний — наилучший. Он нелетуч, быстро экстрагирует золото и позволяет чисто разделить органическую и водную фазы. Окраска органической фазы частично обусловливается желтой окраской самого реагента (максимум поглощения при 455 мкм). Поэтому окраска красно-оранжевого комплекса видна лишь в более разбавленных растворах реагента. Она характеризуется максимумом поглощения при 510—515 мкм. Чтобы точно определить малые количества золота, нужно брать минимальный избыток реагента, необходимый для полного образования комплекса с золотом. Разбавленный раствор реагента можно получить, экстрагируя его из этанольно-водного раствора изоамилацетатом или непосредственно разбавляя более концентрированный раствор роданина изоамилацетатом. Для связывания в комплекс 30 мкг золота при условии, что соотношение золота и роданина в комплексе равно 1:1, достаточно 1 мл 0,004%-ного (вес/объем) раствора реагента.

Реагенты

Стандартные растворы золота. Исходный стандартный раствор (500 мкг/мл) готовят растворением золотой проволоки в минимальном количестве царской водки. Этот раствор дважды выпаривают почти досуха с соляной кислотой и доводят до определенного объема. Рабочий стандартный раствор, содержащий 5 мкг/мл, готовят из исходного разбавлением непосредственно перед измерениями. Все растворы приготавливают на дезинфицированной воде.

Соляная кислота с постоянной точкой кипения. Препарат х. ч., используют без очистки.

Изоамилацетат. Применяют препарат х. ч. без дополнительной очистки.

*Раствор 5-(*p*-диметиламиноbenзилиден)роданина.* Из более концентрированного раствора приготавливают, как описано выше, раствор, содержащий 0,0044 мг реагента в 100 мл изоамилацетата. Разбавленный раствор устойчив. Реактив можно очистить, растворив его в ацетоне и снова выделив прибавлением воды.

5 мкг золота из 0,12 М солянокислого раствора можно экстрагировать 0,04%-ным (вес/объем) этанольным раствором чистого реагента.

Ход анализа. Снимают золотое покрытие с подложки из терилена, растворяя его в минимальном количестве царской водки. Выпаривают на водяной бане почти досуха, добавив немного соляной кислоты. Остатки кислоты удаляют, направляя на поверхность осадка струю воздуха. Полученную золотохлористоводородную кислоту разбавляют до нужного объема и отбирают золотистую часть, содержащую 4—10 мкг золота. Прибавляют 0,10±0,005 мл соляной кислоты (с постоянной точкой кипения) и доводят объем до 5,00 мл. Добавляют 0,30 мл раствора роданина и 10,0 мл изоамилацетата. Встряхивают пробирку механически в течение 15 мин. (Удобно пользоваться пробирками с пробками, покрытыми тефлоном, чтобы исключить просачивание раствора при перемешивании.) Органический слой профильтровывают через вату прямо в кювету длиной 4 см (емкостью 10 мл) и через 5 мин измеряют светопоглощение при 515 мкм по отношению к холостой пробе (5,00 мл воды, подвергнутой всем аналитическим операциям согласно методике).

Определение при помощи хлорида олова (II)

Применение хлорида олова (II) для определения золота известно очень давно. Время от времени в литературе появлялись методики, использующие «кассиев пурпур» для полуколичественного определения золота. Беттль [741] выделял золото из цианистых растворов осаждением цинком и медью, а затем определял его визуально, сравнивая окраску с окраской эталонных растворов. Для полного растворения ферроцианидов и цианидов цинка он прибавлял избыток цианида калия. Чтобы исключить влияние примесей, обычно загрязняющих цинк, брали его точно отвшенное количество. Сравнение с эталонами проводили через 10 мин. Для получения более точных результатов автор [741] рекомендует измененную методику, по которой сравнение окраски производят через 17—20 мин после прибавления реагента.

Бродиган [742] также применял хлорид олова (II) для анализа бедных цианистых растворов. Золото выделяли из растворов восстановлением цинком в присутствии избытка цианида и нитрата свинца. В зависимости от количества золота окраска меняется от желтой до пурпурной. Определение проводили через семь минут. Удивительно, что точность определения оказалась достаточно высокой, несмотря на то что определение проводили без стандартов. Используя соответствующие восста-

новители и более совершенную методику, воспроизводимость определения золота в цианистых растворах можно увеличить. Станбери [743] использовал окраску «кассиева пурпур» для анализа выделений пациентов, принимавших препараты золота.

Большое число различных факторов, обуславливающих точность и воспроизводимость метода с использованием хлорида олова (II), впервые изучили Финк и Патнам [744]. Они установили, что оттенок окраски зависит от концентрации кислоты. При концентрации кислоты ниже 0,05 н. растворы окрашены в желтый или светло-коричневый цвет независимо от содержания золота. В 0,64 н. кислоте растворы окрашены в красный цвет. Время развития окраски также зависит от концентрации кислоты; в слабокислых растворах она развивается быстрее и на интенсивность окраски не влияет концентрация реагента. Желтые коллоидные растворы достаточно устойчивы, тогда как из красных растворов в концентрированной соляной кислоте выделяется осадок. Как и следовало ожидать, содержание солей в растворе должно быть минимальным.

Авторы [744] предложили методику колориметрического определения золота в цианистых растворах. Они утверждают, что для определения менее 0,04 мг золота колориметрирование слабокислых растворов с хлоридом олова (II) по точности и быстроте выполнения превосходит гравиметрическое пробирное определение. К сожалению, этот сомнительный вывод не подтвержден соответствующими данными. Однако несомненно, что конкуренция колориметрических методов с классическим пробирным анализом вполне возможна. Тем более удивительно, что до сих пор не получено данных, сравнивающих быстроту, точность и воспроизводимость какого-либо колориметрического, титриметрического или спектрального метода с пробирным методом определения золота или другого благородного металла в рудах. Сендел [108] нашел, что чувствительность метода с использованием хлорида олова (II) равна $0,05 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-1}$. Метод пригоден для анализа растворов, содержащих 10—100 мкг золота в объеме не более 20 мл. Рекомендуемые концентрация кислоты 0,04 н., однако и для 1 н. кислоты результаты удовлетворительны. Интенсивность окраски измеряют без светофильтра. С зеленым светофильтром светопропускание немного ниже. Платина, палладий, рутений, теллур, селен, серебро, ртуть и др. мешают определению.

Интересное применение хлорида олова (II) предложил Кол [745]. Он смачивал полоски текстильной ткани раствором пирогаллола и хлорида олова (II), а затем наносил на них растворы золота, получая при этом окраски различной интенсивности.

Этот метод открывает возможность полуколичественного определения золота, а также его хроматографического отделения.

Методика 191 [108]

Реагенты

Раствор хлорида олова(II). Приготавливают 10%-ный раствор дигидрата хлорида олова(II) в 1 M соляной кислоте. Раствор готовят заново каждую неделю.

Стандартный раствор золота. Используют 0,001%-ный раствор золотохлористоводородной кислоты в 0,1 M соляной кислоте. Раствор желательно часто обновлять, приготавливая его разбавлением 0,01 или 0,1%-ных растворов.

Ход анализа. Анализируемый раствор должен содержать 10–100 мкг золота(III) в объеме не более 20 мл. Желательно, чтобы он был слабокислым (0,05 M по соляной кислоте). Однако, если нужно, можно работать и с растворами 1 M по соляной кислоте. Раствор помещают в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до 20 мл. Затем сразу добавляют 2 мл раствора хлорида олова(II). Доводят до метки водой, перемешивают и оставляют раствор на 20 мин. Затем измеряют его светопоглощение относительно раствора реагента. Светофильтр применять не обязательно, хотя с зеленым светофильтром пропускание немного меньше. При построении калибровочного графика готовят растворы с такими же кислотностью и содержанием солей, что и в анализируемом растворе.

Определение золота в виде бромоаурана

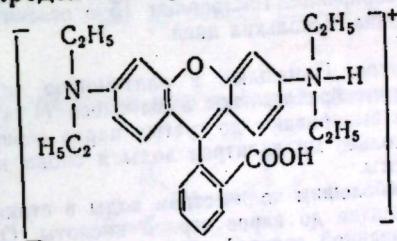
Распространенный метод, основанный на измерении светопоглощения оранжевого бромоаураната при 380 мк, обладает умеренной чувствительностью, равной 0,04 мкг·см⁻². Мак-Брайд и Го [151] обрабатывали раствор комплексных хлоридов золота бромистоводородной кислотой, взятой с таким расчетом, чтобы концентрация бромидов составляла не менее одной трети концентрации хлоридов. В этих условиях окраска возникает мгновенно и не меняется при pH менее 2. Визуально можно открыть 0,5 мкг/мл золота. Платина и сопутствующие неблагородные металлы мешают определению, однако все они, кроме осмия, отделяются при экстракции изопропиловым эфиром из 2 M растворов бромистоводородной кислоты. Изопропиловый эфир не должен содержать примесей спиртов и перекисей. Метод можно применять для определения золота в рудах после обжига руды и обработки царской водкой. Золото выделяют из раствора соосаждением с теллуром, а затем отделяют от других металлов экстракцией изопропиловым эфиром. Однако нельзя считать, что этот метод применим ко всем рудам. Чтобы рекомендовать его для общего применения, нет достаточных оснований.

Анионы $[AuBr_4]^-$ и $[AuCl_4]^-$, имеющие максимумы поглощения соответственно при 254 и 311,5 мк, были использованы

Выдрой и Целиковским [718] для спектрофотометрического определения золота в ультрафиолетовой области спектра. При определении 4–30 мкг/мл золота в виде $[AuCl_4]^-$ в 0,1 M соляной кислоте максимальное отклонение от среднего равно $\mp 3\%$, а максимальная ошибка $\pm 1,07\%$. Рекомендуемая концентрация хлорида натрия 0,1 M. При pH выше 2,5 поглощение резко убывает. При определении золота в виде $[AuBr_4]^-$ мешают следы брома в 0,1 M бромистоводородной кислоте, так как он поглощает в той же области спектра, поэтому применяют 0,1 M раствор бромида калия. Большие количества бромидов мешают. Оптимальный интервал определяемых концентраций золота равен 0,5–4 мкг/мл.

Метод применялся только после экстракции золота безводным хлороформом. Подробности описаны в методике 16.

Определение при помощи родамина В



Родамин В — удобный реагент для определения до 30 мкг золота. Чувствительность его примерно такая же как и у о-толидина. Метод, предложенный Мак-Нулти и Вуллардом [730], можно применять после удаления платины соосаждением с двуокисью марганца и выделения золота с носителем — теллуром. Для достижения максимальной чувствительности нужно следить за тем, чтобы концентрация соляной кислоты не превышала 0,5 M, а концентрация хлоридов была менее 2 M. Комплекс золота с родамином В экстрагируют очищенным изопропиловым эфиром и измеряют светопоглощение экстракта при длине волны около 570 мк. Необходимо точно выполнять методику и применять очень чистые реагенты. Родамин В и другие реагенты были использованы Гото [731] для флуоресцентного открытия золота. Можно надеяться, что этот метод получит дальнейшее развитие.

Ониши [732] проверил спектрофотометрический метод определения золота с родамином В и применил его для определения золота в рудах. По предложенной им методике анализируемый раствор должен содержать от 1 до 10 мкг золота в 80 мл; концентрация соляной кислоты должна быть около 3 M. Ониши

удалось применить в качестве экстрагента бензол. Бензольный слой отделяли центрифугированием в течение 5 мин со скоростью 2000 об/мин. Концентрация соляной кислоты составляла 0,75 M, хлорида аммония — 1,4 M. Ониши в отличие от Мак-Нулти и Вулларда [730] считает, что платина не мешает определению золота.

Методика 192 [732]

Реагенты

Раствор тетрахлорида теллура (1 мл Te в 1 мл). Обрабатывают 100 мл теллура 1—2 мл концентрированной азотной кислоты и выпаривают досуха. Добавляют 1 мл концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают до суха. Сухой остаток растворяют в 10 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до 100 мл.

Раствор родамина B. Растворяют 0,2 г реагента в 100 мл воды.

Сернистая кислота. Приготавливают насыщенный водный раствор двуокиси серы. Раствор можно употреблять в течение нескольких дней.

Раствор хлорида гидразиния. Растворяют 15 г реагента в 100 мл воды. Раствор устойчив в течение нескольких дней.

Ход анализа

Растворение силикатов. Помещают в платиновую чашку 1,00 г руды, измельченной до 100 меш, обрабатывают 5 мл смеси (1:1) серной и фтористоводородной кислот и выпаривают до густых паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют несколько миллилитров воды и снова выпаривают до густых паров серной кислоты.

Остаток смывают небольшим количеством воды в стакан на 100 мл. Выпаривают раствор на плитке до паров серной кислоты. Охлаждают, добавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл концентрированной азотной кислоты, закрывают стакан часовым стеклом и нагревают на водяной бане. По окончании бурной реакции снимают стекло и выпаривают раствор до малого объема. Затем охлаждают, добавляют 1 мл 6 M соляной кислоты и снова выпаривают до нескольких миллилитров.

Приливают 25 мл 6 M соляной кислоты и нагревают на водяной бане 20—30 мин, время от времени перемешивая раствор. Затем добавляют 20 мл воды и снова перемешивают. Нерастворимый остаток отфильтровывают на маленький фильтр средней плотности и промывают его 3 M соляной кислотой. Фильтрат и промывные воды собирают в стакан емкостью 200 мл. Общий объем раствора не должен превышать 80 мл. При содержании в растворе более 10 мкг золота на анализ отбирают аликвотную часть с 1—10 мкг золота. Концентрация соляной кислоты в растворе должна быть приблизительно 3 M. К раствору добавляют 1,0 мл раствора тетрахлорида теллура, закрывают стакан стеклом и нагревают до кипения. Затем добавляют 15 мл сернистой кислоты, 10 мл раствора хлорида гидразиния и еще 20 мл сернистой кислоты. Продолжают кипячение 5—15 мин до полной коагуляции осадка. Затем дают раствору постоять в течение 1 час при комнатной температуре.

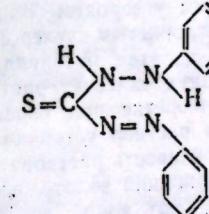
Отфильтровывают осадок через маленький стеклянный фильтрующий тигель № 4 (величина пор 5—10 мк) или через фарфоровый тигель с пористым дном. Стакан, в котором велось осаждение, и осадок в тигле промывают 5 раз 2 M соляной кислотой. Затем в стакан добавляют 1 мл царской воды, смачивают ее стенки при помощи стеклянной палочки, нагревают почти до кипения и полученный раствор вливают в фильтрующий тигель. По возможности растворяют осадок на фильтре. Отсасывают раствор в маленький стаканчик (20—50 мл). В стакан, в котором велось осаждение, добавляют

1 мл царской водки и повторяют вышеописанные операции. Стакан и тигель промывают 4 раза водой порциями по 5 мл. Выпаривают полученный раствор досуха на водяной бане, избегая продолжительного нагревания сухого остатка.

Определение золота. При помощи стеклянной палочки смачивают сухой остаток каплей горячей царской водки и оставляют на 1—2 мин. Затем добавляют 2,5 мл 6 M соляной кислоты и переносят этот раствор в делительную воронку, содержащую 1,0 мл воды. Стакан обмывают 5,0 мл раствором хлорида аммония, затем 10,5 мл воды и сливают все промывные воды в делительную воронку. Содержимое воронки перемешивают, добавляют 1,0 мл раствора родамина B и снова перемешивают. Прибавляют 10,0 мл чистого бензола и энергично встряхивают в течение 1 мин. После разделения фаз водную fazу сливают, а бензольную переносят в пробирку для центрифугирования и центрифугируют со скоростью 2000 об/мин в течение 5 мин. Прозрачный раствор переносят в сухую кювету длиной 1 см (не обмывая ее раствором) и измеряют светопоглощение при 565 мкм, сравнивая с бензолом. Проводят холостой опыт (желательно два), выполняя все операции по ходу анализа.

Калибровочный график строят следующим образом: к 0; 2,0; 4,0; 7,0 и 10,0 мкг золота прибавляют по 2,5 мл 6 M соляной кислоты, 5,0 мл раствора хлорида аммония и воды до объема 10,0 мл и далее поступают, как описано выше.

Определение при помощи дитизона



Оптимальная область концентраций, определяемая при помощи дитизона, достаточно точно не установлена. Чувствительность метода составляет около $0,01 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. Дитизон образует с золотом одно из немногих комплексных соединений, окраску которого можно использовать для спектрофотометрического определения.

Фишер и Вейл [733] экстрагировали это комплексное соединение четыреххлористым углеродом. Блейер, Нагель и Швайбольд [734], так же как и Бомон [735], применяли дитизон для количественного определения золота и многих других металлов. Шима [736] использовал этот реагент для определения золота в рудах и неблагородных металлах.

Первыми объяснили механизм реакции между золотом и дитизоном Эрдей и Ради [737]. Они установили, что окрашенное в желто-коричневый цвет соединение, экстрагируемое четыреххлористым углеродом, — комплекс $\text{Au}(\text{HDz})_3$ (H_2Dz = дитизон), который образуется в 0,5—0,1 н. растворах кислоты.

Мешающее действие палладия устраняют добавлением родинида; серебро удаляют в виде бромида, железо связывают в комплекс фосфорной кислотой. Платина(IV) определению золота не мешает. В присутствии меди применяют два светофильтра: с одним из них определяют сумму золота и меди, с другим — содержание меди.

Методика 193 [737]

Реагенты

Стандартный раствор золота. Растворяют чистое золото в царской водке и затем выпаривают в присутствии соляной кислоты до малого объема. Через раствор продувают воздух для удаления окислов азота. Титр раствора устанавливают тиофенолом (методика 107).

Четыреххлористый углерод. Перегоняют несколько раз.

Раствор аммиака. Отгоняют аммиак из теплого раствора едкого натра и поглощают его несколько раз перегнанной водой.

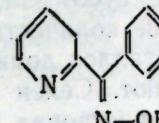
Раствор дитизона. Растворяют 15—25 мг дитизона в 100—200 мл четыреххлористого углерода, затем добавляют раствор аммиака (1:200). При этом дитизон переходит в водную fazу, содержащую аммиак, а примеси экстрагируются четыреххлористым углеродом. Водный раствор подкисляют и экстрагируют дитизон четыреххлористым углеродом. Зеленый экстракт несколько раз промывают водой, а затем разбавляют четыреххлористым углеродом до нужного объема. Воздух окисляет растворы дитизона, поэтому их нужно хранить в коричневой бюретке под слоем 1%-ной серной кислоты. Приготовленный таким образом раствор устойчив в течение 3 недель. В атмосфере двуокиси углерода устойчивость раствора возрастает.

Ход анализа. Раствор, содержащий золото, помещают в делительную воронку емкостью 100 мл и доливают водой до 50 мл. Подкисляют раствор 5 мл 1 н. серной кислоты, добавляют 5 мл раствора дитизона и 5 мл четыреххлористого углерода. Энергично встряхивают 1 мин и через 2 мин сливают органический слой в другую делительную воронку, содержащую раствор аммиака (1:1000). В первую воронку добавляют новые порции дитизона до тех пор, пока он не перестанет окрашиваться золотом и органическая фаза не примет свой первоначальный зеленый цвет. Все органические экстракты переносят во вторую делительную воронку, содержащую раствор аммиака. Рекстрагируют избыток дитизона в водную fazу. Чтобы обеспечить полноту этой рекстракции, ее повторяют, сливая органический слой в другую делительную воронку с раствором аммиака, а затем промывают водой.

Раствор дитизоната золота в четыреххлористом углероде должен иметь коричнево-желтый цвет. Этот раствор переносят в мерную колбу на 10—20 мл, ополаскивая воронку четыреххлористым углеродом. Светопоглощение измеряют, пользуясь светофильтром S-47*, в кювете объемом 10 или 20 мл по отношению к раствору чистого четыреххлористого углерода. Испытуемый раствор наливают в кювету через сухой бумажный фильтр.

* При измерении на ФЭК-Н используют светофильтр М-47.—Прим. перев.

Определение при помощи α -фенилпиридиликетоксигидра



Сен [738] применял этот реагент для экстракционно-спектрофотометрического определения золота. Оранжево-желтый осадок экстрагируют хлороформом из растворов с pH 3—6. Закон Бера выполняется в области концентраций золота 2—16 мкг/мл. Область оптимальных концентраций 4—10 мкг/мл; чувствительность метода приблизительно 1 мкг·см⁻². Спектр хлороформенного экстракта имеет резкий максимум при 450 мкм и вторую полосу поглощения в ультрафиолетовой области спектра. Окраска развивается моментально. Она устойчива и не зависит от обычных колебаний времени и температуры. Этот метод лучше некоторых других методов, основанных на образовании коллоидных растворов, однако оказывается влияние ионов, обычно присущих в растворах. Палладий, цианиды, иодиды мешают определению. В присутствии меди, кобальта и никеля необходимо добавлять EDTA. При этом светопоглощение убывает на 5%. Остальные платиновые металлы, серебро, железо, свинец и т. д. не мешают.

Методика 194 [738]

Аликовитую часть раствора, содержащего хлорид золота, помещают в стаканчик емкостью 50 мл, добавляют 2 мл 1%-ного раствора α -фенилпиридиликетоксигидра в 95%-ном этаноле и разбавляют водой до 5 мл. Затем прибавляют гидрокарбонат натрия до pH 3,5—4,5. Полученную смесь переносят небольшими порциями воды в делительную воронку емкостью 50 мл. Приливают 5 мл хлороформа и экстрагируют золото. Экстракцию повторяют три раза. Органический экстракт переносят в мерную колбу на 25 мл и дополняют до метки хлороформом. Светопоглощение раствора измеряют при 450 мкм по отношению к раствору холостой пробы, полученному таким же образом, как и анализируемый раствор.

Определение золота при помощи хлорида ртути (I)

Интересный метод отделения и полуколичественного определения 0,1—100 мкг золота основан на его восстановлении до металла в разбавленных или концентрированных растворах кислот и адсорбции на поверхности тонкоизмельченного хлорида ртути(I) [739]. При добавлении 0,1 г хлорида ртути(I) к растворам, содержащим 0,05—200 мкг золота, цвет осадка в зависимости от концентрации золота приобретает различные оттенки от розового до темно-красного. Авторы [739] определяли таким

образом 1 ч. золота в 10^8 ч. морской воды. Кроме того, золото может быть открыто после сублимации соли ртути. Сильные окислители, а также большие количества сопутствующих неблагородных и благородных металлов должны отсутствовать. Окрашенные растворы не мешают. Селен и теллур восстанавливаются в концентрированных растворах кислот (начиная с 6 н.). Мышиак(III) восстанавливается при концентрации соляной кислоты выше 27%. Метод можно применять для анализа цианистых растворов после осаждения золота цинком и растворения осадка (200 мкг золота в 100 мл). Иодиды также дают цветную реакцию с хлоридом ртути(I).

Соляную кислоту перед употреблением кипятят с хлоридом ртути(I) и затем фильтруют, поскольку хлорид ртути(I) при соприкосновении со свежими порциями соляной кислоты часто окрашивается в зеленый цвет.

Методика 195 [108]

В пробирку к 1—2 мл слабокислого или нейтрального исследуемого раствора, содержащего 0,1—10 мкг золота, добавляют 5 мл холодной 0,5 M соляной кислоты, предварительно прокипяченной с небольшим количеством хлорида ртути(I) и отфильтрованной. Затем добавляют 0,10 г хлорида ртути(I), закрывают пробирку пробкой и встряхивают 2—3 мин. После осаждения хлорида ртути(I) сравнивают его окраску с окраской эталонов, полученных таким же образом. Цвет осадка меняется в зависимости от концентрации золота, как указано ниже:

Золото, мкг	Окраска хлорида ртути (I)
200	Темно-красная
100	Розово-красная
50	Красновато-розовая
20	Ярко-розовая
2	Светло-розовая
0,2	Очень светло-розовая
0,05	Почти бесцветная

Другие методы

Определение при помощи α -нафтиламмонийхлорида

Паульсен и Певзиер применяли этот реагент [746] для колориметрического определения золота. Интенсивная фиолетовая окраска развивается за несколько минут и затем не меняется в течение 1—2 час. Закон Бера выполняется, точность метода $\pm 2\%$. Определению золота мешают небольшие количества меди, цинка, свинца и железа. Окраска изменяется в присутствии сильных кислот, щелочей, избытка хлорида натрия и палладия. Уэст и Мак-Кой [747] применяли этот же реагент для определения золота в неводных средах. Растворы хлорида золота

в *n*-бутаноле имеют ярко-фиолетовую окраску. Можно надеяться, что в сочетании с соответствующими методами отделения золота этот реагент будет использован для спектрофотометрического определения золота в сплавах и природных материалах.

Определение при помощи малахитового зеленого

Для определения порядка 3 мкг золота в 10 мл раствора Кульберг [748] применял лейкооснование малахитового зеленого, изменяющее окраску в присутствии золота от бесцветной до сине-зеленої. К исследуемому раствору добавляют фторид натрия для обесцвечивания железа(III), затем ацетатный буферный раствор с pH 3,6 и реагент. После этого раствор нагревают несколько минут; полученную окраску сравнивают визуально с окраской эталонов, используя желтый светофильтр. При очень малых содержаниях золота образующаяся зеленое соединение экстрагируют хлороформом. Автору [748] удалось определить таким способом $3 \cdot 10^{-6}\%$ золота в медном сплаве. Сопутствующие неблагородные и благородные металлы должны мешать определению, хотя в методике об этом не сказано. Поэтому обычно желательно предварительно отделять золото.

Определение при помощи бриллиантового зеленого

Лапин и Гейн [749] применяли для колориметрического определения золота (после экстракции толуолом) бриллиантовый зеленый — производное малахитового зеленого, в котором метильная группа замещена на этильную. Определению мешают железо, иод и бром. Детальная методика не приведена.

Определение при помощи полиэтиленгликоля

Циглер [750] применял полиэтиленгликоль для определения 2,5—30 мкг/мл золота. Окрашенное соединение экстрагируют из концентрированных солянокислых растворов метиленхлоридом. Светопоглощение измеряют при 320 мкм по сравнению со светопоглощением раствора реагента; закон Бера выполняется для содержаний золота 25—300 мкг. Железо, никель, марганец, палладий, платина и родий не мешают определению.

Определение при помощи *o*-дианизидина

o-Дианизидин был использован Блоком и Бьюкененом [751] для определения золота в моче, плазме крови и т. п. Колориметрический метод основан на измерении интенсивности красной

окраски, возникающей в слабокислом растворе при реакции хлорида золота(III) с *o*-дианизидином. Реакцию проводят в отсутствии фторида или бифторида калия, играющего роль буфера и одновременно реагента, маскирующего железо. Окраска развивается за 3—10 мин и подчиняется закону Бера. Определению мешают избыток кислоты и окислители, в частности царская водка и нитрозилхлорид. Их следует удалять продуванием воздуха через раствор, предварительно выпаренный до малого объема. Метод применяется для определения от 5 до 300 мкг золота в моче и от 5 до 30 мкг в плазме крови. Для дальнейшего усовершенствования метода нужно найти более удобный способ разрушения органических соединений и увеличить воспроизводимость определения.

Исследователи, интересующиеся колориметрическими реагентами типа дианизидина, могут ознакомиться с новыми индикаторами для микротитриметрического определения золота по статье Белчера и Наттена [551].

*Определение при помощи *o*-аминофениларсиновой кислоты*

o-Аминофениларсновая кислота образует с золотом при pH 4 и стабилизации желатиной коллоидный раствор красного цвета. Этот реагент предложили Чжень и Ие [752]. Закон Бера выполняется вплоть до содержания золота около 7 мкг/мл. Светопоглощение измеряют, пользуясь светофильтром, при 500 мкм. Серебро, свинец, никель и многие другие элементы не мешают определению. Мешающее действие железа устраняют добавлением этилендиамина, меди — обработкой осадка цианидом калия. В присутствии платины золото осаждают реагентом. Палладий мешает определению. Методика [752] предложена для определения нескольких мкг/мл золота. Минимальное определяемое количество 0,1 мкг/мл.

Определение при помощи фенолов и аминов

Некоторые производные фенола, аминов и аминофенолов применимы для гравиметрического, титриметрического и колориметрического определения золота. Колориметрические методы основаны либо на измерении светопоглощения образующегося коллоидного раствора, либо на измерении светопоглощения окисленного золотом(III) реагента. К последнему типу реакций относится реакция золота(III) с *o*-толидином (методика 188) и галловой кислотой. Эредиа и Куеццо [753] для определения золота в минералах, содержащих медь, применяли галловую кислоту. Золото осаждали из ацетатного раствора, отфильтровы-

вали и измеряли светопоглощение фильтрата, содержащего продукты окисления реагента.

Шнайдерман [754] исследовал возможность применения для определения золота фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона, флогоглюцина, 1-нафтоля, 2-нафтоля и тимола. Чувствительность методик с использованием этих реагентов достигает 0,5—10 мкг золота в 5 мл. Изучено влияние на интенсивность окраски коллоидных растворов, стабилизованных крахмалом, таких факторов, как кислотность, время реакции, присутствие электролитов, избыток реагента и концентрация золота. Рекомендованную кислотность растворов (pH 3,6) устанавливают с помощью буферного раствора. Содержание золота определяют по калибровочному графику.

Ито [755] применял для определения золота аминокислоты в щелочных растворах формальдегида, образующие при добавлении к золоту(III) красно-фиолетовые растворы, окраска которых подчиняется закону Бера. Чувствительность метода 1 мкг/мл.

Тананаев и Васильева [756] применяли в качестве колориметрического реагента бензидин. Раствор золота наносили на бумагу, пропитанную бензидином, и интенсивность окраски сравнивали с серией эталонов. Ошибка определения 100 мкг золота составила $\pm 2\%$; 60 мкг определяли с ошибкой $\pm 20\%$. Планк [757] получал ярко-красные растворы при добавлении к золоту(III) солянокислого раствора бензидина. Интенсивность окраски он измерял на фотометре с фильтром S-50*. Закон Бера не выполняется, поэтому для нахождения содержания золота составляли рабочий график.

Ни один из этих фенолов или аминов не имеет существенных преимуществ по сравнению с оловом(II). Однако можно ожидать, что при использовании этих реагентов на результаты определения будут меньше влиять некоторые сопутствующие металлы. Тем не менее обычно желательно при использовании этих реагентов предварительно выделять золото.

При добавлении формальдегида к щелочным растворам золота образуется синий коллоидный раствор. Мицлер и Фуа [758] и Серио и Индовина [759] применяли формальдегид для определения золота в рудах [758] и медикаментах [759]. Этот реагент не имеет такого широкого применения, как олово(II). То же самое можно сказать и о перекиси водорода в щелочном растворе, которую Чечнева [760] применяла для определения золота, предварительно отделенного от платины адсорбцией на сульфиде ртути(I).

* При измерении на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н используют фильтр M-50. — Прим. перев.

Плаксин и Суворовская [761] отмечали, что при колориметрическом определении золота с формальдегидом, бензидином, α -нафтиламином, хлоридом олова(II) и хлоридом ртути(I) большое влияние оказывают соли щелочных и тяжелых металлов. Это справедливо и для методов с использованием аскорбиновой кислоты [762], тионалида [763], нитробензола и гексацианоферрата(II) калия [764]. Шнайдерман [754] нашел, что при действии аскорбиновой кислоты при pH 3—6 (в присутствии крахмала) образуются устойчивые коллоидные растворы золота. Значительные количества железа, никеля, меди, свинца и др. не мешают определению. Окраска не подчиняется закону Бера. Берг и сотр. [763] применяли для колориметрического определения золота в сернокислых растворах тионалид. Кральич [764] рекомендовал нитрозобензол и гексацианоферрат(II) калия для определения золота в растворах с pH 5. Светопоглощение измеряли с помощью зеленого фильтра (528 мк). Ни один из трех последних реагентов не имеет преимуществ по сравнению с хлоридом олова(II).

Хроматографические методы определения

Некоторые полуколичественные методы определения золота основаны на появлении окраски на фильтровальной бумаге. Ко-стеню пропускал очищенную окись углерода [765] или фосфин [766] над полосками фильтровальной бумаги, смоченными растворами золота неизвестной и известной концентраций. Можно использовать фильтровальную бумагу, пропитанную хлоридом цинка или танином [767]. Звягинцев [548] применял для определения золота в цианистых растворах (после разрушения цианидов азотной кислотой и хлоратом калия) бумагу, пропитанную солью ртути(I). При определении золота в рудах его сначала извлекали иодом, а затем растворяли в ртути. Указанная чувствительность метода составляет 5 мг на тонну. [768]. Для определения золота в полевых условиях применяли видоизмененную методику [549].

Метод отражения

Интересный фотометрический метод определения золота в природных и промышленных сплавах и слитках без растворения образца предложил Альбов [769]. Метод основан на фотометрическом измерении коэффициентов отражения в красном и синем свете. Состав сплавов определяют по величине отношения коэффициентов отражения. Метод применялся для анализа двойных и четверных сплавов. В статье [769] приведено описание аппаратуры.

ГЛАВА 6

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Клайд Л. Льюис*

В проблеме спектрального анализа платиновых металлов можно рассматривать три основных направления:

1. Определение низких концентраций или следов платиновых металлов.

2. Определение следов примесей в аффинированных платиновых металлах.

3. Определение средних или высоких концентраций платиновых металлов в сплавах, смесях этих металлов или других материалах.

Оптический эмиссионный спектральный анализ, в частности, применяем для определения концентраций меньше 1% в материалах, в которых основа существенно не изменяется от образца к образцу. В течение многих лет он используется в сочетании с пробирной плавкой для определения низких концентраций и следов платиновых металлов в горных породах, рудах и металлургических переделах (первое направление).

Оптический эмиссионный спектральный анализ также полезен для определения следов примесей в аффинированных платиновых металлах (второе направление). В этих двух случаях основа либо сравнительно мало изменяется от образца к образцу, либо ее делают постоянной, а определяемые концентрации, как правило, низкие.

Рентгеноспектральный анализ обычно применяют для определения более высоких концентраций (третье направление), хотя новейшие приборы иногда позволяют определять и следы. Этому методу также присущи трудности, обусловленные различием основных составляющих, но тем не менее он находит широкое применение для анализа различных материалов с высокими концентрациями платиновых металлов. Эти материалы — сплавы, концентраты, осадки, остатки аффинажа, скрап и т. д. — обычно анализируют мокрыми химическими методами, но

* Руководитель металлургической лаборатории, Falconbridge Nicel Mines Limited, Торонто, Онтарио, Канада.

применение рентгеновской спектроскопии может часто сэкономить труд и время. Полуколичественные или даже качественные анализы неизвестных образцов или осадков, остатков и растворов в процессе мокрого химического анализа также могут быть очень полезны химику. В некоторых случаях возможно создание искусственной основы разбавлением пробы, что обеспечивает количественный анализ без большой потери точности.

Во всех этих анализах очень большое значение имеет подготовка проб и получение надежных эталонных образцов, необходимых для сравнения с пробами. Часто для достижения удовлетворительной точности на подготовку пробы приходится тратить значительно больше времени, чем на сам анализ.

В этой главе обсуждаются вопросы, относящиеся ко всем трем направлениям спектрального анализа платиновых металлов, перечисленным выше, и дан обзор развития спектральных методов. Описаны те методики, которые автор считает полезными. Очень кратко упомянуто о нескольких новейших физических методах, которые могут быть перспективными в анализе платиновых металлов. Оборудование, использованное в различных методиках, описано в соответствующих прописях и в гл. 7.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИЗКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ И СЛЕДОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ДРУГИХ МАТЕРИАЛАХ

Спектральный анализ применяется для определения платиновых металлов в самых различных материалах. Фотерджилл, Уизерс и Клементс определяли платину и палладий в воздухе при аффинаже платины комбинированным химико-спектральным методом [770]. Храпай определял платину и палладий в серебре [771] и сплавах серебра и золота [772]. Штрасгейм, де Вилье и Бринк определяли палладий и серебро в золоте высокой чистоты [773]. Томингас и Купер определяли палладий в металле Доре [774].

Важным и интересным применением спектральных методов является определение низких концентраций или следов благородных металлов в горных породах, рудах, минералах или в промежуточных продуктах экстрактивной металлургии. Часто их количества так малы, что непосредственный анализ спектральными методами невозможен. Классический метод определения содержания благородных металлов путем пробирной плавки позволяет, однако, концентрировать их из исходной пробы в искусственный коллектор, в котором их концентрации достаточно высоки для спектрального анализа.

Развитие комбинированного пробирно-спектрального метода анализа

Хотя спектроскопия известна уже несколько столетий, а пробирная плавка прослеживается до библейских времен [235], комбинированное использование этих методов для определения благородных металлов получило развитие сравнительно недавно. Генри де Лазло [775] был одним из первых, если не первым, кто применил сочетание этих двух методов для определения благородных металлов. В 1927 г. он концентрировал в серебряный королек золото, серебро и платиновые металлы при помощи плавки и купелирования, а затем помещал этот королек в искру и получал искровой спектр платины. Последние линии* были использованы для оценки концентрации. В 1929 г. Шнейдерхэн [776] применил кварцевый спектрограф Цейса для непосредственного исследования минералов из месторождений Южной Африки. Используя последние линии, он оценивал порядок содержания платиновых металлов, например 1—0,1%, 0,1—0,01% и т. д. Затем, учитывая размер образца, переводил результаты в г/т. В 1930 г. Ида и Вальтер Ноддак [777] исследовали множество химических элементов, в том числе и платиновые металлы, методами как оптической эмиссионной, так и рентгеновской спектроскопии. В последнем случае образцы помещали на мишени внутри разборной рентгеновской трубки. Это очень длительная операция, так как каждый раз при смене образца трубку необходимо эвакуировать. Шнейдерхэн и Мориц [778] в 1931 г. применили спектральный анализ для исследования распределения платиновых металлов в минералах южноафриканских платиновых месторождений. Ивамура [779] из Имперского университета в Киото попытался определить концентрацию золота в рудах. В 1932 г. он описал несколько способов подготовки проб, позволяющих получать воспроизводимые результаты анализа. Ноддак [780] описал применение рентгеноспектрального метода для анализа руд и металлургических переделов. Гольдшмидт и Петерс [781] исследовали геохимию благородных металлов, используя комбинированный пробирно-спектральный метод анализа.

В 1933 г. Петерс [782] описал пробирно-спектральную методику, использованную при изучении геохимии благородных металлов. Эта работа имела большое значение, так как она подвела базу под большинство комбинированных пробирно-спектральных методов, используемых в настоящее время для

* Наиболее интенсивные линии — это те линии, которые последними исчезают из спектра при уменьшении концентрации.

определения благородных металлов в рудах. Гольдшмидт и Петерс [783] также использовали спектральные и рентгеноспектральные методы для определения концентраций редких элементов, в том числе золота и платиновых металлов, в угле. Недлер [784] в 1936 г. определял платину, палладий и родий в серебряных корольках, полученных из руды, шламов и шлихов. Для возбуждения спектров он применял искровой разряд. Сравнение интенсивностей аналитических пар линий производилось с помощью логарифмического сектора, через который фотографировали спектры. Поправку на изменяющиеся условия разряда он вносил при помощи «фиксары». Для платины и палладия определяемые концентрации составляли 1,0—0,02%. Точность определения этих элементов в руде $\pm 10\%$. В следующем году Хегемани и Рост [785] описали методику концентрирования золота из образца весом 100 г или более путем химической экстракции и спектрографического определения его в экстракте. Когда Ситу и Бимишу [786] не удалось получить удовлетворительных результатов при определении концентраций в искровом спектре платины по методу Лазло, они готовили эталоны упариванием растворов платиновых металлов в маленьких свинцовых лодочках и купелированием их для получения серебряных или золотых корольков и исследовали как искровой, так и дуговой спектры этих корольков, используя кварцевый спектрограф Хильгера средней дисперсии.

В 1940 г. Туси [787] описал два способа исследования минералов и применение этих способов к золотосодержащим рудам. По одной методике порошкообразную пробу вдували в дугу, по другой раствором золота пропитывали электроды. Пардо [788] описал метод концентрирования благородных металлов пробирной плавкой и последующее спектрографическое определение их концентраций в серебряных корольках. Он использовал эту методику при изучении испанских руд [789] одновременно с другой методикой, по которой золото концентрировали электролизом на угольном электроде. Этот электрод при спектральном анализе служил катодом. Недлер и Эфендиев [790] концентрировали золото из 5—10 г руды либо путем растворения в царской водке, либо пробирной плавкой. В последнем случае свинцовый корольк растворяли в азотной кислоте. Свинец переходил в раствор, а нерастворимый остаток растворяли в царской водке. Этот последний раствор вводили в искру по 2—3 мл в мин. Золото определяли по отношению интенсивности линии золота к интенсивности линии платины, добавленной в раствор в качестве внутреннего стандарта. Недлер [791] определял одновременно золото, платину, палладий и родий в искре. Для определения золота в рудах его извлекали и получали растворы, содержащие 0,001—

0,0001% золота, затем добавляли 1 мг платины на 10 мл раствора. Для получения спектра раствора в графитовом электроде использовали высоковольтную искру. Редкие элементы в золотых самородках определяли введением в угольную дугу исследуемого золота, измельченного до 200 меш. В 1942 г. де Аскона и Пардо [792] достигли чувствительности порядка $5 \cdot 10^{-7}$ г для золота, платины, палладия и рутения и $2 \cdot 10^{-4}$ г для иридия комбинацией пробирной плавки или электролиза со спектральным анализом.

В 1945 г. Скоби [793] предложил методику определения малых количеств золота и платиновых металлов в рудах пробирной плавкой с последующим спектральным анализом серебряных корольков. Этот метод применяют в некоторых лабораториях Канады, поэтому он более подробно описан в методике 197. Мингуци [794] колектировал золото из пиритов в свинцовые и затем в серебряные корольки, которые вводили в дугу. Внутренним стандартом служил хром. Хоули, Льюис и Уорк [795] при определении содержания платины и палладия в сульфидных минералах и арсенатах района Седбери в Канаде в 1951 г. использовали метод, в котором к золотым королькам пробирной плавки добавляли корольки золотой амальгамы. Этапоны готовили смешиванием платиновой и палладиевой черни с золотой амальгамой. Оказалось, что палладий растворяется в амальгаме, а платина образует смесь. Хоули, Римсейт и Лорд [796] нашли, что анализ богатых платиной и висмутом пробирных корольков не всегда дает надежные результаты при добавлении к ним золотой амальгамы. Они вернулись к свинцовому коллектору и усовершенствовали «метод свинцового королька», в котором золотые или серебряные корольки пробирной плавки растворяли в расплавленном свинце и получали свинцовые корольки. Эти корольки припаивали к концам медных стержней, которые служили электродами для высоковольтной искры. Этапонные образцы готовили сплавлением платиновых металлов со свинцом и последовательным разбавлением полученного сплава чистым свинцом до получения необходимых концентраций. Для построения аналитических графиков и определения концентраций в пробах пользовались стандартным методом расчета [797]. Хоули и Римсейт применили усовершенствованную методику определения платиновых металлов в некоторых урановых и сульфидных рудах Канады [798].

Гинзбург и сотр. [799] в 1955 г. определяли золото, платину и палладий в рудах, шлаках и других продуктах медеплавильного производства в СССР введением королька, содержащего эти металлы, в угольную дугу переменного тока. Для золота и палладия чувствительность составляла $3 \cdot 10^{-4}\%$, а для платины $10 \cdot 10^{-4}\%$. Ошибка анализа, включая подготовку пробы,

составляла $\pm 20\%$. В 1956 г. Масленицкий [800] исследовал поведение благородных металлов при пирометаллургическом восстановлении медно-никелевых руд. Он пришел к выводу, что если сульфиды содержатся в штейне в избытке, в нем концентрируются все металлы платиновой группы. Льюис [801] сопоставил результаты 125 пробирно-спектральных анализов руды и металлургических концентратов, выполненных в трех различных лабораториях по модифицированной методике «свинцового королька» Хоули, Римсейта и Лорда (методика 198). Лившиц и Кашлинская [802] применяли методику, по которой золото, платину, палладий и родий соосаждали с медью тиосульфатом натрия. Все благородные металлы колектировали в медный королек, полученный из осадка. Медный королек анализировали в дуге переменного тока. В Советском Союзе Ванькин и сотр. в 1957 г. [803] получили авторское свидетельство на эту методику.

В 1958 г. Буфатин, Зайдель и Калитеевский [804] описали метод химического концентрирования платины и палладия, содержащихся в уране, и последующее их спектральное определение. Лосев [805] описал методику рентгеноспектрального определения платины в руде путем пробирного концентрирования и химической обработки королька перед анализом. Пьянков [806] описал метод колектирования платины, палладия, золота и ртути в меди после растворения руды и химического обогащения. Затем благородные металлы определяли в меди спектрографически. Брукс и Аренс [204] определяли благородные металлы в силикатных породах, используя ионообменные смолы для выделения этих металлов из раствора. Растворы упаривали до сухого остатка, который вводили в хлористый натрий как в основу для спектрального анализа, и анализировали качественно. Авторы считают, что эту методику можно превратить в количественную. Миамото [807] в 1961 г. использовал пробирный золото-серебряный королек для спектрального определения платины и палладия в рудах.

Проблемы, связанные с комбинированными методами анализа

Из истории развития комбинированных (сочетающих концентрирование со спектральным анализом) методов определения благородных металлов в горных породах и рудах видно, какой большой интерес они представляют для геохимиков, которых в первую очередь интересует определение содержаний и распределение этих элементов. Платиновые металлы редко встречаются в природе и, как правило, не могут быть определены или даже обнаружены непосредственно в обычных рудах. Предварительное концентрирование, например пробирная плавка, обязательно должно предшествовать анализу. Множество работ

посвящено определению величины потерь и выяснению их источников при проведении процесса концентрирования [808]. Недавно с целью сравнения был проведен анализ образцов металлургических концентратов прямым химическим методом и методом пробирной плавки [809].

Недостатком классического пробирного метода концентрирования благородных металлов является плавка со свинцом, худшим коллектором, чем никель или медь, часто встречающиеся в природе с благородными металлами. Свинец, однако, имеет то преимущество, что его легко отделить при купелировании окислением до глета и абсорбцией капелью. Другие металлы, возможно и лучшие коллекторы, должны быть отделены химически на второй стадии купелирования. Это требует затраты большего времени и может привести к потерям, превышающим потери при неполном колектировании благородных металлов свинцом.

Методика Петерса

Методика, предложенная Петерсом [782], служит основой для большинства современных комбинированных пробирно-спектральных методов.

Методика 196

Смешивают 0,5 г пробы с 2 г ацетата свинца, 4 г карбоната калия или натрия, 1 г кварца и 3 г буры; все реактивы тщательно проверяют на чистоту. Смесь плавят в неглазированном фарфоровом тигле на пламени горелки. Шлак переплавляют с 2 г ацетата свинца, чтобы собрать все остатки благородных металлов. Вновь плавят с двойным количеством флюса из трудно разлагаемых материалов, таких, как окись железа(III) или окись хрома(III). Сульфиды и арсениды обжигают в муфельной печи при 700–800°, чтобы превратить их в окислы. Металлические материалы измельчают на пильнике и прокаливают с избытком серы, затем обжигают образовавшиеся сульфиды.

Свинцовый королек, оставшийся после плавки в неглазированном фарфоровом тигле, купелируют до тех пор, пока не получится королек диаметром 1,5–2,0 мм. Свинцовый королек подвергают спектральному анализу, как будет описано ниже.

Помещают свинцовый королек в отверстие чистого угольного электрода диаметром 2 мм и глубиной 2 мм. Этот электрод служит катодом дуги (сила тока 10–13 а, напряжение 220 в). Делают 7 последовательных экспозиций по 20 сек каждая, следующих с интервалами 5 сек. Вследствие фракционного испарения элементы в спектрах появляются в следующем порядке:

Время, сек Металлы

0–20	Pb, Ag
25–45	Pb, Ag, Au
50–70	Ag, Au, Pd
75–95	Pd, Ru, Rh, Pt
100–120	Pd, Ru, Rh, Pt, Ir, Os
125–145	Ru, Rh, Pt, Ir, Os
150–170	Rh, Pt, Ir, Os

Для получения максимальной интенсивности спектров на щель спектрографа фокусируют прикатодную область.

Примечание. Петерс нашел, что при диаметре 1,5–2,0 мм вес королька колеблется в пределах 20–35 мг. Он анализировал также корольки весом 41,8; 23,0 и 9,8 мг и не обнаружил разницы в интенсивности спектральных линий благородных металлов.

Приготовление эталонов. Для количественного анализа необходимы две серии эталонных образцов. Для первой серии в качестве основы берут кварц необходимой чистоты. К нему добавляют серебро и золото в виде монохлоридов, родий и иридий в виде трихлоридов, рутений, осмий, палладий и платину в виде чистых тонко измельченных металлов и смешивают. Этalonы получают последовательно, разбавляя смесь кварцем. Затем плавят, как описано выше.

Другую серию готовят сплавлением благородных металлов со свинцом, последовательно разбавляя первый сплав свинцом.

Петерсу с помощью кварцевого спектрографа Хильгера E-1 удалось определять следующие концентрации (г/т):

Ag	0,1
Rh, Pd, Pt, Au	0,2
Ru	0,5
Os	5
Ir	1

Методика Скоби

Скоби [793] описал методику спектрального определения золота в корольках пробирной плавки, в которых количество золота было слишком мало и не могло быть взвешено. Эту методику в равной мере можно применить к определению платины, палладия и родия и с несколько меньшей чувствительностью — иридия в корольках.

Методика 197

Эталонные образцы готовят следующим образом. Берут пипеткой аликвотные части приготовленных заранее растворов благородных металлов и переносят их в свинцовые лодочки. Туда же добавляют аликвотные части раствора азотнокислого серебра, содержащие по 100 мг серебра. Растворы выпаривают, свинцовые лодочки осторожно сворачивают и купелируют для получения пробирных корольков, содержащих по 0,8; 0,4 и т. д. до 0,0015% каждого из благородных металлов.

Пробы подвергают обычной пробирной плавке — тигельной плавке, шерцованию и купелированию для получения серебряных корольков весом примерно по 100 мг (см. методики 55—57).

Корольки помещают в специальные формы, где ударами молотка их формуют и пробивают конические отверстия с углом 30°. Подготовленные таким образом корольки помещают на заостренные электроды, представляющие собой удлиненные сварные стержни из кремнистой меди длиной около 100 мм и диаметром 4 мм, заточенные на одном конце на конус с углом 30°.

Автор пользовался большим кварцевым спектрографом типа Литтрова со щелью постоянной ширины и врачающимся сектором с шестью ступеньками. Источник возбуждения спектра — низковольтная дуга переменного тока. Верхний электрод перед каждой пробой обжигают в течение 2,5 мин. Королек на электроде вставляют в нижний держатель; расстояние между электродами 6 мм. Предварительный обжиг 30 сек, экспозиция 2 мин.

Рассчитывают отношение интенсивностей для различных линий золота и платиновых металлов с учетом интенсивности фона — линии серебра 3223,25 Å. Аналитические графики строят обычным способом в координатах относительная интенсивность — концентрация элемента.

Скоби установил среднее отклонение для золота 3,9% и для платины, палладия и родия 6,0%, а чувствительность 0,03 г/т при исходной навеске 30 г.

Усовершенствование методики Ричвела

Методика, которой пользуются в лаборатории автора настоящей главы, названа методикой Ричвела. Она разработана при исследовании содержания платины и палладия в сульфидных и мышьяковистых минералах никелевого месторождения района Седбери [795]. Для выполнения спектральных анализов золотые корольки пробирной плавки растворяли в золотой амальгаме. Этalonные образцы получали смешиванием платиновой и палладиевой черни с амальгамой золота. При этом палладий растворяется в амальгаме, в то время как платина образует смесь. Согласно последним исследованиям Хоули, Римсейта и Лорда [796], этот метод не дает удовлетворительных результатов для руд, богатых платиной и висмутом. Один из этих исследователей, Дж. Римсейт, заменил золото-рутутью амальгаму свинцом и сплавлял золотые и серебряные пробирные корольки со свинцом в тиглях из древесного угля в пламени горелки. Этalonные образцы получали растворением золота, серебра и платиновых металлов в свинце таким же способом. Маленькие свинцовые корольки припаивали к медным стержням. Оборудование лаборатории не позволяло применять низковольтную дугу переменного тока, как описано у Скоби [793], поэтому была опробована высоковольтная искра. Внутренний стандарт не был использован, поскольку концентрации благородных металлов в пробирных корольках колебались в больших пределах и некоторые неблагородные металлы оставались в свинцовых корольках. Для расчета концентраций благородных металлов был использован метод взаимного стандарта [797].

Для определения благородных металлов в различных рудах и металлургических переделах автор этой главы применил модифицированную методику Римсейта, приспособленную для решения различных задач и менее трудоемкую. Так, этalonы готовили тем же способом, сплавлением платиновых металлов со свинцом, но были сделаны две серии эталонов: одна содержит свинец, кроме свинца, постоянное количество золота, а другая — постоянное количество серебра. Подготовленные для анализа золотые и серебряные корольки сплавляли со свинцом и анализировали, используя какую-нибудь одну серию эталонов. Было

найдено, что можно отказаться от громоздкого метода взаимного стандарта. В искровом спектре свинец в качестве внутреннего стандарта дает удовлетворительные результаты. Концентрацию золота, серебра или платиновых металлов в пробе можно легко вычислить, зная исходную навеску пробы перед плавкой и вес свинцового королька, используемого для спектрального анализа. Вместо припаивания корольков к медным стержням применили более удобный способ их крепления, который описан ниже.

Модифицированная методика позволяет определять золото, платину, палладий и родий при помощи серии эталонов с постоянным содержанием серебра, а также серебро и платиновые металлы по эталонам с постоянным содержанием золота. Недостаток этого варианта методики заключается в том, что для определения золота и серебра в пробе требуется не менее двух пробирных корольков. Поэтому представляется желательным использовать неполное купелирование, чтобы одновременно определить оба элемента. Кроме того, таким способом возможно удастся определять рутений, иридий и осмий, которые при помощи модифицированной методики определяются неудовлетворительно. И наконец, при неполном купелировании на анализ затрачивается меньше времени, чем при купелировании с добавкой золота или серебра в качестве коллекторов, затем добавлением свинца для использования эталонов на свинцовой основе.

В 1958 г. Отт и Корнет [810] предложили методику, по которой капель вынимают из печи и помещают в струю азота, так что свинцовый королек быстро охлаждается не окисляясь. Вес королька можно сохранить близким к желательной величине, хотя для этого нужно знать, в какой момент времени вынуть капель из печи. Методика неполного купелирования требует только одной серии эталонов для определения золота, серебра, платины, палладия и родия в свинице. Она еще не дала удовлетворительных результатов для количественного определения рутения, иридия и осмия, но применялась для определения других благородных металлов в лаборатории автора. Иногда еще применяют методику с использованием постоянного содержания золота или серебра, в частности для корольков, полученных на анализ из посторонних источников. Все три способа включены в методику, названную методикой Ричвела.

Методика Ричвела для платины, палладия и родия

Краткое изложение методики Ричвела приведено в литературе [229, 801]. Так как она включает три варианта, с помощью которых можно анализировать золотые, серебряные и свинцо-

вые корольки неполного купелирования, требуются три типа эталонов. Серия с постоянной концентрацией золота содержит 5% золота и 95% свинца. Серия с постоянной концентрацией серебра содержит 10% серебра и 90% свинца. Серия неполного купелирования содержит только свинец как основную составляющую. Все три серии готовят разбавлением «головных эталонов» чистым свинцом.

Методика 198

Оборудование

Графитовые тигли следующих размеров:

большие — внутренний диаметр 2,0 см, глубина 2,0 см;

средние — внутренний диаметр 1,2 см, глубина 0,5 см;

маленькие — внутренний диаметр 0,5 см, глубина 0,5 см.

Тигель из стекла викор на 30 мл с крышкой Розе и подводящими трубками.

Трубка из стекла викор диаметром 30 мм.

Горелка Мекера с крыловидным наконечником.

Трехгранные напильники длиной 200 мм.

Маленькие тиски для верстака.

Стальной блок, который можно зажать в тиски, имеющий с одной стороны отверстие диаметром 5 мм, просверленное на глубину 20 мм.

Маленький молоток с острым и закругленным концами.

Острый керн.

Алюминиевая фольга.

Пинцет.

Источник возбуждения высоковольтной искры с приведенными ниже параметрами. Можно использовать источник высокой точности [Applied Research Laboratories (ARL)].

Спектрограф, имеющий достаточную разрешающую способность и линейную дисперсию для четкого разрешения аналитических линий в области длины волн 2500—4000 Å. Этим условиям удовлетворяет прибор, имеющий обратную линейную дисперсию 5 Å/мм. Пригоден двухметровый спектрограф ARL с дифракционной решеткой 1440 штрихов на 1 мм.

Оборудованная фотолаборатория, обеспечивающая проведение операций по проявлению, фиксированию, промывке и сушке.

Микрофотометр, дающий точность $\pm 1,0\%$ при измерении от 10 до 90% пропусканий.

Оборудование для расчетов. Расчетная доска с нанесенной шкалой для перевода показаний микрофотометра в поглощения и для вычисления концентраций.

Приготовление эталонов. Этalonы следует готовить из самых чистых материалов, которые могут быть получены. Для описанных эталонов используют чистый гранулированный свинец, не содержащий серебра, золота и висмута, спектрально проверенные платиновую, палладиевую и родиевую губки, чистое осажденное золото и опилки из проверенных спектрально серебряных стержней. Тигли готовят из графита высокой чистоты. Остальное оборудование стандартное.

а) *Получение головных эталонов*. Для серии с постоянным содержанием золота и постоянным содержанием серебра готовят необходимое количество головных эталонов. Они должны содержать только платину, палладий и

родий в сплаве со свинцом. Концентрации трех платиновых металлов должны «ползти». Например, три головных стандарта могут быть такими:

	I	II	III
Платина	1,00%	0,75%	0,50%
Палладий	0,75%	0,50%	1,00%
Родий	0,50%	1,00%	0,75%

Головные эталоны для серии неполного купелирования (свинцовые корольки) можно приготовить так же, но они должны включать, кроме платиновых металлов, золото и серебро в количествах, обеспечивающих необходимый интервал концентраций для этих элементов.

Техника приготовления эталонов. Отвешивают свинец в большой графитовый тигель вместе с необходимым количеством платины, палладия и родия. Навески металлов должны быть достаточно велики, чтобы свести до минимума ошибки взвешивания. Помещают графитовый тигель внутрь тигля из стекла викор объемом 30 мл и накрывают крышкой Розе с подводящей трубкой так, чтобы слабая струя водорода попадала на расплав. Нагревают тигель горелкой Мекера до тех пор, пока поверхность расплава не станет чистой и блестящей. Платиновые металлы в виде плавающих частиц видны на ней до тех пор, пока они полностью не растворятся. Дают расплаву остывть до комнатной температуры в атмосфере водорода. Закрепляют за каждым эталоном маленький трехгранный напильник, который хранят в предназначенному для него чистом маркированном ящике. Напиливают из каждого головного эталона опилки в количестве, достаточном для дальнейшего разбавления.

б) **Получение рабочих эталонов.** Каждый эталон с постоянной концентрацией золота содержит 5% золота, платину, палладий, родий и серебро в концентрациях, необходимых для построения градуировочных графиков, и свинец в количестве, дополняющем до 100%. Каждый эталон готовят весом около 1 г. Для введения серебра в рабочие эталоны его сплавляют со свинцом (10 мг серебра и 990 мг свинца) и добавляют этот сплав в рабочие эталоны. Каждый головной эталон разбавляют обычно в 10 и в 100 раз. Например, если головной эталон содержит (%):

Палладий	0,70
Платина	0,35
Родий	0,15

то 10-кратное разбавление с добавлением золота и серебра даст эталон следующего состава (%):

Палладий	0,070
Платина	0,035
Родий	0,015
Серебро	0,070
Золото	5,000 (постоянное)

Для получения эталона такого состава требуется (в мг):

Опилок головного эталона	100
Золота	50
Сплава серебра со свинцом	70
Свинца	780

Разбавление в 100 раз с добавлением золота и серебра должно дать (в %)

Палладия	0,0070
Платины	0,0035
Родия	0,0015
Серебра	0,0070
Золота	5,000 (постоянное)

Эталоны с постоянным серебром готовят так же, с той лишь разницей, что в каждом эталоне содержится по 10% серебра и для введения золота готовят сплав золота со свинцом (10 мг золота и 990 мг свинца). Приготовленные эталоны охватывают интервал концентраций приблизительно от 0,001 до 1,00% для каждого определяемого металла.

Головные эталоны для методики неполного купелирования содержат все пять металлов, поэтому, чтобы получить рабочие эталоны, их нужно только разбавить свинцом.

Плавку рабочих эталонов проводят в основном так же, как и головных эталонов. Берут средние графитовые тигли; одновременно можно плавить несколько эталонов в большой трубке из стекла викор, расположенной горизонтально над горелкой Мекера со специальным крыловидным наконечником. Помещают несколько графитовых тиглей в трубку и наполняют ее водородом, который зажигается на конце трубки Розе. Пропускают водород во время плавления и охлаждения до комнатной температуры. Нагревание продолжают в течение 20 мин после того, как свинец расплавится.

После охлаждения напиливают каждый эталон напильником и вновь плавят порции опилок по 50 мг в маленьких графитовых тиглях таким же способом, как это было только что описано. Эти корольки готовят для спектрального анализа. Заготавливают их заранее и хранят в маркированных капсулах или чашках. Вес корольков в 50 мг может быть приблизительным. Для спектрального анализа можно выбрать любой удобный вес.

Подготовка проб к анализу. При пробирной плавке и добавлении золота или серебра следует руководствоваться здравым смыслом. Для анализа бедных руд и подобных им материалов обычно достаточно 30–60 г. Если предполагают, что руда богата, то соответственно уменьшают навеску пробы, например до 10–15 г. Иногда приходится брать большую исходную навеску или объединять несколько корольков свинцовой плавки, чтобы получить для анализа пробу необходимой концентрации.

При обычной пробирной плавке (см. методики 55–57) добавляют к пробе 5 мг золота или 10 мг серебра в качестве коллектора в зависимости от того, какой королек требуется. Взвешивают готовый пробирный королек и помещают в графитовый тигель с необходимым количеством свинца, чтобы получить либо сплав 5% золота с 95% свинца, либо сплав 10% серебра с 90% свинца. Для расчета добавляемого количества свинца полагают, что королек состоит целиком из золота или серебра. Плавят, как описано выше для эталонов. После охлаждения с возможной точностью взвешивают свинцовый королек. Если вес больше 85 мг, королек расплющивают, делят и плавят повторно. На этом этапе необходимо избегать загрязнений.

При анализе по методике неполного купелирования золото и серебро к пробе не добавляют. Когда при купелировании диаметр королька достигает 3–4 мм, капель подвигают к дверке печи. Продолжают купелирование, пока диаметр не достигнет 1–2 мм, затем вынимают капель из печи и ставят под слабую струю азота.

Установка свинцовых корольков на электродах. Оборудование, необходимое для установки корольков, иллюстрируется в гл. 7, рис. 27 и 28.

Корольки эталонов и проб укрепляют на электродах одинаково. Надежно зажимают стальной блок в тисках. Медные стержни диаметром 5 мм и пильником или на станке один конец на плоскость. Вставляют стержень в отверстие стального блока и ограждают плоским подносом из алюминиевой фольги, чтобы не потерять королек, если он скатится с электрода. Пробивают керном 4 отверстия глубиной приблизительно 0,8 мм, равномерно расположенные на торце электрода. С помощью пинцета кладут королек в центр торца электрода. Поместив над корольком неглубокий лоток из алюминиевой фольги, расплющивают его легкими ударами молотка, стараясь, чтобы он равномерно покрыл плоский конец электрода. При этом отверстия на электроде должны заполниться свинцом, чтобы надежно прикрепить королек к электроду. При небольшой практике эта операция легко выполняется и королек превращается в круглую пластинку, точно покрывающую конец электрода и не выступающую за его края. Желательно выполнять эту операцию хорошо, но высокая воспроизводимость может быть получена и при неудачно установленных корольках.

Ход спектрального анализа.

а) Электроды. Медный стержень со свинцовым корольком устанавливают в нижнем электрододержателе и делают его катодом. Анодом служит графитовый противоэлектрод (тип C-5 ASTM [811]), установленный на расстоянии 5 мм от свинцового королька.

б) Электрические параметры

Емкость	0,007 мкф
Самоиндукция	360 мкги
Сопротивление, последовательное	Нет
аналитическому промежутку	
Напряжение (ампл.)	20 000 в
Разрядный ток в. ч.	5 а
Число цугов	4 за период

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2100–3900 А
Ширина щели	0,050 м.м
Высота щели	2 мм
Время предварительного обесцривания	Нет
Время экспозиции	20 сек
Ослабитель	Для Au 2427,9 А, 50% пропускания

г) Контроль экспозиции. Пропускание линии Pb 3118,92 А должно составлять приблизительно 30%.

д) Расчет. Аналитические линии приведены в табл. 59. Линия Pb 3118,92 А дает удовлетворительные результаты, но линии 3262,35; 3220,53 и 3240,19 А также были использованы в предшествующей работе. Большинство линий свинца диффузны, но воспроизводимость вполне удовлетворительна, несмотря на недостаточную резкость линий.

Для расчета результатов анализа требуются следующие данные: исходный вес пробы в г, Q; точный вес свинцового королька в мг, P; процентное содержание каждого элемента в корольке, определенное спектральным методом С. Тогда

$$\text{Содержание элемента} = 10CP/Q \text{ г/т.}$$

Иридий, рутений и осмий

Одной из проблем, требующих решения, все еще является определение рутения, иридия и осмия в корольках пробирной плавки. Эти металлы растворимы в расплавленном свинце, но при охлаждении они выделяются из раствора.

Автор редко находил линии иридия в спектрах корольков пробирной плавки, полученных из проб руды. Известно, что часть или весь осмий может быть потерян при купелировании в виде летучего окисла. Во многих рудах содержание иридия и осмия, вероятно, так мало, что для их обнаружения требуется более высокий коэффициент обогащения, чем практически достижимый.

Рутений иногда обнаруживают в пробирных корольках, полученных из руд, и часто в корольках из metallurgических концентратов, где его содержание выше. Для определения этого металла были выполнены некоторые исследования, но удовлетворительной воспроизводимости получить не удалось. Не удалось также получить свинцовые корольки, в которых рутений распределен равномерно, даже в том случае, если золото, серебро, платина, палладий и родий распределены в них равномерно.

Хоули, Римсейт и Лорд [796] нашли, что в искровом разряде возможно определение рутения, иридия и осмия в пробирных корольках из богатых руд, если к корольку добавлено минимальное количество свинца. Скоби [793], включивший иридий в эталонные серебряные корольки, использовал этот метод. Его опыты, воспроизведенные и продолженные в лаборатории автора этой главы с малыми концентрациями рутения и иридия в свинце, показали, что оба металла, по-видимому, не дают твердых растворов в свинце при низких температурах и поэтому в искровом разряде очень трудно получить удовлетворительную воспроизводимость определения одновременно с другими благородными металлами. Полагают, что для решения этой проблемы можно применить дуговой разряд постоянного тока, если в качестве внутреннего стандарта вместо свинца использовать другой элемент. Например, противоэлектрод из меди и применения дуги постоянного тока к остатку королька после определения других благородных металлов в искре могут позволить определять рутений совместно с некоторым количеством иридия и осмия.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ В АФФИНИРОВАННЫХ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ

Применение химических методов для анализа металлов платиновой группы осложнялось трудностью перевода их в раствор. Это способствовало развитию и применению спектральных

Таблица 22

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ЛИНИИ И ИНТЕРВАЛЫ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЛЯ МЕТОДИКИ СВИНЦОВОГО КОРОЛЬКА

Элемент	Аналитическая линия, \AA ^a	Интервал концентраций, %
Платина	Pt 3064,71 ^b	0,0045—0,140
	Pt 3042,63	0,0045—0,140
Палладий	Pd 3242,70	0,0045—0,140
	Pd 3373,00	0,0045—0,140
Родий	Pd 3027,91	0,0045—0,140
	Rh 3396,85	0,0045—0,070
Золото	Rh 3323,09	0,0045—0,070
	Rh 3283,57	0,0045—0,070
Серебро	Rh 3372,25	0,0045—0,070
	Au 2675,95	0,004—0,145
Серебро	Au 2427,95	0,004—0,145
	Au 3122,78	0,004—0,145
	Ag 2437,79	0,030—1,40
	Ag 2357,92 ^c	0,030—1,40

^a Линией внутреннего стандарта во всех случаях служит РЬ 3118,92 \AA .

^b Линия может быть использована, если $\text{NI} 3064,62 < \text{NI} 3051,31$.

^c Следует остерегаться Pt 2357,57.

Таблица 23

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА ПО МЕТОДИКЕ СВИНЦОВОГО КОРОЛЬКА

Элемент	Средняя концентрация, г/т	Коэффициент вариации ^a , %	Число опре- делений
Платина	6,17	6,1	356
Палладий	5,93	5,7	359
Родий	2,16	7,5	349
Золото	2,26	9,1	341
Серебро	78,2	12,6	332

^a Коэффициент вариации вычисляют по следующей формуле:

$$v = \frac{100}{X} \left(\frac{\sum d^2}{n-1} \right)^{1/2},$$

где X — среднее арифметическое значение концентрации в г/т, d — отклонение единичного определения от среднего арифметического значения; n — число определений.

методов анализа. В 1922 г. Мэггерс, Кис и Стимсон [812] опубликовали перечень спектральных линий родия в искровом спектре платины, содержащей 0,001; 0,01; 0,5; 1,0% родия. Герлах и Швейцер [813] в 1929 г. разработали методы спектрографического анализа металлов платиновой группы, используя незадолго перед тем предложенный принцип гомологических пар спектральных линий. Этот принцип послужил основой метода внутреннего стандарта, который впервые позволил осуществить количественный спектральный анализ с удовлетворительной точностью. В 1931 г. Герлах и Рутгардт [814] опубликовали перечень наиболее чувствительных линий элементов-примесей в платине, иридии и родии. Герлах и Рейдл [815] в 1933 г. описали спектрографические исследования по «чистой» платине. Двумя годами позже Стаусс [816] применил спектрограф для идентификации сплавов, определения низких содержаний примесей, а также для контроля за чистотой платины в процессе ее производства. В следующем году Ролльваген и Рутгардт [817] определили в платине менее 0,005% мышьяка и фосфора в прерывистой дуге и менее 0,05% серы в конденсированном разряде внутри эвакуированной кварцевой трубки.

Хаузер [818] в 1941 г. определял бериллий в растворах платины, используя пропитанный графитовый электрод. Вскоре Ба-баева, Белова и Боровик [819] количественно определяли иридий и родий в промежуточных продуктах платинового аффинажного производства. Источником света служила искра, а пробой — сухие соли. Иситзука [820] в 1943 г. описал методику количественного спектрального анализа платиновой проволоки. Рейпер и Узерс [821] в 1945 г. разработали методику спектрального анализа платины. В том же году ван дер Вурт [822] опубликовал методику определения палладия в платине. В 1947 г. Хейфиц и Катченков [823] химически очищали платину для приготовления эталонов и спектрографически определяли примеси в ней при чистоте 99,999%. Ба-баева и др. [824] предложили методику определения иридия и родия в промежуточных продуктах аффинажа платины с применением дуги и искры. Ба-баева и сотр. [825] применили конденсированную искру для определения 0,001—5% палладия в платине, а также 0,2—5% платины в палладии и 0,001—1% родия в иридии. В 1948 г. Ба-баева и Лапир [826] применили дугу переменного тока для определения иридия, платины и палладия в аффинированном родии. В следующем году эти же авторы [827] опубликовали метод определения малых количеств железа в платине и палладии. Пасвири [828] описал метод приготовления проб драгоценных металлов для спектрального анализа путем прессования и последующего прокаливания таблеток из хорошо перемешанных порошков. Тонкие диски,

нарезанные из этих таблеток, помещали в специальные оправки. Подобным же образом подготавливали стандарты.

Хейфиц и Катченков [829] в 1950 г. описали способ спектрального определения малых количеств иридия, платины и родия в палладии. Превосходное описание приемов спектохимического анализа платиновых металлов содержится в изданной в 1951 г. книге Твимена [830], в главе, написанной Уизерсом. В том же году Хоули и сотр. [831] опубликовали методику количественного спектрографического анализа платины и палладия. Оберлендер [832] применил метод гомологических пар линий для определения малых (0,005—1,0%) и больших (1—32%) содержаний золота, палладия, родия, меди, железа, иридия, серебра и никеля в платине. В монографии Смита [833] описаны качественный и полуколичественный методы определения следов элементов в платине. В 1953 г. Льюис и Отт [834] опубликовали работы по анализу палладия, а Кёлер [835] дал описание методик спектрального определения 24 элементов в платине и 22 элементов в палладии. Льюис и сотр. [836] в 1955 г. предложили методику спектрального анализа аффинированного родия.

Форзатц [837] двумя годами позже предложил способ приготовления эталонов. Фильтровальную бумагу, содержащую известные концентрации примесей, приводили в соприкосновение с глобулой чистого драгоценного металла. Зажигали дугу, которая расплавляла глобулу и обеспечивала переход в нее примесей. Подготовленные таким способом образцы служили стандартами для спектрального анализа. Ченцова [838] в 1958 г. опубликовала методику анализа иридия, по которой иридиевую губку пропитывали растворами платины, палладия, родия и железа. После высушивания, истирания и прокаливания приготовленные таким путем эталоны анализировали в низковольтном искровом разряде.

Панкратова [839] готовила стандарты для анализа аффинированных иридия и рутения путем смешения растворов иридия, платины, рутения, родия, палладия, золота и железа, выпаривания до солей и прокаливания в водороде. Полученный порошок смешивали с измельченным графитом и полностью испаряли из отверстия электрода. Куранов [840] описал подобную же методику определения примесей в иридии и родии. В 1962 г. Линкольн и Колер [841] опубликовали универсальную методику спектрального анализа платины высокой чистоты.

Рекомендуемые методики

Исследования по применению спектральных методов для анализа аффинированных платиновых металлов были начаты в 1950 г. в Королевском университете гор. Кингстон (Канада)

под руководством профессора Дж. Хоули. Работы развивались и продолжались в содружестве автора данной главы как спектроскописта с У. Оттом — химиком. Исследования продолжаются и в настоящее время. Такое сотрудничество при полном взаимопонимании дало возможность наилучшим образом решить поставленную задачу. Автор выражает большую признательность У. Отту, облегчившему написание настоящей главы. Исследования проводились в Университете до 1953 г. и далее были продолжены в металлургической лаборатории Фолькенбриджской горнometаллургической компании в Тронхилле (Канада).

Были разработаны и опубликованы методики спектохимического анализа платины [831], палладия [831, 834] и родия [836], а также велись работы по анализу рутения и иридия, но они не были закончены и потому и не опубликованы. Эти методики описаны ниже.

Превосходная работа Линкольна и Колера [841] содержит методику определения большого числа примесей в платине в очень малых концентрациях, которые другим авторам определить не удавалось.

При разработке методик анализа аффинированных металлов платиновой группы возникает ряд проблем. Эти металлы обычно относятся к классу металлов высокой чистоты, однако они могут содержать большое число примесей в очень малых концентрациях. Трудно получить сведения о формах, в которых эти примеси присутствуют в основном металле. Аффинированные платиновые металлы выпускаются обычно в виде порошков под названием «губка». Распределение примесей в таком порошке может быть неоднородным, так что образец требует предварительной обработки перед анализом. Этую обработку следует проводить очень осторожно. Например, сплавление образцов может привести к потере легколетучих примесей, и результат анализа для таких примесей будет занижен. Наконец, промышленностью не выпускаются стандартные образцы с известным содержанием примесей, необходимые для изготовления удовлетворительных рабочих эталонов*.

Необходимость приготовления точных рабочих эталонов с низкими содержаниями примесей представляет собой, по-видимому, наиболее трудную часть спектохимических методов анализа платиновых металлов. Когда концентрация примесей сравнительно высока, от нескольких сотых долей процента до процентов, эталоны можно приготовить растворением платиновых металлов, добавлением к раствору основного металла

* Национальное бюро стандартов США планировало выпуск одного или нескольких стандартных образцов платины [842].

аликвотных частей растворов металлов-примесей, соосаждением платиновых металлов с примесями и восстановлением осадков до металлического порошка. Для получения однородной смеси обычно применяется перетирание в ступке. Так как многие примеси присутствуют в платиновых металлах в виде следов, их добавляют таким образом, чтобы остаточное содержание в основе можно было определить способом экстраполяции градуировочного графика.

Для анализа платиновых металлов высокой чистоты при концентрации примесей менее $10^{-4}\%$ приготовление эталонных образцов методом восстановления их из раствора менее удовлетворительно. Такие факторы, как негомогенность при осаждении и кристаллизации, оказывают сильное влияние и не позволяют получать однородные смеси даже при их тщательном перетирании и после восстановления. Более удовлетворительный результат дает метод с использованием всего осадка. Оба способа приготовления эталонов описаны ниже.

Общий ход спектрального анализа можно описать следующим образом. Таблетки проб платиновых металлов подвергают спектральному анализу в дуге постоянного тока или в искре одновременно с такими же таблетками эталонных образцов. Отношение интенсивности аналитической линии к линии внутреннего стандарта определяют путем фотометрирования почернений спектральных линий на фотопластинке. С помощью спектра железа, сфотографированного через ступенчатый ослабитель с известным пропусканием ступенек, строят характеристическую кривую фотопластинок. Концентрации примесей находят по градуировочным графикам, построенным для каждого элемента в координатах отношение интенсивностей — концентрация. Градуировочные графики строят по измеренным отношениям интенсивностей линий для эталонных образцов. Необходимое оборудование описано в каждой конкретной методике, а также в гл. 7. Условия и ход анализа для каждой методики приведены при ее описании.

Во всех случаях фотографический процесс, фотометрирование спектрограмм, способ построения характеристических кривых, градуировочных графиков и расчеты отношения интенсивностей стандартные [811].

Методика Линкольна и Колера для анализа платины высокой чистоты

Наиболее полной методикой анализа платины высокой чистоты является методика, описанная Линкольном и Колером [841]. Она включает определение двадцати семи элементов в следующих интервалах концентраций:

Элемент	Интервалы концентраций, $10^{-4}\%$
Алюминий	1—160
Бор	4—100
Висмут	5—40
Железо	2—160
Золото	0,5—160
Иридий	10—800
Кадмий	10—160
Кальций	0,1—80
Кобальт	0,5—800
Кремний	5—160
Магний	0,1—160
Марганец	0,5—40
Медь	0,1—20
Молибден	10—160
Мышьяк	20—400
Никель	1—80
Олово	2—100
Осмий	80—800
Палладий	1—400
Родий	0,6—80
Рутений	5—800
Свинец	5—400
Серебро	0,1—400
Сурьма	20—800
Теллур	40—800
Хром	0,5—80
Цинк	10—800

Основные положения методики

Эталоны готовят путем добавления растворов с известным содержанием примесей к хлорплатинату аммония высокой чистоты. Последний высушивают, перетирают и восстанавливают до платиновой губки. Затем губку растирают в порошок и прессуют в таблетки. Подлежащие анализу пробы платиновой губки подобным же образом растирают в порошок и прессуют в таблетки. Спектры возбуждаются в дуге постоянного тока в атмосфере смеси аргона с кислородом.

Методика 199

Оборудование

Полипропиленовая бутыль.
Смеситель Spex Industries, модель № 5000.
Вращающаяся мельница с платиновым смесителем фирмы Engelhard Industries.

Кварцевая лодочка.
Трубчатая печь, оборудованная устройством для работы с заданной атмосферой.

Полиэтиленовые сосуды и шары.
Пресс для прессования таблеток. Engelhard Industries.

Пресс-формы. См. гл. 7, рис. 29 и 30.

Источник питания дуги постоянного тока напряжением 300 в (ARL Multisource, модель № 5700, использована Линкольном и Колером).

Приспособления для обдувания струей газа по методу Стэллууда. Состав газа: 70% аргона и 30% кислорода. Струя обдувает электрод со скоростью 4 л/мин. (Spex Industries, модель № 9014, использована Линкольном и Колером.)

Остальное оборудование для спектрального анализа описано в методике 200.

Приготовление эталонных образцов. Хлороплатинат аммония получали растворением платины высокой чистоты (99,999%) в царской водке, упариванием с соляной кислотой для удаления избытка азотной кислоты и осаждением хлоридом аммония. К хлороплатинату аммония в полипропиленовой бутылке при 100° добавляют рассчитанные количества растворов определяемых элементов и после высушивания перемешивают механически, встряхивая бутыль в смесителе. Затем все переносят во вращающуюся мельницу, где растирают не менее 72 час.

Приготовленные таким образом эталоны восстанавливают нагреванием в кварцевой лодочке в атмосфере газов (93% азота и 7% водорода при расходе 14 л/мин). Восстановление проводят в следующем режиме: 2 час при 200°, 1 час при 300° и 30 мин при 600°. Полученную платиновую губку растирают в порошок в смесителе.

Определяемые элементы разделяют на две группы для того, чтобы получить наименьшее взаимное наложение аналитических спектральных линий.

Группа А	Группа Б
Железо	Алюминий
Золото	Бор
Иridий	Висмут
Кадмий	Кобальт
Кальций	Марганец
Кремний	Мышьяк
Магний	Никель
Медь	Осмий
Молибден	Родий
Олово	Серебро
Палладий	Сурьма
Рутений	Хром
Свинец	Цинк
Теллур	

Эталоны, содержащие 0,001% и менее каждого из определяемых элементов, делают для всех элементов единые со всеми примесями. Эталоны для более высоких концентраций (свыше 0,001%) делают раздельно по группам.

Подготовка проб к анализу. Анализируемую платиновую губку растирают в полиэтиленовых чашках с помощью полиэтиленовых шаров во вращающейся мельнице. Смешивают в смесителе 200 мг платинового порошка с 50 мг графитового порошка. В прессформах прессуют 50 мг смеси в цилиндрическую таблетку диаметром 4,0 мм и высотой 4,2 мм над 100 мг графитового порошка при давлении 6,2 т/см².

Ход спектрального анализа.

а) **Электроды.** Таблетку пробы или эталона помещают в отверстие графитового электрода высокой чистоты [81]. Электрод с пробой вставляют в приспособление для обдува по Стэллууду. Анодом служит электрод с пробой, а противоэлектродом — стержень из графита высокой чистоты диаметром 3 мм и длиной 40 мм с плоской торцевой поверхностью.

Таблица 24

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ И ИНТЕРВАЛЫ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ПЛАТИНЫ ПО МЕТОДИКЕ ЛИНКОЛЬНА И КОЛЕРА

Элемент	Аналитиче- ская линия, Å	Пропускание ступеньки ослабителя, %	Линия вну- треннего стандарта	Пропускание ступеньки ослабителя, %	Область концен- траций, 10 ⁻⁴ %	
					от	до
Алюминий	3961,5	10	a	10	1	20
	2373,1	20	b	20	20	160
Бор	2497,7	10	b	20	4	100
Висмут	3067,7	10	a	10	5	40
Железо	3020,6	10	a	10	2	20
	2788,1	10	c	10	20	160
Золото	2676,0	10	b	10	0,5	20
	3122,8	10	a	10	10	160
Иридий	3220,8	10	c	10	80	800
	2924,8	10	a	10	10	160
Кадмий	3466,2	10	a	10	0,1	5
Кальций	4226,7	10	a	10	1	80
	4226,7	2	a	10	0,5	10
Кобальт	3453,5	10	a	10	10	800
	3395,4	2	a	10	5	25
Кремний	2881,6	10	b	20	10	160
	2528,5	10	c	10	0,1	10
Магний	2802,7	10	c	10	10	160
	2779,8	10	c	10	0,5	10
Марганец	2801,1	20	c	10	1	40
	2801,1	10	c	10	0,1	1
Медь	3247,5	10	a	10	1	160
	3247,5	1	a	10	10	400
Молибден	3132,6	10	b	20	20	10
Мышьяк	2349,8	20	a	10	1	80
Никель	3493,0	10	a	10	2	25
	3437,2	10	a	10	10	100
Олово	2840,0	20	c	10	80	800
	2840,0	10	c	10	10	10
Оsmий	2909,1	10	a	10	1	400
Палладий	3404,6	10	b	20	10	10
	2447,9	20	a	10	0,6	80
Родий	3434,9	10	a	10	10	40
	3396,9	2	a	10	5	800
Рутений	3498,9	10	b	20	40	80
	2678,8	10	b	10	5	400
Свинец	2802,0	20	c	10	40	10
	2802,0	10	c	10	0,1	400
Серебро	3382,9	10	a	10	10	800
	3382,9	1	a	20	20	800
Сурьма	2311,5	20	b	10	40	10
Теллур	2385,8	20	b	10	0,5	20
Хром	4254,3	20	a	10	5	80
	4254,3	10	a	10	20	80
	2762,6	10	a	10	10	800
Цинк	3345,0	10	a	10	80	800
	3345,6	10	a			

a = Pt 3110,1 Å; b = Pt 2578,4 Å; c = Pt 2814,0 Å.

б) Электрические параметры: дуга постоянного тока силой 12 а и напряжением 300 в.

в) Условия спектрографирования:

Область спектра	2180—4600 Å
Ширина щели	0,020 мм
Высота щели	2 мм
Время экспозиции	30 сек
Атмосфера обдува	70% Ar + 30% O ₂ при расходе 4 л/мин
Ступенчатый ослабитель	См. данные табл. 24

г) Контроль экспозиции. Пропускание линии Pt 2814,0 должно составлять приблизительно 40%.

д) Фотографирование спектров. Делают по три экспозиции для каждой пробы. Подбирают два или более эталонов и дважды экспонируют их спектры.

Точность и воспроизводимость. Коэффициент вариации для всех определяемых элементов не превышает 10,1%. Точность неизвестна, так как химические методы не дают возможности установить истинное содержание примесей в образцах.

Анализ аффинированной платины методом порошка

Методика анализа аффинированной платины, описываемая в настоящем разделе, охватывает сравнительно небольшое число элементов-примесей и не обладает столь высокой чувствительностью, как методика Линкольна и Колера, однако и она весьма полезна для рядового анализа. Эта методика с успехом применяется в лаборатории автора. С ее помощью определяют одиннадцать элементов в приводимых ниже интервалах концентраций.

Элемент	Интервал концентраций, %
Палладий	0,005—0,025
Родий	0,003—0,040
Золото	0,002—0,015
Иридий	0,002—0,015
Никель	0,002—0,015
Кальций	0,002—0,012
Железо	0,002—0,012
Магний	0,0015—0,010
Медь	0,0005—0,012
Кремний	0,0005—0,005
Серебро	0,0002—0,005

Основные положения методики

Платиновые эталоны готовят путем просеивания выбранной основы и смешивания с ней определяемых элементов для получения головного эталона. Затем головной эталон разбавляют порошком платины для получения рабочих эталонов. Этalonы и пробы смешивают с брикетирующим графитовым порошком

и напрессовывают на короткие графитовые стержни в виде таблеток. Для возбуждения спектров применяют дугу постоянного тока и высоковольтную искру.

Методика 200

Оборудование

Нейлоновое сито 325 меш.

Алундовая ступка с пестиком.

Смесительный бокс, обеспечивающий атмосферу, свободную от пыли.

Стеклянные сосуды.

Ковшик-мерочка из нержавеющей стали емкостью 40 мг смеси платиновой губки с графитовым порошком.

Желатиновые капсулы № 00.

Доска из твердого дерева с высверленными гнездами для хранения платиновых капсулей.

Пресс-формы для таблеток диаметром 6 мм.

Лабораторный гидравлический пресс, создающий давление 700 кг/см².

Бронзовые держатели для электродов, описанные Уорком [844].

Оборудование для спектрографирования, описанное в методике 198.

Источники питания дуги постоянного тока и высоковольтной искры, либо универсальный источник питания типа Multisource.

Приготовление эталонных образцов. Отобранный образец платиновой губки просеивают через нейлоновое сито 325 меш. Если это чистая платина, тогда эталоны, приготовленные последовательным разбавлением головного эталона, будут иметь расчетные содержания примесей. Однако есть менее дорогой и практически более удобный способ. Из числа производственных образцов выбирают такой, содержание примесей в котором наименьшее по сравнению с обычно встречающимся. Концентрации примесей в этом образце определяют по методу добавок [843]. Это можно показать на следующем примере.

Таблица 25

СОСТАВ ГОЛОВНОГО ЭТАЛОНА

Элемент	Форма соединения	Коэффициент пересчета	Количество элемента, мг	Добавляемое количество, мг
Палладий	Чернь	1,0148 ^a	4,00	4,06
Золото	Оксид	1,1564 ^a	2,4	2,78
Родий	Чернь	1,0265 ^a	2,4	2,46
Серебро	Ag ₂ O	1,0742	2,4	2,48
Иридий	Чернь	1,0235 ^a	2,4	3,43
Железо	Fe ₂ O ₃	1,4297	2,4	3,05
Никель	NiO	1,2726	2,4	3,00
Медь	CuO	1,2517	2,4	3,98
Магний	MgO	1,6579	2,4	5,99
Кремний	CaCO ₃	2,4973	2,4	8,56
Серебро	SiO ₂	2,1404	4,00	3957,65
	Губка			4000,00

^a Определено экспериментально восстановлением в водороде.

Просеиванием платиновой губки через нейлоновое сито 325 меш получают около 35 г платинового порошка. Пусть установлено, что палладий и кремний содержатся в нем в концентрации порядка $50 \cdot 10^{-4}\%$, а другие примеси — около $30 \cdot 10^{-4}\%$. Положим, что нужно приготовить головной эталон, содержащий по $0,10\%$ палладия и кремния и по $0,06\%$ золота, родия, серебра, иридия, железа, никеля, меди, магния и кальция. Данные, необходимые для приготовления такого головного эталона, приведены в табл. 25.

Отвешивают компоненты в большую алюндовую ступку. При этом платину отвешивают первой и на нее насыпают чавески всех остальных элементов. Ступку ставят внутрь герметической камеры, атмосфера которой не содержит пыли, и растирают смесь вручную не менее 2 час. Затем готовят пять эталонов-добавок, разбавляя порции головного эталона просеянной платиной-половину предполагаемой остаточной концентрации примесей в платине, затем равную ей, удвоенную и учетверенную.

Элемент	Концентрация добавок, $10^{-4}\%$				
	I	II	III	IV	V
Pd, Si	X	+25	+50	+100	+200
Ag, Rh, Au	X	+15	+30	+60	+120
Ir, Fe, Ni					
Cu, Mg, Ca					

Навески головного эталона и платинового порошка, необходимые для получения каждого из пяти эталонов, приведены ниже.

№ эталона	Вес головного эталона, мг	Вес платинового порошка, мг
I	0,00	6000,00
II	150,00	5850,00
III	300,00	5700,00
IV	600,00	5400,00
V	1200,00	4800,00

Эталон I с остаточным содержанием примесей X не перетирают, а остальные четыре эталона перетирают в чистой алюндовой ступке в боксе 90 мин каждый.

Подготовка проб платины к анализу. Пробы платины просеивают через нейлоновое сито 325 меш и используют для анализа мелкую фракцию. Смишивают 1 вес. ч. пробы и 2 вес. ч. брикетирующего графитового порошка* в чистых стеклянных сосудах. Ковшиком-мерочкой, сделанным специально для этой цели, отбирают порции смеси по 40 мг и напрессовывают их на конец стержня из графита высокой чистоты** длиной 1 см, как это описано в ру-

* Брикетирующий графитовый порошок № 1 (National Carbon Company S. P.) или равноценный.

** Специальные спектральные графитовые электроды диаметром 6 мм (National Carbon Company) или равноценные.

ководстве Уорка [844]. Для хранения таблетки помещают в желатиновые капсулы № 00, которые раскладывают в гнезда, высверленные в специальной доске (гл. 7, рис. 31).

Ход спектрального анализа

a) Электроды. Таблетки вставляют в бронзовые электрододержатели, как показано у Уорка [844]. В качестве противоэлектрода используют стержень из графита высокой чистоты диаметром 6 мм. Он заточен на конус с углом 30° , заканчивающийся полусферой радиусом 1,55 мм (ASTM, описание C-5). Межэлектродный промежуток для высоковольтной искры 2 мм, а для дуги постоянного тока 3 мм. В высоковольтной искре пробу подключают к катоду, а в дуге постоянного тока — к аноду (гл. 7, рис. 32).

б) Электрические параметры

1) Высоковольтная искра

Емкость	0,007 мкФ
Самоиндукция	360 мкН
Сопротивление, последовательное аналитическому промежутку	Нет
Напряжение (ампл.)	20 000 в
Разрядный ток в. ч.	8 а
Число цугов	4 за период

2) Дуга постоянного тока

Напряжение	300 в
Сила тока	9,5 а

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2350—4100 А
Ширина щели	0,050 мм для искры 0,040 мм для дуги
Высота щели	2 мм
Время предварительного обжига	Нет
Время экспозиции	35 сек для искры 30 сек для дуги
Ступенчатый ослабитель	См. данные табл. 26

г) Контроль экспозиции. Пропускание линии Pt 3256,43 (в искре) и Pt 3335,83 (в дуге) должно составлять приблизительно 30%.

д) Фотографирование спектров. Для всех проб делают по пять повторных экспозиций, а также дважды снимают два или более контрольных эталона.

Построение градуировочных графиков. Фотографируют на фотопластинку спектры эталонов, получив для всех аналитических спектральных линий удовлетворительные очернения. Фотометрируют аналитические линии и с помощью характеристической кривой фотопластинки преобразуют разности очернений в отношение интенсивностей. Затем строят градуировочный график в координатах концентрации добавок — относительные интенсивности аналитических пар линий. На рис. 4 показано построение градуировочного графика по эталонам — добавкам для родия и определение остаточной концентрации родия в платине, взятой в качестве основы для эталонов. На производной точке оси абсцисс откладывают концентрацию первого эталона X, затем эталонов $X+15$, $X+30$, $X+60$ и $X+120 \cdot 10^{-4}\%$. Через точки с координатами X , $X+15$, $X+30$, $X+60$, $X+120$ и соответствующими им относительными

Таблица 26
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ И ИНТЕРВАЛЫ ОПРЕДЕЛЯЕМЫХ
КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ АНАЛИЗЕ ПЛАТИНЫ ПО МЕТОДУ ПОРОШКА

Элемент	Аналитическая линия, Å	Линия внутреннего стандарта, Å	Интервал концентраций, %	
			от	до
<i>Искровой спектр</i>				
Палладий	Pd 3242,70	Pt 3256,43	0,005	0,025
Иридий	Ir 2924,79	Pt 2904,0 ^a	0,002	0,015
<i>Дуговой спектр</i>				
Родий	Rh 3396,85	Pt 3335,83	0,003	0,020
Золото	Rh 3434,89	Pt 3455,6 ^a	0,008	0,040
Никель	Au 2675,95	Pt 3004,15	0,002	0,015
Кальций	Ni 3492,95	Pt 3455,6 ^a	0,002	0,015
Железо	Ca 3933,66 ^b	Pt 4034,17	0,002	0,012
Магний	Fe 2611,87	Pt 3004,15	0,002	0,012
Медь	Mg 2852,12	Pt 2818,83	0,0015	0,010
Кремний	Cu 3273,96	Pt 3335,83	0,0005	0,006
Серебро	Cu 3247,54	Pt 3335,83	0,002	0,012
	Si 2881,57	Pt 3004,15	0,0005	0,005
	Ag 3382,89	Pt 3335,83	0,0002	0,005

^a Линия, отсутствующая в таблицах.

^b Ступенька ослабителя с пропусканием 25%.

Таблица 27
ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА ПЛАТИНЫ ПО МЕТОДУ ПОРОШКА

Элемент	Средняя концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Число определений
Палладий	0,007	11,9	5
Иридий	0,0038	9,6	5
Родий	0,011	9,6	6
Золото	0,006	7,2	5
Никель	0,006	10,8	5
Кальций	0,002	8,8	5
Железо	0,003	18,5	5
Магний	0,0015	5,8	5
Медь	0,0015	4,3	5
Кремний	0,0007	11,3	5
Серебро	0,0017	12,2	4
		6,3	5

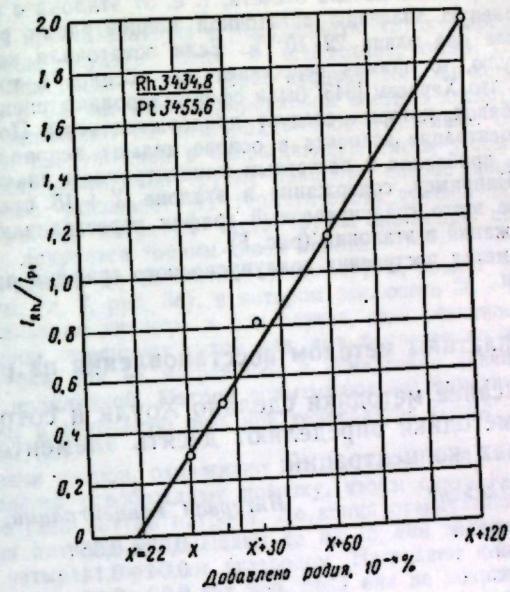


Рис. 4. Градуировочный график для определения остаточной концентрации родия в платине по методу добавок.

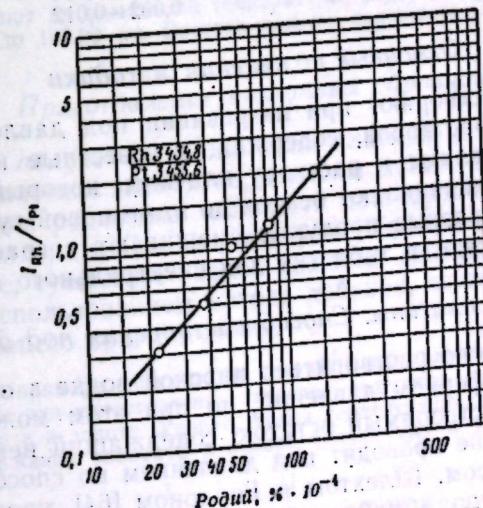


Рис. 5. Градуировочный график, построенный по исправленным концентрациям родия в платине.

интенсивностями проводят прямую, которая пересекает ось абсцисс в точке, отстоящей от выбранного начала отсчета, т. е. от эталона с концентрацией X , на величину, равную значению остаточной концентрации родия в платине. В данном случае она равна $22 \cdot 10^{-4}\%$. Если остаточная концентрация родия равна нулю, то прямая пересекает ось абсцисс в точке X . (Необходимо отметить, что Харвеем [843] были сформулированы специальные условия для метода добавок, которых следует придерживаться.) После определения остаточной концентрации элемента в основе делают исправления концентраций в эталонах, прибавляя к расчетным концентрациям значения остаточных концентраций. Например, содержание в эталоне $X + 15$ становится равным $37 \cdot 10^{-4}\%$. После этого градуировочный график перестраивают для значений истинных содержаний в эталонах (рис. 5).

Описанный метод построения градуировочного графика применяется всюду в дальнейшем.

Анализ платины методом восстановления из раствора

Общее описание методики сделано Хоули и сотр. [831]. С помощью этой методики определяют десять элементов в следующих интервалах концентраций:

Элемент	Интервал концентраций, %
Палладий	0,08–0,35
Родий	0,04–0,14
Золото	0,02–0,12
Железо	0,02–0,10
Окись кремния	0,02–0,05
Иридий	0,01–0,04
Свинец	0,005–0,015
Никель	0,005–0,015
Медь	0,002–0,012
Серебро	0,002–0,012

Основные положения методики

Платину растворяют при нагревании под давлением. Аликовые части растворов, содержащих известные концентрации примесей, добавляют к раствору платины, который затем упаривают и восстанавливают осадок до платиновой губки и черни. Эти порошкообразные продукты смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки для спектрального анализа.

Растворение платины. Способ растворения под давлением

Платину можно растворить в царской водке в открытом соусе при атмосферном давлении, но при этом может остаться небольшой нерастворимый остаток, содержащий некоторые примеси. Растворение проводят под давлением по способу, предложенному Уичерсом, Шлехтом и Гордоном [64], проверенному в лаборатории автора и найденному удовлетворительным. Техника выполнения описана ниже (см. также ч. 1, гл. 1, стр. 67–74).

Методика 201

Вносят 2,00 г пробы платины в реакционную трубку, предварительно охлажденную смесью сухого льда и четыреххлористого углерода (гл. 7, рис. 3а). При охлаждении вводят через воронку 15,4 мл концентрированной соляной кислоты и 0,6 мл концентрированной азотной кислоты. Конец реакционной трубы запаивают на кислородно-газовом пламени. Остальную часть трубы оставляют погруженной в охлаждающую смесь, чтобы задержать начало реакции. При запаивании трубы вращают; слабое продавливание расплавленного стекла указывает на герметичность трубы. Прикрывают ток кислорода и отжигают нагретую часть трубы коптиющим пламенем до тех пор, пока она не покроется тонким слоем копоти.

Дав трубке остыть до комнатной температуры, вводят ее внутрь стального патрона (см. гл. 7, рис. 3в), в котором заключено 30 г карбоната кальция для нейтрализации кислоты в том случае, если реакционная трубка разорвется. В патрон помешают сухой лед для компенсации давления внутри реакционной трубы при ее нагревании и немедленно завинчивают крышку с алюминиевой прокладкой. Патрон испытывают на герметичность в горячей воде и помешают в трубчатую печь при температуре $270 \pm 5^\circ$ не менее чем на 18 час (гл. 7, рис. 3в).

Вынув из печи патрон, охлаждают его до комнатной температуры около 3 час. Затем слегка освобождают крышку, чтобы снять избыточное давление углекислого газа внутри патрона. До конца отвинчивают крышку, вынимают трубку из патрона и помешают ее на 15 мин в охлаждающую смесь сухого льда с четыреххлористым углеродом. Нагревают кончик реакционной трубы коптиющим пламенем до тех пор, пока она не покроется копотью, затем острым горячим кислородно-газовым пламенем нагревают стекло до размягчения; при этом образуется маленько отверстие. Вынимают трубку из охлаждающей смеси и разрезают ее по шейке раскаленной проволокой.

Переносят платинохлористоводородную кислоту в чистый стакан и промывают трубку и отломанный кончик соляной кислотой (1 : 10). Раствор дважды упаривают с концентрированной соляной кислотой до небольшого объема, охлаждают до комнатной температуры, переносят в мерную колбу и доводят объем до 100,00 мл. Раствор должен содержать 20 мг/мл платины.

Приготовление эталонных образцов

а) Способ получения губки. Если платина не содержит примесей определяемых элементов, эталоны можно приготовить путем добавления расчетных количеств растворов этих элементов к раствору платины. Однако, как уже обсуждалось в предыдущей методике, существует более дешевый способ приготовления эталонов с использованием метода добавок, лишь немного усложняющий процесс приготовления.

В качестве примера рассмотрим случай, когда платина, применяемая в качестве основы для приготовления эталонов, содержит около 0,03% родия и по 0,015% железа и золота. Удобно, чтобы концентрации добавок составляли половину содержания элемента в основе, равное ему и удвоенное.

	I	II	III	IV
Родий	X	0,015%	0,030%	0,060%
Золото	0,03%	0,015%	0,075%	X
Железо	0,0075%	X	0,030%	0,015%

Необходимо иметь по 15 таблеток каждого эталона. Каждая таблетка содержит по 40 мг смеси, 2 ч. платины и 1 ч. брикетирующего графита. Таким образом, требуемые 600 мг смеси каждого эталона содержат по 400 мг платины. Стандартные растворы готовят таких концентраций, которые обеспечили бы наибольшую точность приготовления эталонов (мг/мл):

Платина	20
Родий	0,04
Золото	0,04
Железо	0,1

Веса и, следовательно, объемы растворов рассчитывают следующим образом:

I	II	III	IV
0% Rh.	0,015% Rh	0,030% Rh	0,060% Rh
$0,015 \cdot 400 = 0,06$ мг	$= 0,12$ мг	$= 0,24$ мг	
$0,06$ мг $\equiv 1,5$ мл	$0,12$ мг $\equiv 3,0$ мл	$0,24$ мг $\equiv 6,0$ мл	

Подобным же образом рассчитывают объемы растворов золота и железа. Для отбора растворов используют пипетки следующих размеров: на 10 мл (пипетка Мора) для родия, на 5 и 1 мл (пипетки Мора) для золота и железа и на 20 мл (пипетка для переноса) для платины. Растворы отбирают при постоянной температуре 20°, установленной не менее чем за 30 мин до начала работы.

В процессе приготовления эталонов принимают все меры для обеспечения максимальной точности и аккуратности. Надо сполоснуть четыре чашки Берцелиуса на 200 мл каждая царской водкой, маркировать их Pt-I, Pt-II и т. д. После царской водки чашки сполоскивают холодной водой и очищающим раствором до тех пор, пока капли воды не перестанут задерживаться на стеклах. Затем сполоскивают их дистиллированной водой и заливают дистиллированной водой доверху, пока чашки не потребуются. Тогда воду выливают и чашки просушивают снаружи. Ставят каждую чашку на тот лист бумаги, на котором сделаны расчеты данного эталонного раствора. Сначала изливают в чашки растворы определяемых элементов. Если при этом прощем замена платинового раствора,

Методика 202. Приготовление стандартных растворов для анализа платиновой губки

Ополаскивают пипетки разбавленной соляной кислотой и затем водой из-под крана. Заливают очищающим горячим раствором примерно на 10 мин. Снова ополаскивают водопроводной, а затем дистиллированной водой и пропускают в сушильном шкафу при 105° С. Приступив к отбору раствора, ополаскивают пипетку этим раствором. Набрав нужный объем раствора, вводят его в приготовленную посуду. Отмеренный объем раствора отмечают на листе, на котором записан расчет данного эталона. Последним изливают раствор платины, применяя для этого пипетку на 20 мл.

Ополаскивают стекла чашки разбавленной соляной кислотой и выпаривают раствор на горячей плитке под инфракрасной лампой. Доводят объем примерно до 6 мл, так чтобы толщина слоя раствора на дне чашки была не менее 6 мм. Растворы переливают в чистые кварцевые тигли по стеклянной палочке. Промывают чашки несколько раз разбавленной соляной кислотой. Полностью упаривают растворы в кварцевых тиглях на горячей плитке под инфракрасной лампой. Полученные соли имеют красноватый цвет. Нагревают тигли до более высокой температуры, пока соли не приобретут темно-шоколадный цвет. Тигли с солями помещают в эксикатор.

Соли растирают в порошок с помощью алюминиевого шпателя, очистив тщательно стекла тигля. Применяемые для этого шпатели должны быть предназначены только для работы с платиной. Восстанавливают соли до металла водородным пламенем (водородное пламя зажигают на конце трубы Розе). Обрабатывают стекла и дно тиглей пламенем, перемешивая шпателем до тех пор, пока соли не станут темно-серого цвета. В процессе восстановления в пламени появляются белые вспышки, свидетельствующие о том, что восстановление продолжается. Вспышки прекращаются, когда восстановление заканчивается. Платиновая губка имеет темно-серый цвет. Убирают водородное пламя и с помощью шпателя протирают платиновой губкой стекла тиглей, чтобы собрать материал, приставший к стеклам. Помещают тигли в тигельную печь и покрывают крышками Розе с трубками, через которые пропускают ток водорода под давлением 0,7 атм. Нагревают губку до красного каления в течение 20 мин. Вынимают тигли из печи, прикрывая губку пламенем, пока она не остывает до исчезновения красного каления. Помещают тигли в эксикатор до полного охлаждения. Взвешивают губку и смешивают с графитом в соотношении 2:1 по весу. Тщательно смешивают в ступке и прессуют в таблетки.

б) *Способ получения черни.* Способ приготовления платиновой и палладиевой черни описан в ряде руководств по неорганической химии [845]. В этом случае металл может быть получен восстановлением непосредственно из соответствующего раствора. В качестве восстановителя можно использовать более электроположительные металлы и различные органические соединения, такие, как метанол и формальдегид. Восстановление можно проводить как в кислой, так и в щелочной среде.

Методика 203

Установлено, что платиновую чернь лучше готовить для анализа восстановлением из щелочного раствора.

Доводят pH платинового раствора до 13,2–14,0 добавлением гранулированного едкого кали при энергичном перемешивании. При этом появляется плотный желтый осадок хлороплатината калия. Когда осаждение закончится, добавляют при перемешивании раствора алюминиевую стружку высокой чистоты. Восстановление проходит очень быстро, и исчезновение ярко-желтого осадка свидетельствует о полноте реакции. Нагревают раствор на водяной бане для ускорения растворения алюминия и коагуляции платиновой черни. Просушивают раствор декантывают и платиновую чернь промывают чистой водой. Промывают при 90° С. Смешивают с брикетирующим графитовым порошком в соотношении 1:1 и готовят таблетки описанным выше способом.

Стандартные растворы готовят так же, как описано выше для варианта с платиновой губкой. Экспериментально установлено, что спектральными методами можно определять в платиновой черни большинство элементов-примесей. Однако в платиновой губке можно также определять большинство элементов при меньшей трудоемкости и только железо и кремний необходиимо определять в платиновой черни. Этalonы для железа готовят в растворах, а приготовление эталонов для кремния составляет специальную проблему. Кремний можно ввести

в платиновую чернь в виде сухой смеси двуокиси кремния с графитовым порошком, тщательно перетертоей в ступке. Другим способом является добавление суспензии окиси кремния* к платиновой черни. В обоих случаях однородность эталонов зависит от тщательности механического перемешивания.

Методика 204

Подготовка проб к анализу. От подлежащего анализу продукта отбирают представительную пробу и растворяют под давлением способом, описанным в методике 201. От раствора отбирают аликовитые части для приготовления губки и черни; из того и другого прессуют таблетки. Условия анализа описаны ниже. Необходимо соблюдать особые предосторожности при подготовке проб, чтобы избежать потери элементов-примесей или загрязнения образца.

Ход анализа

a) **Электроды.** Таблетка пробы, вставленная в бронзовый держатель, служит нижним электродом, а противоэлектродом — стержень из графита высокой чистоты диаметром 6 мм, заточенный на усеченный конус, заканчивающийся полусферой радиусом 1,55 мм (ASTM, описание C-5). Межэлектродный промежуток 2 мм. Пробу подключают к катоду.

б) Электрические параметры

1. Платиновая губка **

Емкость	2 мкф
Самоиндукция	50 мкгн
Сопротивление	0,4 ом (остаточное)

2. Платиновая чернь для определения кремния **

Емкость	5 мкф
Самоиндукция	9 мкген (остаточная)
Сопротивление	0,4 ом (остаточное)

3. Платиновая чернь при определении железа (высоковольтная искра)

Емкость	0,007 мкф
Самоиндукция	360 мкген
Сопротивление, последовательное аналитическому промежутку	Нет
Напряжение (ампл.)	20 000 в
Разрядный ток в. ч.	5 а
Число цугов	4 за период

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2200—3950 А
Ширина щели	0,050 мм
Высота щели	2 мм
Время предварительного обжига	Нет
Время экспозиции	
для губки	45 сек
черни для кремния	15 сек
черни для железа	30 сек

* Ludox — техническая коллоидная двуокись кремния E. J. Du Pont de Nemours and Co., Inc., Wilmington, Delaware, USA.

** Режим Multisource (Applied Research Laboratories) следующий: напряжение 980 в; поджиг искровой, непрерывный; фаза 180°.

Таблица 28
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ПЛАТИНЫ ПО МЕТОДИКЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА

Элемент	Аналитическая линия, А	Линия внутреннего стандарта, А
<i>Платиновая губка. Спектр возбуждается Multisource</i>		
Палладий	Pd 3460,77	Pt 3426,72
Золото	Au 2675,95 ^a	Pt 2669,4 ^b
Родий	Rh 3434,89	Pt 3426,72
Медь	Cu 3247,54	Pt 3240,20
Серебро	Ag 3382,89	Pt 3240,20
<i>Платиновая чернь. Искровой спектр</i>		
Железо	Fe 3020,64	Pt 3024,29
Никель	Ni 3414,76	Pt 3477,67
Свинец	Pb 2833,06	Pt 2768,95
Кремний	Si 2881,57	Pt 3055,32
<i>Платиновая чернь. Дуговой спектр</i>		
Иridий	Ir 2924,79	Pt 2866,89

^a Ступенька ослабителя с пропусканием 50%.

^b Линия, отсутствующая в таблицах.

Таблица 29
ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА ПЛАТИНЫ ПО МЕТОДИКЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРА

Элемент	Средняя концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Число определений
Палладий	0,118	2,3	6
Золото	0,028	4,9	5
Родий	0,038	8,2	6
Медь	0,0045	3,2	6
Серебро	0,0059	4,9	5
Железо	0,025	1,0	5
Никель	0,0075	5,8	5
Свинец	0,010	9,4	8
Кремний	0,015	12,6	5
Иридий	0,010	8,7	5

- г) Контроль экспозиции. Пропускание линий Pt 3240,20; Pt 3055,32 и Pt 2866,89 должно составлять приблизительно 30%.
- д) Фотографирование спектров. Делают по три повторные экспозиции для каждой пробы по каждой из вышеупомянутых методик, а также по две экспозиции по меньшей мере для двух эталонов.

Анализ аффинированного палладия методом порошка

В работах [831, 834] описаны основные приемы анализа палладия. Определяют четырнадцать элементов в приведенных ниже интервалах концентраций.

Элемент	Интервал концентраций, %
Платина	0,002—0,150
Свинец	0,003—0,010
Кремний	0,003—0,010
Кобальт	0,002—0,010
Родий	0,002—0,010
Хром	0,001—0,010
Медь	0,001—0,010
Железо	0,001—0,010
Золото	0,001—0,010
Марганец	0,001—0,010
Никель	0,001—0,010
Серебро	0,0005—0,010
Кальций	0,0005—0,005
Магний	0,0005—0,005

Основные положения методики

Палладиевые эталоны и пробы готовят в виде порошков, которые смешивают с графитом. Полученную смесь напрессовывают на торцы графитовых электродов (как описано на стр. 306). Для возбуждения спектров применяют как дугу постоянного тока, так и высоковольтную искру. Отношение интенсивностей выбранных аналитических линий к линиям внутреннего стандарта определяют фотометрированием. Концентрацию определяемого элемента находят по градуировочному графику зависимости логарифма интенсивности от логарифма концентрации.

Методика 205

Приготовление эталонных образцов. Отобранный образец палладиевой губки просеивают через нейлоновое сито 325 меш. Затем готовят головной эталон добавлением к этой губке навесок платинового и родиевого порошков, карбоната кальция и окислов остальных определяемых элементов. Отвешиваемые компоненты высыпают в большую алюндовую ступку, причем палладий отвешивают первым и на него насыпают навески элементов-примесей, чтобы избежать потерь на стенках ступки. Смесь вручную перетирают в течение 2 час алюндовым листиком в свободной от пыли атмосфере. Рабочие эталоны готовят разбавлением головного эталона чистой палладиевой губкой так, чтобы охватить необходимый интервал концентраций. Каждый из рабочих эталонов также перетирают в алюндовой ступке в течение 2 час. Все эталоны смешивают в алюндовой ступке с двойным количеством (по весу) графитового порошка.

Подготовка проб к анализу. Образцы палладиевой губки, предназначенные для анализа, перемешивают по способу кольца и конуса, квартуют и просеивают через нейлоновое сито 325 меш. Смешивают 500 мг палладия с 1000 мг графитового порошка и перетирают в алюндовой ступке. Ковшом-мерочкой из нержавеющей стали отбирают порции смеси по 40 мг и напрессовывают их на торцы графитовых стержней под давлением 100 кг/см². Длина стержней 1 см.

Ход спектрального анализа

а) Электроды. Таблетку пробы вставляют в специальный бронзовый электрододержатель, и она служит нижним электродом. Противоэлектрод описан на стр. 307. Межэлектродный промежуток 3 мм для дуги постоянного тока и 2 мм для высоковольтной искры. В дуге постоянного тока пробу подключают к аноду, а в высоковольтной искре к катоду.

б) Электрические параметры

1. Дуга постоянного тока	300 в
Напряжение	7,3 а
Сила тока	
2. Высоковольтная искра	0,007 мкФ
Емкость	360 мкГн
Самоиндукция	Нет
Сопротивление, последовательное аналитическому промежутку	20 000 в
Напряжение (ампл.)	5 а
Разрядный ток в. ч.	4 за период
Число цугов	

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2370—4330 Å
Ширина щели	0,040 мм
Высота щели	2 мм
Время предварительного обжига	Нет
Время экспозиции	35 сек
Ступенчатый ослабитель	См. данные табл. 30

г) Контроль экспозиции. Пропускание линии Pd 2811,59 (искра) и Pd 2857,70 (дуга) должно составлять приблизительно 30%.

д) Фотографирование спектров. Для всех проб делают по три экспозиции в дуге и в искре, а также по две экспозиции для двух или более эталонов.

Определение палладия методом восстановления из раствора. С помощью этой методики можно определять тринадцать элементов в следующих интервалах концентраций:

Элемент	Интервал концентраций, %
Платина	0,065—0,70
Золото	0,005—0,125
Оксис кремния	0,04—0,10
Медь	0,003—0,04
Железо	0,01—0,03
Родий	0,005—0,025
Свинец	0,003—0,02
Рутений	0,005—0,02
Иридий	0,005—0,015
Висмут	0,003—0,01
Кобальт	0,005—0,01
Никель	0,005—0,01
Серебро	0,005—0,01

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ПАЛЛАДИЯ
ПО МЕТОДУ ПОРОШКА

Элемент	Аналитическая линия, Å	Линия внутреннего стандарта, Å
<i>Искровой спектр</i>		
Кремний	Si 2516,12	Pd 2811,59
	Si 2528,52	
Кобальт	Co 3453,50	Pd 3346,77
Родий	Rh 3434,89	Pd 3346,77
Хром	Cr 2835,63	Pd 2811,59
Медь	Cu 3247,54	Pd 2811,59
	Cu 3273,96 ^a	
Золото	Au 2675,95	Pd 2811,59
Марганец	Mn 2794,82	Pd 2811,59
Никель	Ni 3414,76	Pd 3346,77
Кальций	Ca 3968,47 ^a	Pd 3654,41
Магний	Mg 2852,13 ^b	Pd 2811,59
Серебро	Ag 3820,68 ^b	Pd 2811,59
<i>Дуговой спектр</i>		
Платина	Pt 2897,87	Pd 2857,70
	Pt 2997,97	
	Pt 2650,86	
Свинец	Pd 2833,07	Pd 2857,70
Железо	Fe 2720,90	Pd 2857,70

^a Ступенька ослабителя с пропусканием 5%.

^b Ступенька ослабителя с пропусканием 25%.

Таблица 31
ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА ПАЛЛАДИЯ
ПО МЕТОДУ ПОРОШКА

Элемент	Средняя концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Количество определений
Железо	0,0072	14,4	8
Золото	0,0024	8,7	8
Кальций	0,0026	2,4	8
Кобальт	0,0024	13,1	8
Кремний	0,0055	10,1	8
Магний	0,0040	10,5	8
Марганец	0,0020	5,3	8
Медь	0,0035	7,8	8
Никель	0,0041	4,0	8
Платина	0,0041	10,0	8
Родий	0,0056	3,1	8
Свинец	0,0036	10,5	8
Серебро	0,0029	13,0	8
Хром	0,0030	6,1	8

Основные положения методики

Аликовитые части растворов элементов-примесей добавляют к раствору палладия, который затем упаривают и восстанавливают до палладиевой губки или черни. Полученные губку или чернь измельчают, смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки для спектрального анализа.

Приготовление эталонных образцов

Методика 206

Способ получения губки. Эталонные растворы получают введением заранее приготовленных растворов определяемых элементов в растворы палладия при строгом соблюдении условий, описанных для платины. Затем восстанавливают металл в растворе до губки.

Палладий можно растворять в открытой посуде. Взвешивают 2,000 г палладиевой губки в совершенно чистый стакан. Добавляют около 30 мл царской водки (смесь 1 ч. концентрированной азотной и 2 ч. концентрированной соляной кислот). После того как реакция с царской водкой закончится, выпаривают раствор до почти сухого остатка на горячей плитке. Сухой остаток дважды выпаривают с концентрированной соляной кислотой, чтобы удалить следы азотной кислоты. Затем растворяют в разбавленной 1 : 10 соляной кислоте и доводят ее объем раствором в мерной колбе до 100 мл. Таким образом, раствор содержит 20 мг палладия в 1 мл.

Стаканы, содержащие аликовитые части раствора палладия, помещают на горячую плитку под инфракрасную лампу и выпаривают растворы до сиропообразной консистенции. Тщательно переносят остаток в кварцевый тигель и ополаскивают стаканы соляной кислотой (1 : 10). Растворы выпаривают на горячей плитке под инфракрасной лампой досуха. Полученные соли прокаливают на горячей плитке в течение 30 мин и затем растирают в алюндовой ступке до тонкого порошка. Снова переносят в кварцевый тигель и восстанавливают водородным пламенем до темно-серой губки, перемешивая при восстановлении алюминиевым спичечным фитилем. Полученную губку по возможности тонко перетирают в алюндовой ступке, все время собирая ее со стекла. Вновь переносят губку в тигель и восстанавливают в течение 4–5 мин. Затем тигель помещают в тигельную печь, накрывают крышкой Розе с подводящей трубкой и пропускают водород под давлением 0,7 атм. Губку прокаливают в течение 20 мин при 700° под водородным пламенем, чтобы предотвратить окисление палладия. Когда тигель остывает настолько, что его можно взять руками, его помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры.

Губку взвешивают, чтобы установить потери. Добавляют равное по весу количество графитового порошка и 2 час растирают в алюндовой ступке с химически чистым метанолом. Для этой цели может быть использован механический смеситель. Количество добавленного спирта должно обеспечить пастообразную консистенцию смеси после 2 час перемешивания. Смесь сушат под инфракрасной лампой, затем несколько минут перемешивают вручную и отмеряют порции по 40 мг для брикетирования.

Методика 207

Способ получения черни. Эталонные образцы готовят в виде растворов с pH 0,75–1,0. Восстанавливают их до черни, постепенно добавляя алюминиевую стружку высокой чистоты. Реакция не должна протекать бурно.

Отсутствие окраски раствора указывает на полноту восстановления палладия. Растворы и образовавшуюся палладиевую чернь нагревают на водяной бане, чтобы сконденсировать чернь и растворить последние следы алюминия. По окончании реакции верхний слой жидкости должен быть прозрачным и бесцветным. Жидкость декантируют и промывают чернь чистой водой. Чернь сушат 3 часа при 110° и взвешивают для установления потерь. Замечено, что в образцах весом 500 мг потерь обычно не бывает. К черни добавляют такое же по весу количество графитового порошка и перетирают смесь в течение 1 часа в алюминиевой ступке с химически чистым метанолом. Количество спирта регулируют так, чтобы в конце перемешивания получить пастообразную массу. Смесь сушат под инфракрасной лампой и перемешивают несколько минут вручную. Отбирают порции приблизительно по 40 мг для брикетирования.

Методика 208

Подготовка проб к анализу. Образцы, предназначенные для анализа, сокращают или квартуют, чтобы получить представительную пробу, и растворяют в открытом сосуде, как описано в методике 206. Из аликвотной части 20 мл получают губку (400 мг) и из 25 мл — чернь (500 мг).

Ход анализа

a) **Электроды.** Устройство электродов такое же, какое описано для платины. Межэлектродный промежуток 2 мм. Во всех случаях, кроме определения иридия, образец служит катодом (см. методику 200).

б) Электрические параметры

1. Высоковольтная искра

Емкость	0,007 мкФ
Самоиндукция	360 мкГн
Сопротивление, последовательное аналитическому промежутку	Нет
Напряжение (ампл.)	20 000 в
Разрядный ток в. ч.	5 а
Число цугов	4 за период

2. Дуга постоянного тока (используется только для иридия)

Напряжение	300 в
Сила тока	5 а

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2200—3950 Å
Ширина щели	0,050 мм
Высота щели	2 мм
Время предварительного обжига	Нет
Время экспозиции	
для кремния	20 сек
для свинца	45 сек
для остальных	30 сек

г) **Контроль экспозиции.** Пропускание линий палладия для различных эталонов должно быть приблизительно следующее:

1) Средние и низкие концентрации золота	Pd 2811,59 около 30%
2) Высокие концентрации платины	Pd 2931,46 около 40%
3) Определение кремния	Pd 2796,60 около 30%
4) Определение свинца и висмута	Pd 2875,74 около 35%
5) Иридий (дуга постоянного тока)	Pd 2999,55 около 25%

д) **Фотографирование спектров.** Для каждой пробы делают по три повторные экспозиции при всех вышеупомянутых условиях, а также по две экспозиции не менее, чем для двух соответствующих эталонов.

Анализ аффинированного родия

Описанная здесь методика предложена Льюисом, Оттом и Хоули [836]. С помощью этой методики можно определять двенадцать элементов в родии в следующих интервалах концентраций:

Элемент	Интервал концентраций, %
Иridий	0,50—1,50
Железо	0,02—0,10
Никель	0,02—0,10
Палладий	0,01—0,05
Рутений	0,005—0,03
Медь	0,005—0,02
Свинец	0,005—0,02
Кремний	0,005—0,02
Серебро	0,002—0,015
Платина	0,005—0,01
Кобальт	0,005—0,01
Золото	0,005—0,01

Основные положения методики

Родиевые эталоны и пробы готовят в виде порошков из губки и тонко измельченной черни. Порошок смешивают с графитом и напрессовывают на графитовые стержни в виде таблеток (как описано в методике 200). Для возбуждения спектра применяются как дуга постоянного тока, так и высоковольтная искра. Эта методика предложена для анализа родия, аффинированного обычным способом. Метод порошка для анализа платины и палладия высокой чистоты не применялся автором для анализа родия, но его можно рекомендовать и для анализа родия высокой чистоты.

Методика 209

Приготовление эталонных образцов. Необходимое оборудование приведено в методике 201. Родий и иридий растворяют под давлением, как описано в методике 201. Растворяют 1,000 г родиевой или иридевой губки в реакционной трубке в 0,9 мл азотной и 15,4 мл соляной кислоты при 300° в течение 36 час. Рутениевую губку растворяют так же, но используя вместо азотной 1,5 мл 60%-ной хлорной кислоты. Другие элементы-примеси в виде чистых металлов легко растворимы в открытых сосудах, за исключением окиси кремния, который вводят в эталоны в виде коллоидной суспензии.

Эталонные растворы получают добавлением приготовленных заранее растворов элементов-примесей к аликвотным частям раствора родия и затем восстанавливают до губки или до черни. Иридий, палладий, медь, железо, никель и кремний определяют в губке, а кобальт, серебро, золото, свинец, рутений и платину — в черни.

а) Способ получения губки. Родиевую губку получают по способу, описанному в методике 202 для платины (отличие только в температуре восстановления: восстановление родия происходит при 800—900°). Растворы упаривают до сухого остатка, измельчают соли в порошок и затем восстанавливают их до губки прокаливанием в водороде. К полученной таким образом губке добавляют необходимое количество коллоидной двуокиси кремния (Ludox). Губку тщательно перемешивают и добавляют на 2 вес. ч. губки 1 вес. ч. графитового порошка. Смесь перетирают в алундовой ступке, пока она не станет однородной.

б) Способ получения черни. Раствор хлорородиевой (III) кислоты нейтрализуют едким кали и доводят pH до 13,5—14,0; концентрация родия в растворе должна составлять при этом 2,5 мг/мл. Добавляют твердый хлорид гидразиния до тех пор, пока не начнется реакция. Во время реакции раствор осторожно нагревают. Центрифугированием или декантацией отделяют тонкую родиевую чернь. Полноту восстановления можно установить по отсутствию окрашенного иона комплексного хлорида родия (ее можно проверить также по весу после восстановления в водороде).

Родиевую чернь сушат и добавляют равное по весу количество брикетирующего графитового порошка. Смесь помещают в небольшую муляртовую ступку, добавляют метанол и перетирают вручную так же, как и губку, но в течение более короткого промежутка времени.

Методика 210

Подготовка проб к анализу. Образцы, подлежащие анализу, квартуют, чтобы получить представительную пробу, и растворяют под давлением (методика 201). Отбирают аликвотные части каждого раствора для приготовления губки и черни. Смешивают с графитовым порошком, как описано в методике 205, и прессуют таблетки весом 40 мг из смеси губки или черни, с графитом. Таблетки напрессовывают на концы графитовых стержней длиной 1 см и диаметром 6 мм.

Ход анализа

а) Электроды. Устройство электродов такое же, как и при анализе платины (методика 200). Межэлектродный промежуток 2 мм для высоковольтной искры и 3 мм для дуги постоянного тока. Проба служит катодом в случае высоковольтной искры и анодом в дуге постоянного тока.

б) Электрические параметры

1. Высоковольтная искра

Емкость	0,007 мкФ
Самоиндукция	360 мкГн.

Сопротивление, последовательное аналитическому промежутку

Нет

Напряжение (ампл.) 2000 в

Разрядный ток в. ч.

Число цугов

2. Дуга постоянного тока

Напряжение

Сила тока

360 мкГн.

Нет

5 а

4 за период

300 в

5 а

в) Условия спектрографирования (для искры и дуги постоянного тока)

Область спектра 2300—4050 Å

Ширина щели

Высота щели

Время предварительного обжига

Время экспозиции

Ступенчатый ослабитель

0,050 мм

2 мм

Нет

20 сек

См. данные табл. 32

г) Контроль экспозиции. Пропускание линий Rh 3381,44 (искра) и Rh 2892,22 (дуга) должно составлять приблизительно 30%.

д) Фотографирование спектров. Для всех проб делают по три экспозиции в дуге и в искре, а также по две экспозиции для двух или более эталонов.

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ РОДИЯ

Элемент	Аналитическая линия, Å	Пропускание ступенчатого ослабителя, %	Линия внутреннего стандарта, Å	Пропускание ступенчатого ослабителя, %
<i>Искровой спектр</i>				
Железо	Fe 2599,57	64	Rh 2688,10	64
Иridий	Ir 2924,79	80	Rh 2892,22	80
Кобальт	Co 3453,50	100	Rh 3485,0 ^a	100
Медь	Cu 3273,96	25	Rh 3381,44	64
Никель	Ni 3414,76	64	Rh 3381,44	64
Палладий	Pd 3404,58	100	Rh 2903,31	100
Свинец	Pb 2833,07	25	Rh 3381,44	100
Серебро	Ag 3382,89			
<i>Дуговой спектр</i>				
Золото	Au 2748,26	100	Rh 2747,63	100
Кремний	Si 2528,52	50	Rh 2629,91	50
Платина	Pt 2830,30	100	Rh 2892,22	100
Рутений	Ru 3728,03	50	Rh 3721,2 ^a	50

^a Линия, отсутствующая в таблицах.

Таблица 33

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА РОДИЯ

Элемент	Средняя концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Число определений
Железо	0,025	6,2	9
Золото	0,006	2,9	5
Иридий	0,94	2,6	5
Кобальт	0,004	7,1	9
Кремний	0,004	7,1	10
Медь	0,007	5,7	10
Никель	0,025	4,0	10
Палладий	0,031	3,2	5
Платина	0,006	13,8	5
Рутений	0,014	11,4	5
Свинец	0,009	6,3	5
Серебро	0,010		

Анализ аффинированного иридиевого сплава

Эта методика обеспечивает определение четырнадцати элементов в приведенных ниже интервалах концентраций.

Элемент	Интервал концентраций, %
Железо	0,015—0,03
Окись кремния	0,010—0,025
Родий	0,005—0,020
Медь	0,005—0,015
Золото	0,005—0,015
Свинец	0,005—0,015
Серебро	0,005—0,015
Висмут	0,005—0,010
Кобальт	0,005—0,010
Никель	0,005—0,010
Палладий	0,005—0,010
Платина	0,005—0,010
Рутений	0,005—0,010
Цинк	0,005—0,010

Основные положения методики

Эталоны готовят добавлением отмеренных количеств растворов элементов-примесей к иридиевой губке, высушиванием и восстановлением при прокаливании в водороде при точно контролируемой температуре. Пробы иридия растворяют и восстанавливают до губки при тех же условиях, что и эталоны. Губку растирают, смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки для спектрального анализа способом, описанным для других металлов.

Методика 211

Оборудование описано в методике 212.

Приготовление эталонных образцов. Иридий растворяют под давлением (методика 201). Иридиевую губку получают из раствора способом, описанным для платины (методика 201), но температура полного восстановления металла должна составлять 1000°. (Для некоторых элементов-примесей, определяемых в иридии, методика получения эталонных образцов, основанная на растворении, упаривании до сухого остатка и восстановлении до губки неудовлетворительна, так как хлориды таких элементов, как висмут, свинец и цинк, при 1000° улетучиваются и частично теряются.)

К навеске губки, помещенной в алундовую ступку, пипеткой добавляют заготовленные растворы элементов-примесей. После сушки под инфракрасной лампой при 100° эталоны тщательно растирают и переносят в тигель для первичного восстановления при низкой температуре, а затем постепенно доводят температуру до 600° в атмосфере водорода.

Подготовка проб к анализу. Образцы для анализа измельчают до получения представительных проб с размерами частиц, соответствующими размерам частиц эталонов. Затем смешивают с половинным по весу количеством графитового порошка и прессуют таблетки.

Ход спектрального анализа

а) Электроды. Устройство электродов описано в методике 200. Межэлектродный промежуток 2 мм для искрового разряда и 3 мм для дуги постоян-

ного тока. Образец служит катодом высоковольтной искры и анодом дуги постоянного тока.

б) Электрические параметры

1. Висковольтная искра

Емкость	0,007 мкФ
Самоиндукция	360 мкГн

Сопротивление, последовательное аналитическому промежутку	Нет
Напряжение (ампл.)	20 000 в

Разрядный ток в. ч.	5 а
Число цугов	4 за период

2. Дуга постоянного тока

Напряжение	300 в
Сила тока	5 а

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2400—4150 Å
для кремния	4600—6300 Å

Ширина щели	0,050 мм
Высота щели	2 мм

Время предварительного обжига	Нет.
Время экспозиции	30 сек
искра	20 сек
дуга постоянного тока	См. данные табл. 34

Таблица 34
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ ИРИДИЯ

Элемент	Аналитическая линия, Å	Линия внутреннего стандарта, Å
<i>Искровой спектр</i>		
Висмут	Bi 3067,71	Ir 3074,76
Железо	Fe 3719,93	Ir 3688,16
Золото	Au 2675,95	Ir 2682,45
Кобальт	Co 3453,50	Ir 3421,76
Медь	Cu 3273,96 ^a	Ir 3200,03
Никель	Ni 3414,76	Ir 3421,76
Палладий	Pd 3421,24	Ir 3421,76
Родий	Rh 3396,85	Ir 3421,76
Рутений	Ru 2678,75	Ir 2736,41
Свинец	Pb 3683,47	Ir 3676,65
Серебро	Ag 3382,89 ^a	Ir 3371,44
Цинк	Zn 3345,02	Ir 3326,10
<i>Дуговой спектр</i>		
Окись кремния	Si 5032,24 ^b	Ir 5030,72 ^b
Платина	Pt 2650,85	Ir 2593,13

^a Ступенька ослабителя с пропусканием 25%.

^b Вторая пара линий Si 2516,12 и Ir 2515,36.

г) Контроль экспозиции. Пропускание линий Ir 2593,13 и Ir 3421,76 должно составлять приблизительно 30%.

д) Фотографирование спектров. Для всех проб делают по три экспозиции в дуге и в искре, а также по две экспозиции для двух контрольных эталонов.

Таблица 35
ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА ИРИДИЯ

Элемент	Концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Число определений
Висмут	0,005	10,7	11
Железо	0,027	4,2	6
Золото	0,012	4,7	11
Кобальт	0,005	3,6	7
Оксись кремния	0,013	2,2	10
Медь	0,012	4,9	6
Никель	0,014	5,1	7
Палладий	0,0075	4,5	7
Платина	0,006	2,3	7
Родий	0,018	3,7	7
Рутений	0,0075	3,4	5
Свинец	0,009	4,6	7
Серебро	0,007	9,1	7
Цинк	0,005	3,6	7

Анализ аффинированного рутения

Сложность спектра рутения затрудняет его анализ спектральными методами. Заслуживает дальнейшего исследования методика, включающая отгонку рутения из серной или хлорной кислоты; при этом нелетучие примеси остаются в растворе. Их можно затем определить одним из стандартных методов с использованием, например, методики пропитки пористой чашки или угольных электродов, лишь заменив в растворе элементы, служащие внутренним стандартом. Автору, проверившему этот метод в лаборатории, он представляется перспективным.

Описанная ниже неопубликованная методика использовалась автором еще в 1953 г. Эта методика позволяет определить восемь элементов в следующих интервалах концентраций:

Элемент	Интервал концентраций, %
Платина	0,02–0,25
Иридий	0,05–0,20
Оксись кремния	0,03–0,15
Родий	0,02–0,15
Никель	0,02–0,10
Железо	0,02–0,10
Палладий	0,005–0,05
Медь	0,005–0,03

Основные положения методики

Эталоны получают добавлением рассчитанных объемов растворов элементов-примесей к аликовитым частям растворов рутения, упариванием досуха и восстановлением солей при нагревании в атмосфере водорода при контролируемой температуре. Эталоны для окиси кремния получают, добавляя взвешенные количества порошкообразной смеси двуокиси кремния с графитом к навеске рутениевой губки. Пробы для анализа готовят растворением и восстановлением до губки. Для определения кремния берут необработанную измельченную губку. Во всех случаях губку смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки для спектрального анализа.

Методика 212

Оборудование

Стеклянные реакционные трубы и стальные предохранительные патроны для растворения под давлением, как описано в методике 201.

Сосуд Дьюара.

Горелка с кислородным дутьем, обеспечивающая чистое острое пламя.

Мерные колбы.

Кварцевые тигли.

Электрическая плитка.

Эксикатор.

Инфракрасные лампы.

Прочее оборудование, как описано в методике 200.

Приготовление эталонных образцов. Условия растворения рутения под давлением даны в методике 201. Рутениевую губку получают из раствора способом, описанным для платины, за исключением того, что соли восстанавливают не в фарфоровой лодочки, а в кварцевой трубке. Помещенные в кварцевую трубку соли рутения нагревают снаружи, одновременно пропуская через трубку ток водорода. Во время восстановления поддерживают температуру 680°.

Эталоны получают введением аликовитых растворов элементов-примесей в рутениевый раствор и восстановлением до губки, как это уже было описано. Эталоны для определения окиси кремния готовят смешиванием стандартного порошка двуокиси кремния и графита с рутениевой губкой. Остаточную концентрацию кремния в эталоне находят по методу добавок. В порцию губки добавляют половину предполагаемого содержания кремния, в другую порцию — равное ему и, наконец, удвоенное. Эталоны для определения окиси кремния можно также готовить, вводя в губку коллоидную двуокись кремния.

Рутениевую губку смешивают с графитовым порошком в отношении 2:1 и перетирают в ступке.

Подготовка проб к анализу. Предназначенную для анализа пробу растворяют, упаривают досуха и восстанавливают до губки в контролируемых условиях, как описано выше. Для определения окиси кремния порцию необработанной губки тщательно растирают в алундовой ступке.

Ход спектрального анализа

а) Электроды. Устройство электродов такое же, какое описано в методике 200. Межэлектродный промежуток 2 м.м для искры и 3 м.м для дуги постоянного тока. Образец служит катодом в высоковольтной искре и анодом при работе с другой постоянного тока.

б) Электрические параметры

1. Высоковольтная искра

Емкость	0,007 мкф
Самоиндукция	360 мкгн
Сопротивление, последовательное аналитическому промежутку	Нет
Напряжение (ампл.)	20 000 в
Разрядный ток в. ч.	5 а
для Ir, Ni	8 а
Число цугов	4 за период

2. Дуга постоянного тока

Напряжение	300 в
Сила тока	5 а

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2200—3950 А
для кремния	4600—6300 А
Ширина щели	0,050 мм
Высота щели	2 мм
Время предварительного обжига	Нет
Время экспозиции	20 сек
для Pt, Fe	45 сек
Ступенчатый ослабитель	См. данные табл. 36

г) Контроль экспозиции. Пропускание линий Ru 3364,82; Ru 3056,05; Ru 2934,18 и Ru 5053,65 должно составлять приблизительно 30%.

д) Фотографирование спектров. Для всех проб делают по три экспозиции в дуге и в искре, а также по две экспозиции для двух или более контрольных эталонов.

Таблица 36

АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ РУТЕНИЯ

Элемент	Аналитическая линия, А	Линия внутреннего стандарта, А
---------	------------------------	--------------------------------

Искровой спектр (экспозиция 20 сек)

Медь	Cu 3273,96 ^a	Ru 3364,82
Никель	Ni 3012,00	Ru 3056,05
Палладий	Pd 3421,24	Ru 3364,82
Родий	Rh 3323,09	Ru 3364,82

Искровой спектр (экспозиция 45 сек)

Железо	Fe 3475,45	Ru 3403,77
Платина	Pt 2830,29	Ru 2934,18

Дуговой спектр

Иридий	Ir 3220,78	Ru 3143,65
Оксись кремния ^b	Si 5048,23	Ru 5053,65

^a Ступенька ослабителя с пропусканием 10%.^b Вторая пара линий Si 2524,11/Ru 2526,82.

СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА РУТЕНИЯ

Таблица 37

Элемент	Концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Число определений
Железо	0,035	9,6	5
Иридий	0,042	12,5	5
Оксись кремния	0,06	8,8	11
Медь	0,031	4,7	5
Никель	0,044	8,2	5
Палладий	0,006	4,5	5
Платина	0,059	10,0	5
Родий	0,068	5,4	5

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Высокие концентрации платиновых металлов, т. е. выше 1%, наиболее часто встречаются в таких материалах, как сплавы, обогащенные концентраты, остатки или лом. Образцы таких материалов по составу могут сильно отличаться друг от друга, и поэтому для их анализа чаще используют мокрые химические методы. Однако эти методы, как правило, длительны и трудоемки и, когда это возможно, их следует заменять спектральным анализом.

Для анализа образцов сплавов, мало различающихся по составу, обычно используют методы оптического или рентгеновского спектрального анализа. О составе некоторых неоднородных материалов можно получить качественную, полуколичественную или даже иногда количественную информацию, заменив или дополнив спектральными методами мокрый химический анализ.

В 1950 г. Кёлер [835] опубликовал методику спектрального анализа платино-родиевых сплавов. Эрс и Берг [846] использовали методику, основанную на пропитке пористой чашки, для определения палладия, платины, иридия и родия в растворах. В 1954 г. Бардок и Варсанай [847] определяли 1—25 ат.% родия в платино-родиевых сплавах. Куранов [848] пятью годами позже опубликовал методику, которой он пользовался в 1954 г. для спектрального анализа сплавов платины, палладия и родия, содержащих 2—5% платины и палладия. При анализе источником возбуждения спектра служила искра. Куранов, Рукша и Свирикова [849] использовали спектральный метод для производственных анализов золота и серебра высокой чистоты и их

сплавов. Куранов [850] опубликовал данные о приготовлении эталонов для спектрального анализа сплавов.

Гунн [851] в 1956 г. определял 0,05—1,00% платины в катализаторе реформинга при помощи рентгено-флуоресцентного метода. В 1952 г. Мак-Невин и Хаккила [852] описали методику анализа палладия, платины, родия и иридия в растворах. Линкольн и Дейвис [853] в 1959 г. количественно определяли платину в глиноземном носителе катализатора реформинга, а Рабилон и Грифул [854] кратко описали определение родия в платино-родиевых сплавах рентгеноспектральным методом. В 1961 г. Ниб [855] наносил капли раствора осмия на бумагу, содержащую соответствующий реагент, и анализировал образовавшееся пятно с помощью рентгеновских лучей.

Качественный спектральный анализ

Качественному спектральному анализу может быть подвергнут каждый неизвестный образец, поступающий в лабораторию. Результат анализа часто позволяет решить, какой элемент следует определять количественно, а также дает информацию о присутствии тех или иных элементов в пробе.

С помощью методов оптического спектрального анализа, используя спектрограф и дугу постоянного тока, в течение одного часа можно получить сведения о семидесяти элементах в образце в зависимости от сложности его состава. Примерно за такое же время рентгеноспектральными методами с помощью сканирующего спектрометра можно определить в атмосфере воздуха все элементы, атомные номера которых выше титана, а при помощи вакуумного спектрометра — элементы, атомные номера которых выше натрия.

Некоторые элементы, с трудом определяемые одним методом, легко можно определить с помощью другого. Оптический спектральный анализ обеспечивает большую чувствительность при определении следов элементов, тогда как рентгеноспектральным методом лучше определять высокие концентрации.

Опытный спектроскопист, систематически выполняющий анализы, при строгом соблюдении аналитических условий часто может обеспечить поразительную точность при определении концентраций элементов обоими методами. Вследствие наложения спектральных линий этими методами можно обнаружить несуществующие элементы, и, чтобы избежать таких ошибок, необходима высокая тщательность. Для каждого элемента результаты анализа необходимо проконтролировать по нескольким линиям.

Качественный анализ в некоторых случаях может дать все необходимые данные. Например, осадки, растворы, фильтраты или остатки мокрого химического анализа можно проверить на присутствие определенных элементов, а также на присутствие мешающих элементов.

Полуколичественный и количественный анализы

Эти методы объединяются в одну группу, так как ограничения, накладываемые на количественные методы, в некоторых случаях приводят к полуколичественным результатам; с другой стороны, количественные результаты иногда получают с помощью методов, обычно относимых к полуколичественным.

Вероятно, один из наиболее трудных факторов при использовании количественных спектральных методов — различие основы анализируемых образцов. Как для оптического, так и для рентгеноспектрального анализа для каждого типа образцов необходимо подбирать условия анализа. Например, градуировочный график для платины в палладии может не совпасть с графиком для платины в родии. Точно так же график для платины в смеси 50% палладия и 50% родия не будет соответствовать графику для платины в смеси с соотношением 25/75.

Одноковые по составу образцы можно сгруппировать, причем для каждой группы необходимо иметь особый набор стандартов и количественную методику. При помощи оптического или рентгеновского качественного спектрального анализа неизвестные образцы можно распределить на группы, различающиеся по составу и соотношению между концентрациями основных компонентов.

Образцы, не укладывающиеся в эту систему, можно обработать отдельно, синтезируя стандарты, приблизительно соответствующие по составу пробам или по методу добавок. Карл и Кембелл [856] предложили метод, по которому определяют неизвестную концентрацию и добавляют эквивалентное количество стандартного элемента. Сравнение относительных концентраций с отношением интенсивностей спектральных линий проводят для неизвестных образцов и для образцов, содержащих равные количества определяемого и стандартного элементов.

Другим методом анализа таких проб является создание искусственной основы для всех образцов разведением их другим материалом (так поступают в методике свинцового королька). Метод разбавления часто относят к полуколичественным, но в действительности он точен. К количественному спектральному анализу обычно относят методы анализа, позволяющие достичь высокой точности, а также методы определения, дающие

ошибку до 25—30% определяемой концентрации. К полуколичественным относят анализы, выполняемые с ошибкой 25—30% и до 200% и более [843].

Полуколичественный метод разбавления окисью меди

Метод разбавления окисью меди первоначально описан Джейкоксом [857]. Он был использован с достаточной для полуколичественных методов точностью в лаборатории автора для определения платины и неблагородных металлов в концентратах платиновых металлов. Эта методика позволяет определять платину, палладий, родий и иридий в следующих интервалах концентраций:

Элемент	Интервал концентраций, %
Платина	1,5—6,0
Палладий	2,0—10,0
Родий	2,5—7,0
Рутений	2,5—6,0
Иридий	1,5—4,0

Основные положения методики

Эталонные образцы получают смешиванием платиновых металлов с окисью меди и графитовым порошком. Этую смесь прессуют в таблетки. Источником возбуждения спектра служит дуга постоянного тока. Пробы разбавляют окисью меди и графитовым порошком так, чтобы количество главных элементов пробы в смеси было значительно меньше, чем основы окись меди—графит. Коэффициент разбавления подбирают в зависимости от концентраций так, чтобы концентрации разбавленных растворов соответствовали концентрациям эталонов.

Таблица 38
АНАЛИТИЧЕСКИЕ ПАРЫ ЛИНИЙ ПРИ АНАЛИЗЕ
ПО МЕТОДИКЕ
РАЗБАВЛЕНИЯ ОКИСЬЮ МЕДИ

Элемент	Аналитическая линия, Å	Линия внутреннего стандарта, Å
Платина	Pt 2754,92	Cu 3113,48
Палладий	Pd 2922,49	Cu 3113,48
Родий	Rh 2622,57	Cu 3113,48
Рутений	Ru 2609,48	Cu 2783,55
Иридий	Ir 2934,63	Cu 3113,48

Методика 213

Оборудование описано в методике 212.

Приготовление эталонов. Платиновые металлы в виде порошков смешивают с окисью меди и брикетирующими графитовым порошком так, чтобы по-

Таблица 39
ВОСПРОИЗВОДНОСТЬ АНАЛИЗА ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЙ
МЕТОДИКИ РАЗБАВЛЕНИЯ ОКИСЬЮ МЕДИ

Элемент	Концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Число определений
Платина	3,64	6,4	10
Палладий	4,44	5,8	10
Родий	3,53	6,0	10
Рутений	2,76	6,7	10
Иридий	1,51	6,8	10

лучить необходимые концентрации определяемых элементов. Например, процентное содержание элементов в одной из таких серий эталонов было следующим:

Эталон	Pt	Pd	Rh	Ru	Ir
I	0,30	0,15	0,25	0,25	0,15
II	0,45	0,60	0,30	0,40	0,40
III	0,60	0,26	0,45	0,60	0,10
IV	0,15	0,40	0,70	0,20	0,25

Приведены только концентрации определяемых металлов.

Графит содержится как в эталонах, так и в пробах, и поэтому его можно не включать в расчет.

Взвешенную окись меди помещают в муллитовую ступку. На окись меди насыпают навески платиновых металлов, чтобы уменьшить потери на стенах ступки. Растирают в течение часа, добавляют графитовый порошок и снова перемешивают до тех пор, пока смесь не станет однородной. Таблетки для спектрального анализа получают способом, описанным для платины.

Подготовка проб к анализу. Взвешивают образцы и смешивают их с окисью меди и с брикетирующим графитовым порошком в соотношении 1 : 9 : 20. Если концентрации в пробах значительно выше, чем в эталонах, коэффициент разбавления можно увеличить до 100, разбавив пробу в соотношении 0,1 : 9,9 : 20. Таблетки для спектрального анализа получают, как описано выше.

Ход спектрального анализа

а) Электроды. Устройство электродов описано в методике 200. Между электродным промежутоком 3 мм, таблетку в бронзовом держателе делают анодом.

б) Электрические параметры

Напряжение 300 в
Сила тока 5 а

в) Условия спектрографирования

Область спектра	2300—4050 Å
Ширина щели	0,050 мм
Высота щели	2 мм
Время предварительного обжига	Нет
Время экспозиции	15 сек
Ступенчатый ослабитель	Нет

35 мм и утрамбовывая его плунжером из твердого дерева. Над целлюлозой помещают смесь образца с кварцем и крахмалом и брикетируют в течение 30 сек при давлении 700 кг/см².

Ход рентгеновского анализа. Полученные брикеты анализируют с помощью рентгеновского спектрометра Norelco при следующих условиях:

Рентгеновская трубка	FA-60 вольфрамовая мишень
Сила тока	30 ма
Напряжение	50 кв
Напряжение на сцинцилляционном счетчике	750 в
Схема амплитудного анализатора	Дифференциальная
Порог анализатора	4,2 в
Ширина окна	30 в
Усиление	0
Кристалл-анализатор	Фтористый литий

Построение градуировочных графиков. Анализ можно выполнить, регистрируя спектр на диаграмме и измеряя площади под пиками или измеряя интенсивность линий (число импульсов в секунду).

Диаграмму используют в области 0,450–0,700 Å при скорости 0,5 град/мин. Пики K_{α} для серебра, палладия, родия и рутения нельзя разрешить полностью. Из точек срастания пиков проводят линии, параллельные их склонам до основания пиков. Планиметром измеряют площадь под пиками и находят ее зависимость от концентраций элементов. Этот способ хотя и утомителен, но объективен и дает для палладия, родия и рутения более точные результаты, чем измерения с помощью счета импульсов в максимумах интенсивности.

Однако для серебра, золота, платины и иридия этим методом не были получены удовлетворительные результаты, хотя концентрация серебра высокая и его линии находятся в удобной области спектра; по-видимому, оно содержится в виде различных соединений, что искажает результаты анализа. Другие три элемента присутствовали в низких концентрациях, и, возможно,

Таблица 41
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КОНЦЕНТРАТАХ СПОСОБОМ ИЗМЕРЕНИЯ ПЛОЩАДЕЙ ПОД ПИКАМИ ПО МЕТОДИКЕ, ОСНОВАННОЙ НА РАЗБАВЛЕНИИ КВАРЦЕМ И КРАХМАЛОМ

Номер пробы	Содержание металла, определяемое различными способами, %					
	палладий		родий		рутений	
	хим.	спектр.	хим.	спектр.	хим.	спектр.
1	2,45	2,73	4,40	4,43	3,95	3,95
2	7,61	7,55	3,53	3,53	2,76	2,74
3	4,44	4,50	3,55	3,33	2,68	2,78
4	1,90	1,84	5,14	5,12	4,87	4,87
5	0,38	0,43	3,64	3,77	5,55	5,56
6	0,45	0,70	4,16	4,35	6,04	6,09
7	0,57	0,62	3,70	3,85	5,40	5,41

имели место наложения спектральных линий. Чтобы установить воспроизводимость результатов анализа, данных недостаточно. Данные, характеризующие точность анализа, приведены в табл. 41.

Методика разбавления окисью меди

Эта методика предназначена для определения в концентратах платиновых металлов следующих элементов:

Элемент	Интервал концентраций, %
Платина	0,72–4,64
Палладий	0,45–7,61
Родий	0,62–5,65
Рутений	0,42–5,85
Иридий	0,24–2,90
Серебро	2,15–26,48

Основные положения методики

Способ разбавления окисью меди является естественным развитием соответствующего метода оптической эмиссионной спектроскопии. В качестве эталонов используют образцы, проанализированные химически. Этапоны и пробы разбавляют окисью меди, чтобы получить искусственную основу, и брикетируют для анализа. Градуировочные графики строят в координатах относительная интенсивность флуоресценции (вторичной рентгеновской радиации) — концентрация элемента.

Методика 215

Подготовка эталонов и проб к анализу. Перетирают 1 вес. ч. образца с 9 вес. ч. оксида меди(II) в течение 20 мин в механической ступке. Полученную смесь брикетируют с целлюлозой, как описано для методики с использованием смеси кварц — крахмал.

Оборудование

Механическая ступка и гидравлический пресс описаны в методике 214. Вакуум-рентгеновский квантометр (VXQ), изготовленный Applied Research Laboratories, Inc.

Ход рентгеноспектрального анализа. Брикеты анализируют на рентгеновском квантометре при следующих условиях:

Рентгеновская трубка с вольфрамовой мишенью	50 кв
Напряжение	30 ма
Сила тока	30 сек
Время накопления для иридия	60 сек
Элемент	Длина волны, Å
Ru	0,6445
Rh	0,6145
Ir	1,350
Pt	1,311
Pd	0,587
Ag	0,560

Воспроизводимость и точность. В табл. 42 приведены данные, показывающие воспроизводимость этого метода; коэффициент вариации не превышает 5%.

Таблица 42
ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ АНАЛИЗА ПО МЕТОДИКЕ
РАЗБАВЛЕНИЯ ОКИСЬЮ МЕДИ

Элемент	Концентрация, %	Коэффициент вариации, %	Число определений
Платина	0,59	4,1	12
Палладий	1,14	1,8	9
Родий	2,46	0,8	9
Рутений	1,77	1,0	9
Иридий	0,71	3,9	12
Серебро	9,85	1,0	9

В табл. 43 сравниваются результаты мокрого химического и рентгеноспектрального анализов, которые показывают, что последним методом можно получить количественные результаты.

Таблица 43
ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО МЕТОДИКЕ РАЗБАВЛЕНИЯ
ОКИСЬЮ МЕДИ

Номер пробы	Содержание металла, %											
	палладий		родий		рутений		иридий		платина		серебро	
	хим.	спектр.	хим.	спектр.	хим.	спектр.	хим.	спектр.	хим.	спектр.	хим.	спектр.
1	2,45	2,31	4,40	4,13	3,70	3,58	2,30	2,30	1,58	1,57		
2	7,61	7,65	3,60	3,76	2,76	2,75	1,51	1,67	3,64	3,72		
3	4,44	4,25	3,55	3,62	2,70	2,70	1,52	1,69	4,36	4,33		
4	1,75	1,74	5,65	5,62	4,80	4,77	2,90	2,89	1,28	1,28		
5	0,45	0,40	4,16	4,12	5,85	5,75	2,84	2,81	0,46	0,70	26,48	26,23
6	1,71	1,62	0,62	0,58	0,42	0,40	0,24	0,24	1,69	1,71	3,78	3,54
7	3,62	3,92	1,50	1,58	0,86	0,85	0,46	0,52	2,96	3,39	2,15	2,13
8	1,16	1,20	4,03	4,10	3,79	3,79	1,71	1,95	0,72	1,00	16,22	15,65
9	1,27	1,27	4,13	4,14	3,49	3,49	1,38	1,59	0,82	0,92		

НОВЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ЭЛЕМЕНТОВ

Некоторые методы определения следов элементов, которые развивались в последние годы, могут оказаться эффективными при анализе платиновых металлов. Это атомноабсорбционная спектроскопия, метод нейтронной активации и масс-спектроскопия твердого тела.

Основные принципы атомноабсорбционной спектроскопии были сформулированы Уолшем [858] в 1955 г. Главными достоинствами метода являются возможность определять следы элементов и меньшее влияние на это определение третьих элементов, чем для большинства физикоаналитических методов. Локайер и Хеймс [859] сообщили об определении золота, серебра, платины, палладия и родия при содержании $1,10 \cdot 10^{-4}\%$. Элуэлл [860] нашел, что предел чувствительности для платины составляет $5 \cdot 10^{-4}\%$, для палладия $0,8 \cdot 10^{-4}\%$ и для родия $0,3 \cdot 10^{-4}\%$.

Метод нейтронной активации [861—864, 859] также применен для определения малых концентраций некоторых драгоценных металлов. Масс-спектрологический анализ твердых веществ вызвал в последние годы повышенный интерес у химиков-аналитиков [865, 866]. Опыт показал, что интенсивность линий практически одинакова для всех элементов при одинаковых атомных концентрациях [865]. Таким образом, приемлемая точность анализа может быть получена при визуальном сравнении линий примесей с линиями основы без использования эталонных образцов.

Каждый из этих методов может удовлетворять большинству аналитических целей. Как и для других аналитических методов, им свойственны ограничения. Первые два метода применимы в некоторых случаях для определения основного элемента и для определения одного или небольшого числа элементов-примесей. Масс-спектрология позволяет определять одновременно все элементы, и ее считают наиболее перспективным методом, позволяющим увеличить чувствительность определения.

ГЛАВА 7

ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

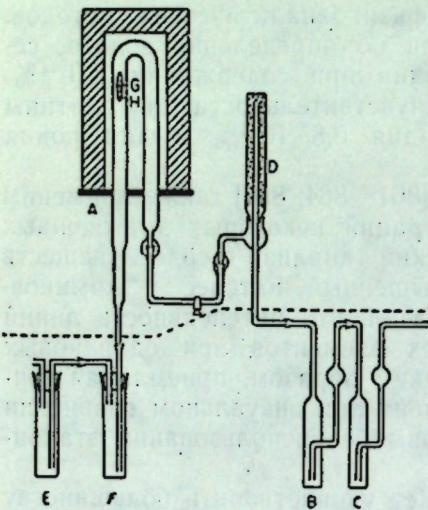


Рис. 1 [34] (см. ч. 1, стр. 19, 23).
 А — У-образная кварцевая трубка (общая длина 500 мм, внутренний диаметр 25 мм). Одни концы ее сужены до 14 мм и имеют длину 100 мм. Дио трубки сделано плоским, чтобы можно было горизонтально ввести лодочку, не рассыпав ее содержимого. Суженная часть трубки и другая ее часть (длина примерно 76 мм) выступают из электрической муфельной печи, соединенной с реостатом, которая нагревает трубку. Отверстие печи из материала Transite расшириено с таким расчетом, чтобы трубка входила в печь и легко извлекалась из нее. Стеклянный шлиф соединяет кварцевую трубку с коротким прямоугольным переходом из боросиликатного стекла, который надежно закрепляется двумя петлями над выступающими с обеих сторон ловушками. Верхняя часть рисунка — горизонтальная проекция, а нижняя часть, расположенная под пунктирной линией, — вертикальная проекция. В склянках В и С содержится 30 мл 98%ной серной кислоты, в D — пятюкисль фосфора, в Е и F — по 50 мл соляной кислоты (1 : 1). G — фарфоровая микролодочка длиной 16 мм, которую поменяют в фарфоровую лодочку (Н) большего размера.

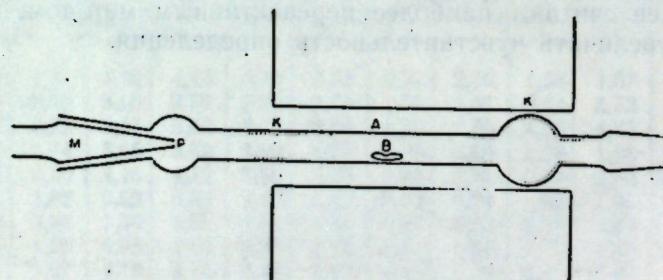


Рис. 2 (см. ч. 1, стр. 25).

Трубка из стекла викор (диаметр 7 мм, длина 18 см) со шлифом 10/30 (с одной стороны) выдерживает температуру 700° и может служить приблизительно 100 час. В конце этого периода она становится непрозрачной в части А, которая нагревается сильнее. Эту часть трубы можно вырезать и заменить новой. Шарик диаметром около 15 мм выдувают в той части трубы, где конденсируется самое большое количество осмия и рутения, т. е. внутри печи, у выхода. Внутренняя часть конического шлифа сильно сужена, чтобы уменьшить обратную диффузию паров хлорида. Шлифы смазывать нельзя. При хлорировании осмия и рутения первым поглотителем служит колба А из прибора, изображенного на рис. 11.

А — трубка для прокаливания; В — образец; К — покрытие из хлорида натрия; М — ввод хлора; Р — внутреннее отверстие, через которое подается хлор.

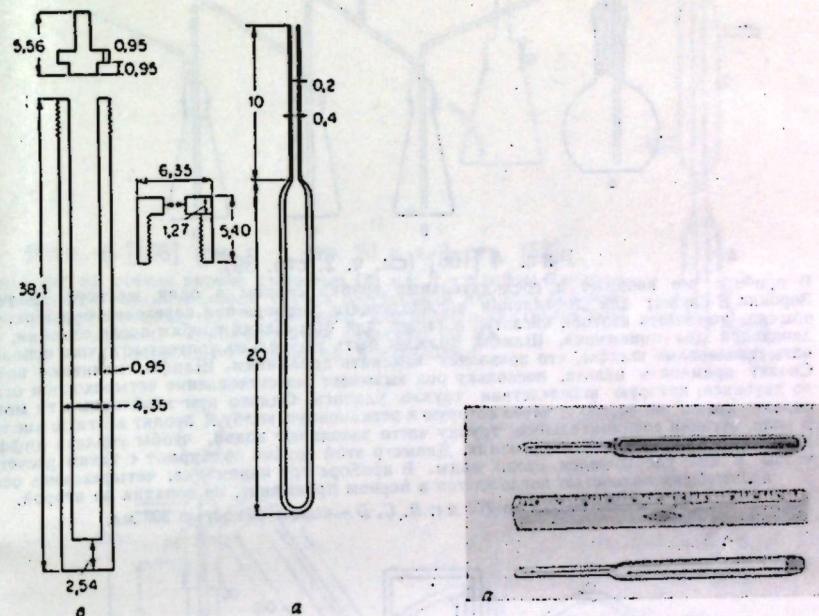
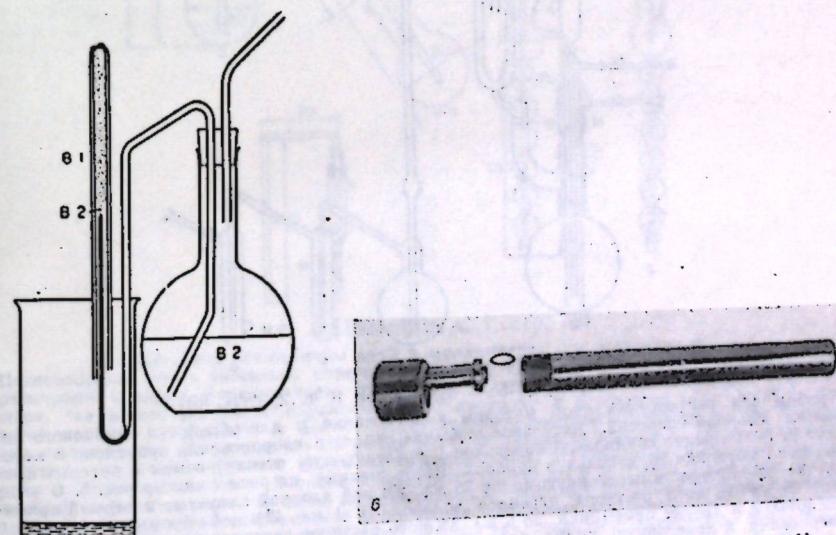


Рис. 3 [64] (см. ч. 1, стр. 36, и ч. 2, стр. 311).

а. Ампула для хлорирования образцов весом от 0,2 до 1 г или более (все размеры даны в см). б. Метод обмывания охлажденной трубки после реакции: В1 — охлажденный раствор, содержащий жидкий хлор; В2 — горячий раствор для обмывания. в. Сверхпрочная цельнотянутая стальная трубка.



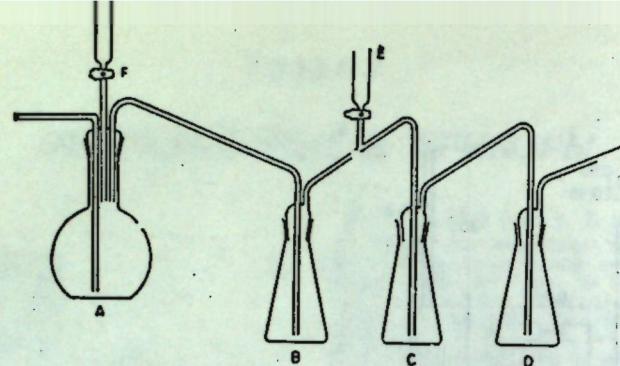


Рис. 4 [100] (см. ч. 2, стр. 89).

В приборе все вводные и соединительные трубы спаяны в одну жесткую систему. Воронка E служит для добавления поглощающего раствора при перегонке больших, чем обычно, количеств азотной кислоты, а также для обмыливания трубы после отгонки, состоящей из двух приемника. Шлифы должны быть тщательно притерты; лучше использовать стандартные шлифы, что позволяет заменять приемники. Шлифы смачивают водой. Смазку применять нельзя, поскольку она вызывает восстановление четырехокиси осмия до двуокиси, которую впоследствии трудно удалить. Однако при необходимости можно смазать край F на воронке, через которую в реакционную колбу A водят азотную кислоту. В ходе отгонки соединительную трубку часто заполняют водой, чтобы удалить диффундирующую в нее четырехокись осмия. Диаметр этой трубы подбирают с таким расчетом, чтобы в ней удерживался столб воды. В приборе три приемника; четырехокись осмия практически полностью поглощается в первом приемнике, не попадая во второй.

A — кюльба емкостью 770 мл; *B, C, D* — колбы емкостью 300 мл.

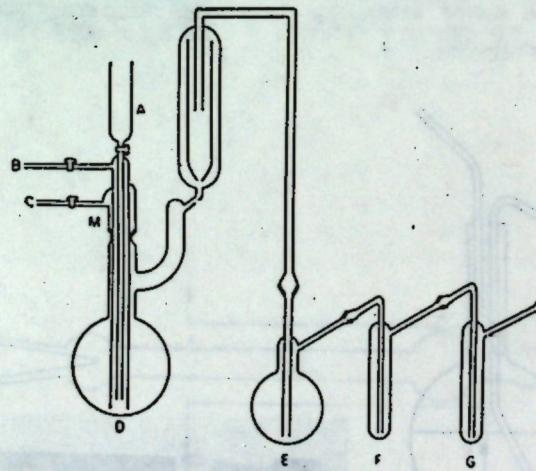


Рис. 5 [21] (см. ч. 1, стр. 69 и ч. 2, стр. 89)

Прибор для растворения проб методом хлорирования и для обработки свинцового королька хлорной кислотой. Детальное описание процесса хлорирования приведено в методике 3. Растворение свинцовых корольков и последующую отгонку омыния и рутения проводят по методике 28, используя приборы, изображенные на рис. 9 или на рис. 5. В этом случае добавляют в перегонную колбу 75 мл 72%-ной хлорной кислоты, в первый приемник 25 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 1 мл 42%-ной бромистоводородной кислоты, а в другие приемники по 5 мл 3%-ного раствора перекиси водорода. В процессе нагревания в перегонную колбу пропускают азот через трубку В (1 пузырек в 5 сек) и через трубку С (2 или 3 пузырька в 1 сек). Скорость определяют, наблюдая за жидкостью в приемнике. Такой способ пропускания азота предохраняет от улавливания четырехокиси рутения трубкой М. Одновременную отгонку омыния и рутения при помощи хлорной кислоты и последующую обработку дистиллята проводят по методике 28.

A — воронка; *B*, *C* — трубки для пропускания азота; *D* — колба на 150 мл.; *E*, *F* — приемники на 50 мл.

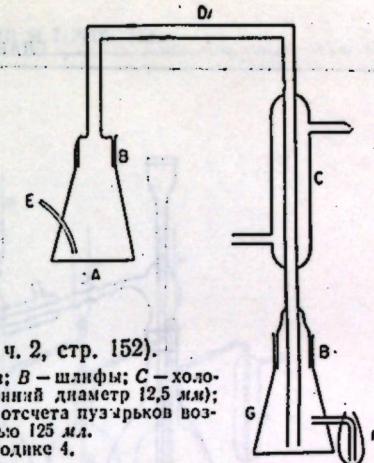


Рис. 6 [106] (см. ч. 1, стр. 70 и ч. 2, стр. 152)

A — колба из стекла пирекс емкостью 125 мл; *B* — шлифы; *C* — ходильник; *D* — соединительная трубка (внутренний диаметр 12,5 мм); *E* — ввод сухого воздуха; *F* — пробирка для отсчета пузырьков воздуха; *G* — колба-приемник емкостью 125 мл.

Подробно об отгонке см. в методике 4.

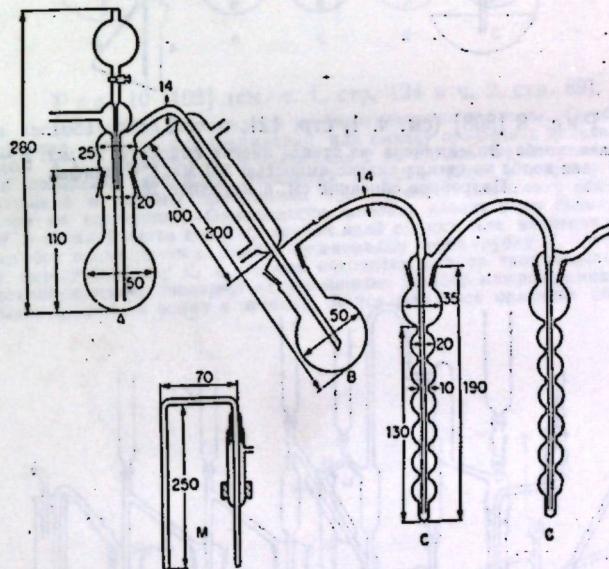


Рис. 7 [103] (см. ч. I, стр. 73).

На схеме все размеры даны в миллиметрах; см. методику 6.
 Целесообразно иметь несколько перегородных колб А емкостью 50–100 мл с одинаковыми размерами шлифов. Верхняя часть стеклянной пробки перегородной колбы имеет форму шара, газ в него поступает горизонтально и проходит к основанию перегородной колбы через трубку, припаянную к шару. Ствол капельной воронки закреплен внутри трубы для подачи газа. Выводная трубка также идет из горлышка пробки и, как показано на рисунке, частично окружена водяным холодильником. Наклоненная выводная трубка служит брызгоуловителем. В колбе В находится 10–20 мл 6 М соляной кислоты, насыщенной двуокисью серы. Каждый из приемников С содержит 10–15 мл того же поглотителя. Наиболее удовлетворительное поглощение наблюдается в том случае, когда внутренний диаметр трубы, через которую подают газ, сравним с внутренним диаметром колонок для поглощения С. Место соединения с перегородкой колбой можно смочить каплей концентрированной серной кислоты. Стыки колб для поглощения следует смочить небольшим количеством воды. Для удаления жидкостей из приемников С служит сифон. Пробка для С снабжена Т-образной трубкой, через которую пропускают сифон, как показано на рис. М. Сифон присоединяют к Г-образной трубке резиновой трубкой таким образом, чтобы она могла в ней перемещаться. После присоединения резиновой пробки к трубке приемника содержимое трубы можно вытолкнуть с помощью резиновой груши. Это облегчает промывание трубы.

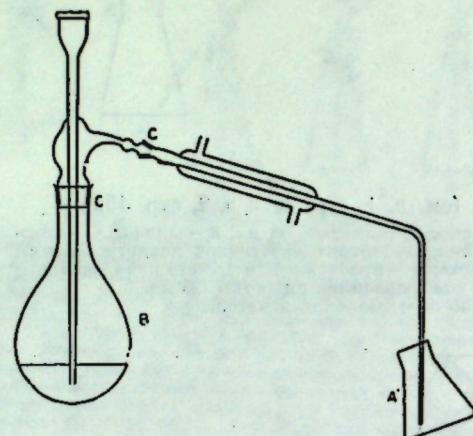


Рис. 8 [868] (см. ч. 1, стр. 121, и ч. 2, стр. 180).

A — широкогорлая колба Эрленмейера из стекла пирекс емкостью 100 мл; *B* — круглодонная колба из стекла пирекс емкостью 500 мл; *C* — шлифы.

Подробное описание см. в методике 26.

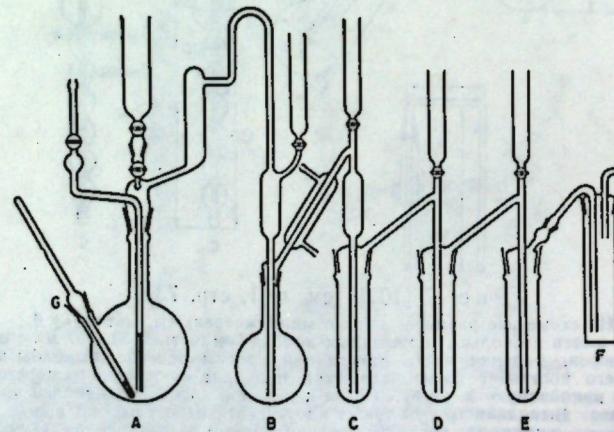


Рис. 9 [105] (см. ч. 1, стр. 122, 134 и ч. 2, стр. 156, 164, 159, 89, 162).

Прибор схожен с прибором, изображенным на рис. 10, но в отличие от него снабжен колбами и приемниками меньшей емкости. Если отсоединить холодильник, перегонная колба будет непосредственно связана с ловушкой. Термометр вставляют через шлиф в стенке в пробке перегонной колбы *A*.

A — круглодонная колба емкостью 500 мл; *B* — круглодонная колба емкостью 125 мл; *C, D, E* — пробирки емкостью 50 мл; *F* — барботер, в котором содержится раствор тиомочевины, что позволяет обнаружить неполное улавливание четырехокисей поглощающей жидкости; *G* — термометр, вставленный через шлиф.

Детальное описание см. в методике 27.

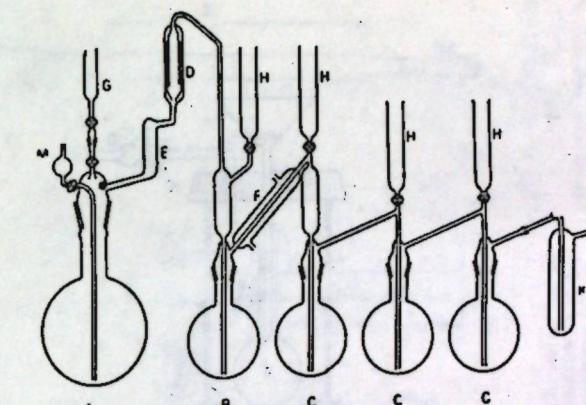


Рис. 10 [102] (см. ч. 1, стр. 124 и ч. 2, стр. 89).

Отдельные части прибора изготовлены из боросиликатного стекла. Прибор смонтирован на стальной раме. Резину для соединений или смазку применять нельзя. Емкость перегонной колбы *A* 1 л, ловушки *B* и приемника *C* по 200 мл. Брызголовитель *D* и обратный сток *E* позволяют избежать попадания твердых частиц в ловушку. Холодильник *F* между ловушкой и первым приемником предотвращает перегонку воды и кислоты из ловушки при ее нагревании. Окисляющая кислоту вводят через съемный резервуар *G*. Воронки *H* в верхней части водных трубок колб служат для введения реагентов и промывания трубок после отгонки. Воздух просасывают через трубку *M*, присоединяя к водоструйному насосу барботер *K*, в котором находится раствор тиомочевины для обнаружения четырехокиси осмия, попавшей из приемников. Прибор можно применять для отгонки следов и макроподхода осмия и рутения. Более детальное описание см. в методике 28.

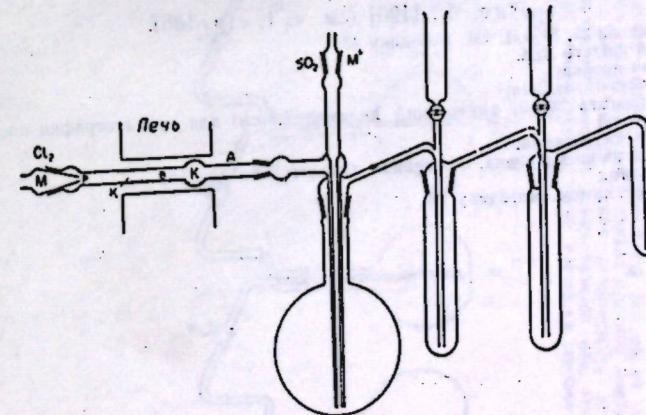


Рис. 11 [51] (см. ч. 1, стр. 161).

Детально трубка *A* изображена на рис. 2, а перегонная колба и поглотительные склянки — на рис. 9 (без холодильника). Трубка *M'* для ввода двуокиси серы впаяна в трехходовой кран перегонной колбы (см. методику 39).

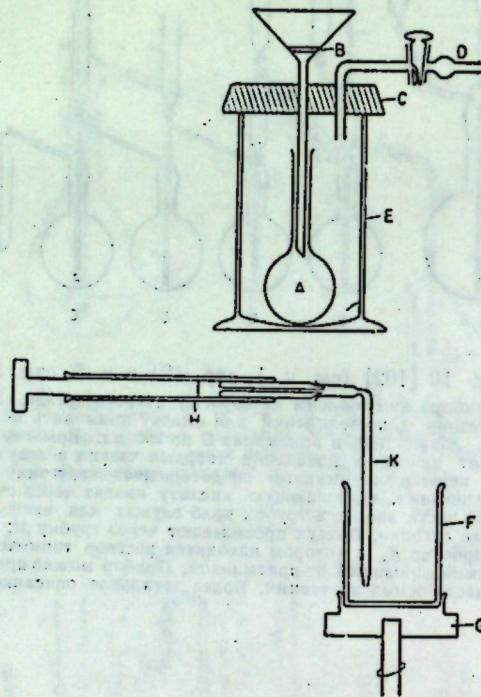


Рис. 12 [190] (см. ч. 1, стр. 185).

A — мерная колба (5, 10 мл); см. методику 49;
B — пористый фильтр № 4;
C — резиновая пробка;
D — линия вакуумирования;
E — камера (высота 50 см, внутренний диаметр 7,5 см) для хроматографии по исходящему методу;
F — сосуд для титрования;
G — подставка из полистиэлена, смещенная относительно центра;
H — микрошипци;
K — микробюrette (см. методику 49).

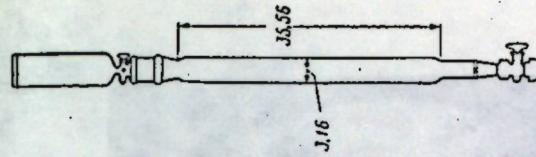
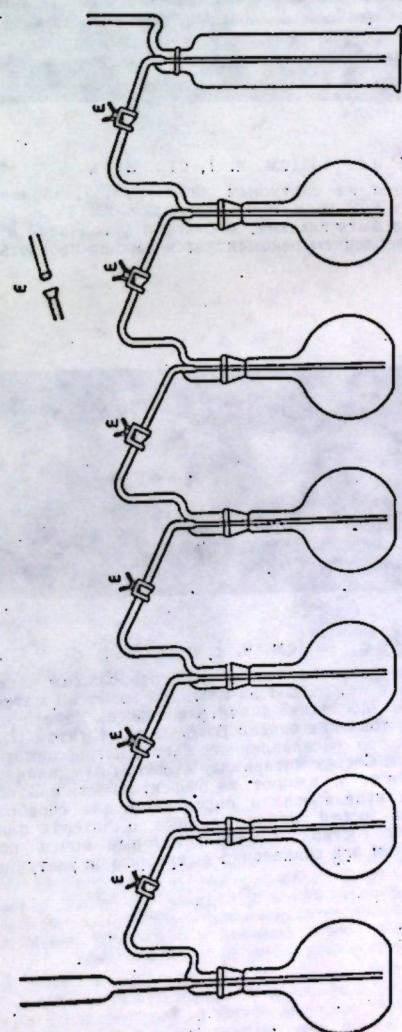


Рис. 136 [212] (см. ч. 1, стр. 195).
 Описание приведено см.
 в методике 52.



Прибор состоит из шести колб; в зависимости от условий их число можно сократить. По методике 52 используют три поглотителя и склянку Дрекслера. Для поглощения вместо рекомендованной солюзии кислоты (1 : 1), можно применять другие, более подходящие поглотители, которые одновременно поглощают осадок и рутений; в таком случае следует заменить предложенный автором метод. *A* — колбы на 500 мл; *B* — колбы на 250 мл; *C* — склянка Дрекслера; *E* — специальные стеклянные соединители.



Рис. 14 (см. ч. 1, стр. 216).

Размер шерберов определяется их наружным диаметром. Наиболее часто применяют шербера размеров 6,35; 3,81 и 8,89 см, которые вмещают 35, 15 и 100 мл. Внутренняя поверхность шербера должна быть гладкой, плотной и устойчивой к действию свинца и шлака. Перед употреблением рекомендуется хорошо прогреть шербер.



Рис. 15 (см. ч. 1, стр. 217).

Форма капелей может быть различна; на рисунке изображены капели наиболее часто употребляемых типов. Обычно их делают из костяной золы, но материалом может служить и окись магния и цемент (последние значительно реже). Капели легко может сделать сам пробирер; способ их изготовления описан Бэгби [234], Смитом [235], а также Фултоном и Шервудом [14]. Количество расплавленного глета, поглощаемого капелью, должно быть равно весу самой капели. Состав материала, из которого сделана капель, ее форма, физические характеристики и т. д. влияют на эффективность процесса купелирования. Потери металла в процессе купелирования определены для серебра; имеются также предварительные данные для золота, однако данных о потерях платиновых металлов не опубликовано. Исключение составляет осмий, который почти полностью теряется во время купелирования, причем при сплавлении с серебром он улетучивается со взрывом.

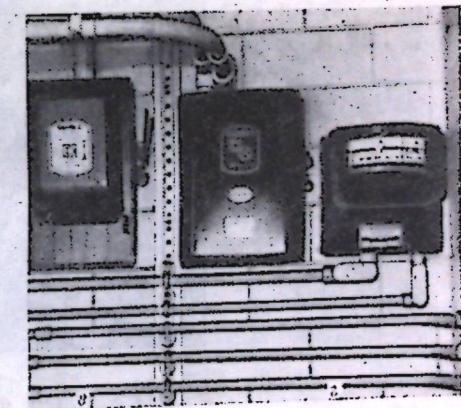
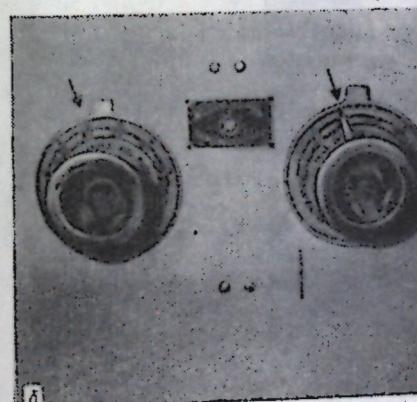
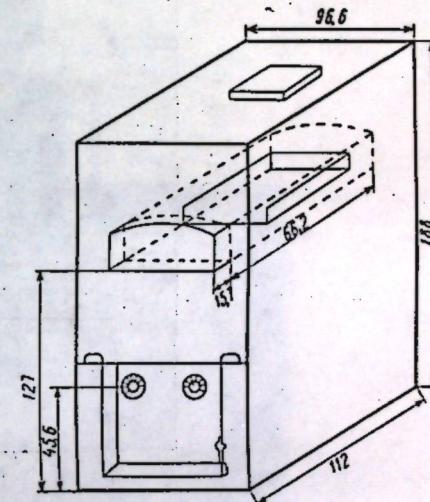
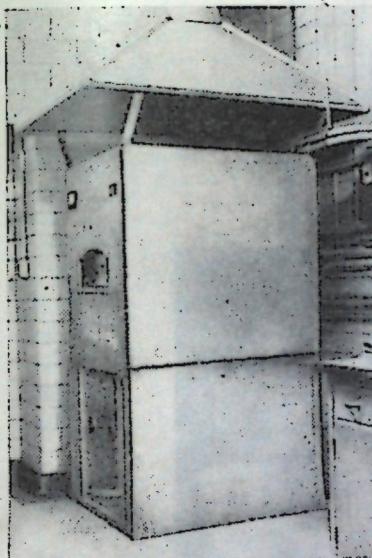


Рис. 16 (см. ч. 1, стр. 214).

Плавильная печь с колпаком мощностью 15 квт (20 л. с.). Объем печи позволяет работать сразу с 35 тиглями весом 15 г; 23 тиглями весом 20 г или 24 тиглями весом 30 г. Под печи сделан из материала Carboglas; ширина рабочего пространства около 35 см, глубина 56 см, высота 21,6 см; внутренняя поверхность сводчатая. Дверка имеет пожное управление; вентиляционное отверстие с ручным управлением; печь снабжена колпаком.

Максимальная рабочая температура 1280°.

а. Размеры печи даны в миллиметрах. б. Секционный однофазный трансформатором (напряжение 550 в, частота 25 или 60 гц); на верньере в нижней части распределительного щитка расположены четырехточечные выключатели. в. Квадратный магнитный пускатель щитка с блокирующей катушкой (напряжение 110 в). г. Пирометр (контролирующий класс 8502) с блокирующей катушкой (напряжение 110 в). г. Пирометр (контролирующий и регистрирующий милливольтметр), модель № 1001-819, интервал измерений от -18 до 1650°. Для замера температуры использовалась платиновая термопара.

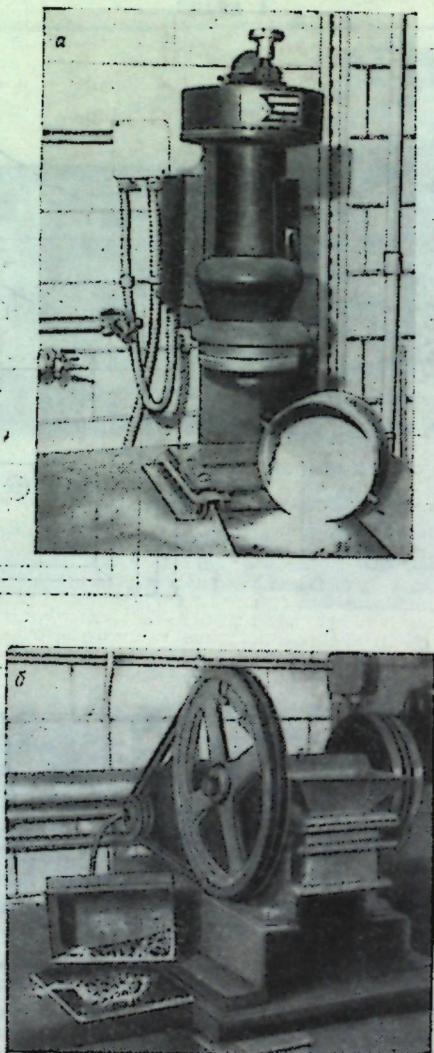


Рис. 17 (см. ч. 1, стр. 257).

а. Истиратель системы Denver-Davis лабораторного типа. Вертикальный, с закрытой камерой, литыми истирающими дисками из легированной стали, устройством для регулировки расстояния между дисками для измельчения от нескольких до 200 меш. Приводится в действие через V-образную ременную передачу (1800 об/мин, 0,5 л. с.) мотором однофазного тока (частота 60 гц), установленным в станину истирателя. Поддон для сбирания порошка установлен в нижней части истирателя. Производительность установки ~5,6 кг/час; ее можно легко разобрать и очистить, что важно при исследованиях. Размеры истирателя: длина (с мотором) 559 мм, ширина 229 мм, высота 660 мм. Вес с мотором 49,5 кг.
б. Лабораторная щековая дробилка типа Denver «Н» (57,1 × 88,9 мм) состоит из цельной стальной станины, двух боковых подшипников, чугунного эксцентрикового барабана с двумя коническими роликовыми подшипниками, чугунного подвижного щекового клина и щарнирного паза для серги, неподвижной щеки дробилки из марганцевистой стали и челюсти дробилки из этого же материала. Привод состоит из V-образной ременной передачи, маховика, стандартного предохранительного пускового устройства, мотора (1 л. с., 60 гц) и основания мотора. Мотор и дробилка смонтированы на цельном стальном основании. Производительность 22,5–67,5 кг/час, размер зерна 6,35 мм, вес дробилки 157,5 кг.

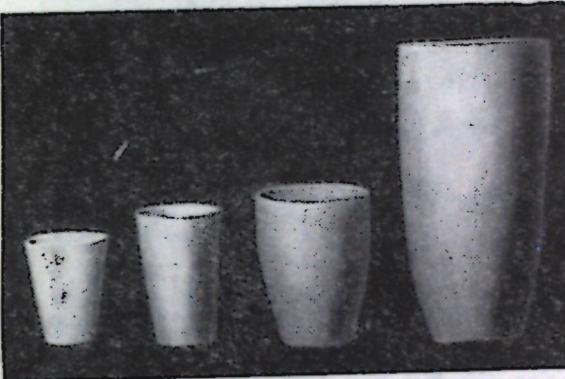


Рис. 18 (см. ч. 1, стр. 269).

Тигли для пробирной плавки различных размеров — емкостью 5, 10, 15, 20, 30, 35 и 40 г, изготавливают из смеси сырой и обожженной глины, а иногда из песка и глины. Обычно используют тигли емкостью 20 и 30 г. Размер указывает количество руды, которое можно применять для анализа; например, тигель на 30 г вмещает 30 г руды вместе с компонентами флюса. Желательно, чтобы тигли для плавки обладали следующими свойствами [23]:

- 1) выдерживали высокую температуру, не размягчаясь;
- 2) не разрушались при работе и при погружении в воду;
- 3) не растрескивались при резком изменении температуры;
- 4) не вступали в химическую реакцию с расплавом;
- 5) были непроницаемы по отношению к веществам, находящимся в тигле, и к продуктам их окисления.

Как и следовало ожидать исходя из их состава, тигли для пробирных плавок легко разрушаются основными флюсами или шихтой; сильно разъеденные тигли применять не следует. Практически целесообразно покрыть под печи тонким слоем костяной золы, чтобы брызги шлака не попадали на обмотку. Капели, шереры и чашки для обжига должны быть нагреты до красного каления перед использованием их для анализа.

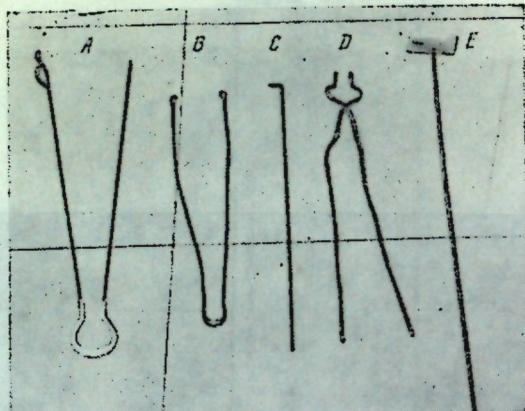


Рис. 19а (см. ч 1, стр. 270).

Для безопасной и удобной работы с тиглями, капелями и шерберами требуется рабочие инструменты, которые можно приобрести или изготовить самим из полоски стали.
A — щицы для работы с тиглями длиной 76,2 см с изогнутыми концами; **B** — щицы для капелей (длина ~ 60,96 см) с изогнутыми концами, которые плотно охватывают стеки капелей; **C** — железный прут с изогнутым под прямым углом концом для перемешивания сульфидных руд в процессе окисления для удаления серы; **D** — щицы для тиглей и шерберов; **E** — скребок для удаления костяной золы, применяемой с целью предохранения обмотки муфельной печи *Glober*.



Рис. 19б (см. ч. 1, стр. 270).

Расплавленную шихту выливают в изложницы различных типов, которые изготавливают из чугуна, а внутреннюю поверхность обрабатывают машинным способом. Углубления, обычно конической формы, расчиганы на 1 или 0,5 пробирной тонны расплавленной массы. При плавках с селитрой, когда соотношение флюса и руды порядка 10 : 1, необходимы углубления емкостью более 1 пробирной тонны. Разделять расплавленное содержимое тигля обычно нецелесообразно. Перед разливом следует убедиться, что изложница сухая.

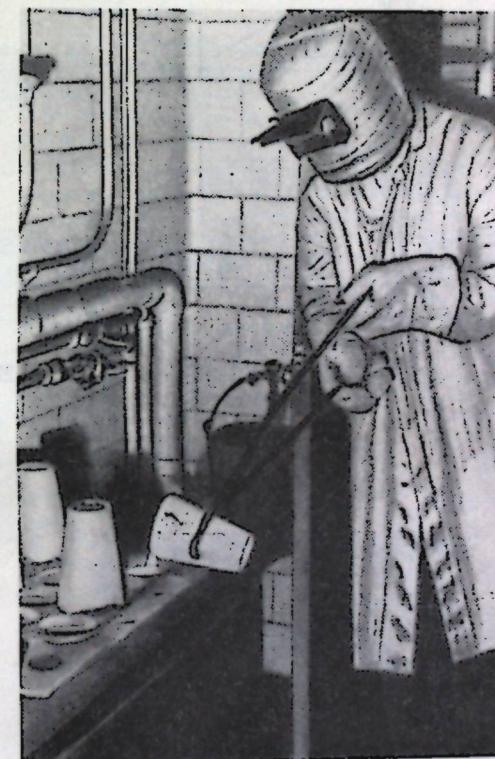


Рис. 20 (см. ч. I, стр. 270).

При высокотемпературных плавках, особенно при плавках в газовоздушной печи, рекомендуется работать в защитной одежде. Снаряжение, изображенное на рисунке, гарантирует безопасность и некоторые удобства во время работы при температурах выше 1400°. Асbestosые халаты можно изготовить различных размеров. Перчатки (35 см) из шерстяного фетра покрывают снаружи асбестом; asbestosовые рукавицы менее удобны, особенно при работе со щипцами и т. д. Головной убор — сварной шлем с козырьком и синими защитными очками; шлем покрыт асбестом, пропитанным глиноzemом. При работе с печью типа Globet защитная одежда не нужна, за исключением перчаток.

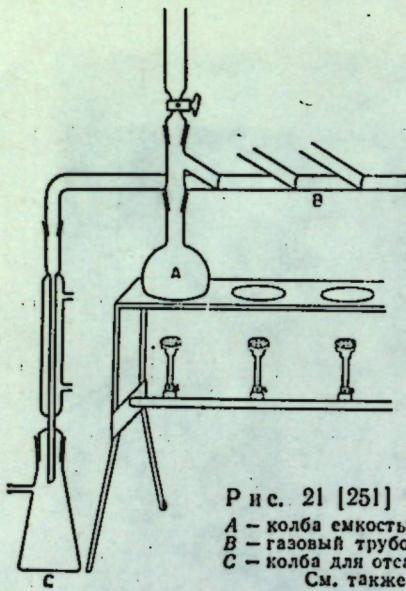


Рис. 21 [251] (см. ч. 1, стр. 277).
A — колба ёмкостью 500 мл;
B — газовый трубопровод;
C — колба для отсасывания.
См. также методику 59.

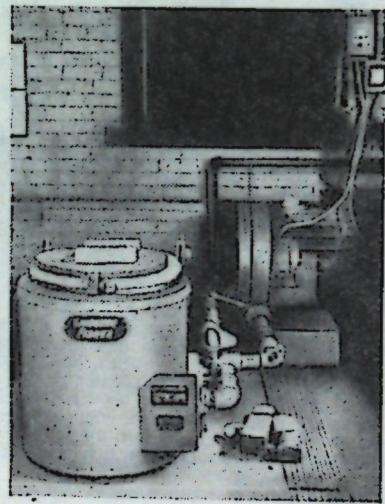


Рис. 22 (см. ч. 1, стр. 281).

На рисунке изображена газовоздушная печь марки Lindberg — Fischer, тип SF 30-40. Форсунки находятся внутри печи; топливом служит природный или производственный газ, бутан или пропан. Цилиндрическая камера сгорания сделана из предварительно обожженного карбида кремния; чтобы уменьшить потери тепла между этой камерой и корпусом печи, помещают два разных слоя изоляции. Высота печи 64,37 см, диаметр 68,12 см, диаметр отверстия муфеля 55 см. Общий размер муфеля с откинутой крышкой 128,5 см. Автор применял в качестве горючего природный газ с теплосодержанием 8900 ккал/м³ при давлении 25 см вод. ст. Расход горючего 19 828 л/час.

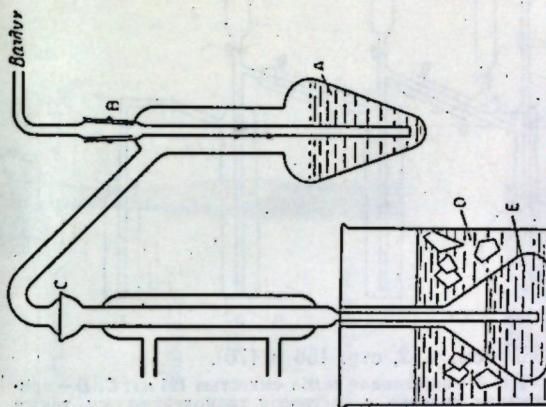


Рис. 24 [598] (см. ч. 2, стр. 165).
A — раствор висмутата натрия в 6 н. серной кислоте; B — шлиф 14/35; C — заполнено 9 н. раствором едкого натра; D — под со льдом; E — пробка.
См. также методику 149.

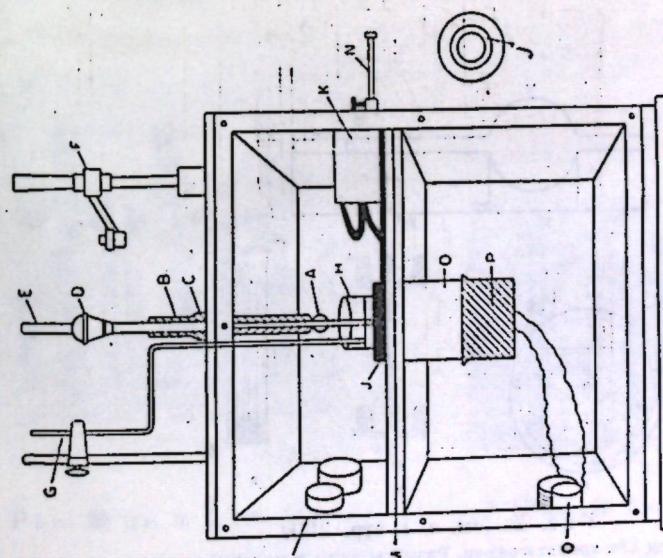


Рис. 23 [504] (см. ч. 2, стр. 106).
A — лампа; B — полый стержень; C — передвижной горизонтальный клапан; D — мешалка со шлангом; E — стеклянная мешалка; F — перенача; G — микроборетка; H — стеклянный реакционный сосуд; I — отверстие в стеклянном сосуде; K — термостат; L — ламповый реостат; M — подставка; N — металлическая задвижка со стержнем; O — внешняя рамка стекофильтера; P — кювета фотоэлектроколориметра; Q — гальванометр потенциометра.
См. также методику 124.

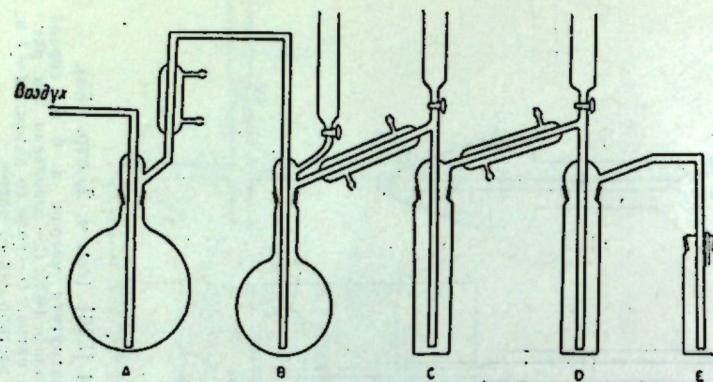


Рис. 25 [587] (см. ч. 2, стр. 156 и 176).

A — перегонная колба емкостью 500 мл; *B* — перегонная колба емкостью 125 мл; *C, D* — приемники емкостью 40 мл; *E* — промывная склянка с раствором тиомочевины (см. также прибор на рис. 9).

Прибор можно использовать вместо прибора, изображенного на рис. 9. После растворения осмия в перегонную колбу можно добавить кислоту при помощи колбы из прибора, показанного на рис. 9. Стил и По применяли этот перегонный аппарат при определении осмия по методике 151 и рутения по методике 142. Вероятно (хотя авторы об этом не пишут), рутений и осмий определяют в растворах, находящихся в приемниках *C* и *D*. Ранее в работе [587] указывалось, что этот прибор можно использовать для разделения осмия и рутения, нагревая дистиллят (в колбе *B*) для селективной отгонки осмия. Сведения о составе растворов-поглотителей не приведены.

См. также методику 151.

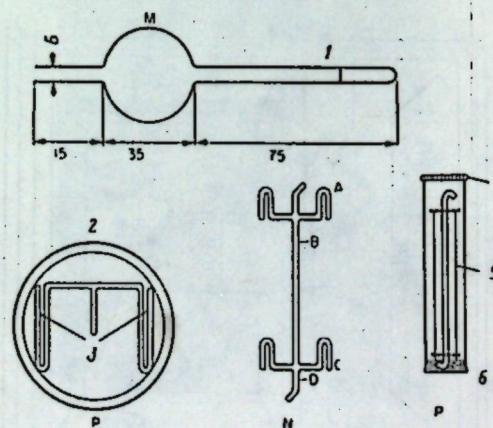


Рис. 26 (см. ч. 1, стр. 144).

Прибор для хроматографии. Размеры даны в миллиметрах.
M — изогнутая ручка для вынимания подставки из банки; *B* — стеклянная палочка диаметром 2 мм; *C* — прорези для бумажных полос; *D* — нижняя часть трубки, опирающаяся на лицо банки; *M* — сосуд для растворения; *N* — индивидуальный держатель; *P* — высокая банка.

1 — отметка, соответствующая 1 мл; *2* — камера; *3* — прорези для полос; *4* — резиновая прокладка; *5* — бумажная полоска; *6* — растворитель.

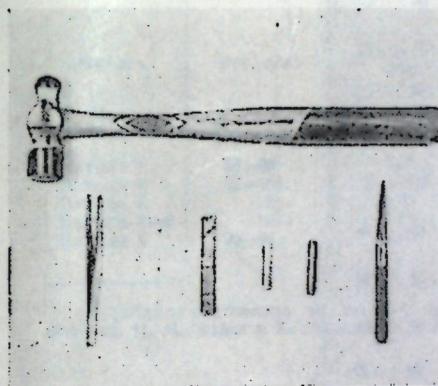


Рис. 27 (см. ч. 2, стр. 293).

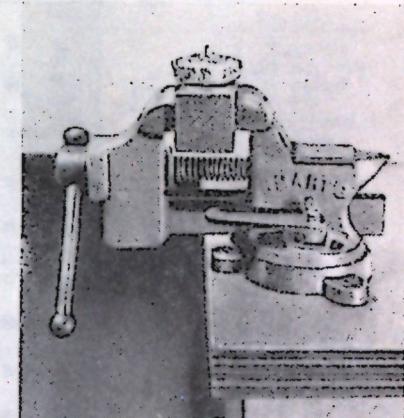


Рис. 28 (см. ч. 2, стр. 293).

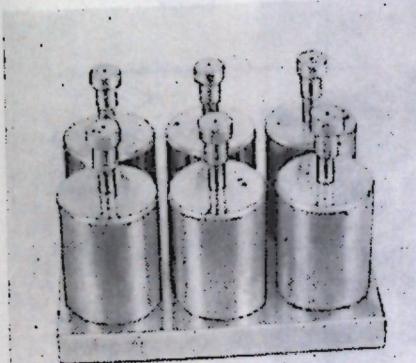


Рис. 29 (см. ч. 2, стр. 302).

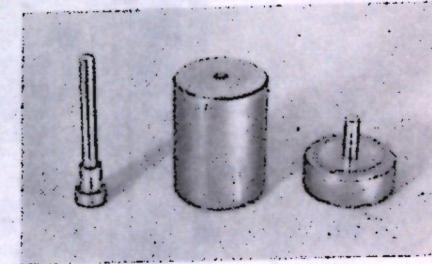


Рис. 30 (см. ч. 2, стр. 302).

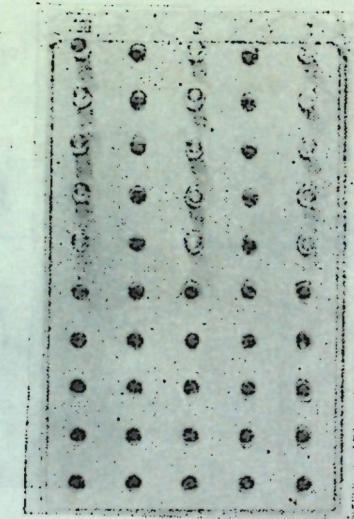


Рис. 31 (см. ч. 2, стр. 307).

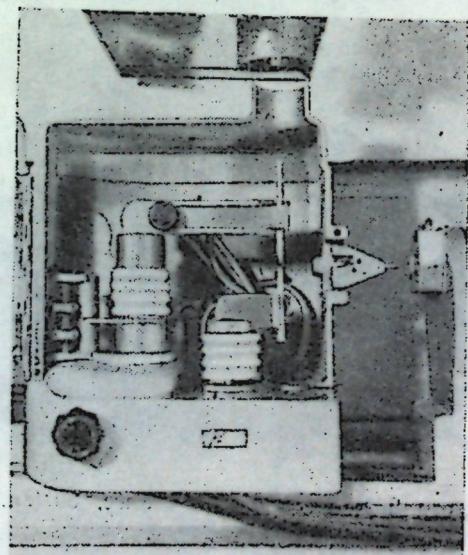


Рис. 32 (см. ч. 2, стр. 307).

ПРИЛОЖЕНИЕ I

Свойства некоторых сортов хроматографических бумаг^a

Бумага	Вес, г/м ²	Толщина, мм	Впитывающая способность (путь 30 м), мин	Емкость по сахарам, мг	Скорость продвижения в системе бутанол — уксусная кислота — вода, час
Ватман 1	85—90	0,16	140—220	10—15	16
Ватман 2	95—100	0,18	200—300	10—15	17
Ватман 3	185	0,36	150—250	20—25	11
Ватман 3М	180	0,31	140—180	20—25	11
Ватман 4	90—95	0,19	70—100	10—15	9

^a Таблица составлена по данным, приведенным в книге «Хроматография на бумаге» под ред. И. М. Хайса и К. Мацека, ИЛ, М., 1962.

ПРИЛОЖЕНИЕ II

Свойства некоторых зарубежных промышленных ионитов^a

Марка	Функциональные группы	Обменная емкость	
		мг-экв/г сухого ионита	мг-экв/мл ионита
Сильноосновные аниониты			
Амберлит IRA-400	$-N^+(CH_3)_3$	2,5—3,5	1,1—1,3
Дауэкс-1	То же	2,5—3,6	1,1
Дауэкс-2	$+N-(CH_3)_2$	5,0	1,2
Пермутит ES	C_2H_5OH		
Амберлит IRA-410	То же	3—3,9	1,25
Слабоосновные аниониты			
Амберлит IR-4B		9,2—10,0	2,5
Сульфокислотные катиониты конденсационного типа			
Амберлит IR-100		1,75	0,65
Пермутит RS		4,8	1,9
Дауэкс 50		4,9	2,4
Цекарб-225			
Слабоакислотные катиониты			
Амберлит IRC-50		10,0	3,5—4,2

^a Таблица составлена по данным, приведенным в книгах Салададзе К. М., Пашков А. Б., Тигова В. С., Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960; Самуэльсон О., Ионообменные разделения в аналитической химии, изд-во «Химия», М., 1966; Тремильон Б., Разделение на ионообменных смолах, изд-во «Мир», М., 1967.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tarugi N., Gazz., 33 [ii], 171—186 (1903).
2. Matignon C., Compt. rend., 137, 1051—1052 (1903).
3. Berthelot M., Compt. rend., 138, 1297—1299 (1904).
4. Salkowski E., Chem. Ztg., 40, 448 (1916).
5. Scheurer-Kestner A., Compt. rend., 86, 1082—1083 (1878).
6. Scheurer-Kestner A., Compt. rend., 91, 59—62 (1880).
7. Scheurer-Kestner A., Compt. rend., 81, 892—897 (1875).
8. Conroy J. T., J. Soc. Chem. Ind., 22, 465—468 (1903).
9. McKay Le R. W., Eighth Inter. Cong. App. Chem., 1, 351—359 (1912); J. Chem. Soc., 104(II), 713 (1913).
10. Delépine M., Compt. rend., 141, 1013—1015 (1905).
11. Delépine M., Compt. rend., 142, 631—633 (1906).
12. Delépine M., Compt. rend., 150, 104—106 (1910).
13. Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. ГОНТИ, М., 1957.
14. Fulton C. H., Sharwood W. J., Manual of Fire Assaying. McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1929.
15. Hradecky K., Monatsh., 36, 289—297 (1915).
16. Hoke C. M., Moore R. J., Metal Ind., 14, 296 (1916).
17. Baxter G. P., Grover F. L., J. Amer. Chem. Soc., 36, 1089—1091 (1914).
18. Quennessen L., Compt. rend., 142, 1341—1343 (1906).
19. Leidié E., Quennessen L., Bull. soc. chim., 27, 179—183 (1902) [iii].
20. Watanabe K., Nippon Kagaku Zasshi, 78, 983—986 (1957).
21. Thiers R., Graydon W., Beamish F. E., Analyt. Chem., 20, 831—837 (1948).
22. Lux H., Renauer E., Betz E., Z. anorg. Chem., 310, 305—319 (1961).
23. Scheer J. J., van Arkel A. E., Heyding R. D., Can. J. Chem., 33, 683—686 (1955).
24. Randall J. J., Ward R., J. Amer. Chem. Soc., 81, 2629—2631 (1959).
25. Zachariasen H., Beamish F. E., Talanta, 4, 44—50 (1960).
26. Dudley W. L., Amer. Chem. J., 28, 59—66 (1902).
27. Rafter T. A., Analyst, 75, 485—492 (1950).
28. Seelve F. T., Rafter T. A., Nature, 165, 317 (1950).
29. Rieke R., Endell K., Chem. Zentr., (1911)[i]: 7.
30. Low A. H., Weinig A. J., Schoder W. P., Technical Methods of Ore Analysis, 11th Ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1939.
31. Frost H. J., Chem. Ztg., 65, 14—15 (1941).
32. Desgraz A., герм. пат. 273046, 1913.
33. Streit B., герм. пат. 293104, 1914.
34. Hill M. A., Beamish F. E., Analyt. Chem., 22, 590—594 (1950).
35. Pollard W. B., Bull. Inst. Mining Met., № 497, 9—17 (1948).
36. Wöbling H., Ber., 67, 773—776 (1934).
37. Tananaeff N. A., Michalschischin G. J., Z. analyt. Chem., 94, 188—192, 1933.
38. Feigl F., Qualitative Analysis by Spot Tests, 2nd English Ed., Elsevier-Nordeman, New York, 1939, p. 16.
39. Claus C., Ann., 59, 234—260 (1846).
40. Howe J. L., Howe J. L., Jr., Ogburn S. C., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 46, 335—342 (1924).
41. Joly A., Compt. rend., 114, 291 (1892).
42. Gutbier A., Trenkner C., Z. anorg. Chem., 45, 166—184 (1905).
43. Krauss F., Küenthal H., Z. anorg. Chem., 137, 32—38 (1924).
44. Wöhler L., Balz P., Z. anorg. Chem., 139, 411—418 (1924).
45. Remy H., Wagner T., Z. anorg. Chem., 168, 1—14 (1928).
46. Morgan G. T., Burstable F. H., J. Chem. Soc., 1936, 41—45.
47. Remy H., Z. anorg. Chem., 137, 365—388 (1924).
48. Hill M. A., Beamish F. E., J. Amer. Chem. Soc., 72, 4855—4856 (1950).
49. Колбин Н. И., Рябов А. Н., Вестн. ЛГУ, Сер. физ. и хим., № 4, 121—127 (1959).
50. Шукарев С. А., Колбин Н. И., Рябов А. Н., ЖХХ, 4, 1692 (1959).
51. Westland A. D., Beamish F. E., Analyt. Chem., 30, 414—418 (1958).
52. Westland A. D., Beamish F. E., Amer. Mineralogist, 43, 503—516 (1958).
53. Westland A. D., Beamish F. E., Mikrochimica Acta, 5, 625—639 (1957).
54. Плакин И. Н., Шабарин С. К., Изв. АН СССР, Отд. техн. наук, 1944, 4—5, 305.
55. Schutzenberger P., Ann. chim. phys., 4, 21 (1870).
56. Pigeon L., Compt. rend., 108, 1009—1011 (1889).
57. Nogareda C., Anales real soc. españ. fis. quim. (Madrid), 32, 286—344 (1934).
58. Troost L., Hautefeuille P., Compt. rend., 84, 946—949 (1877).
59. Meyer V., Meyer C., Ber., 12, 1426—1431 (1879).
60. Seelheim F., Ber., 12, 2066—2068 (1879); Amer. J. Sci., 3, 19 (1880).
61. Wöhler L., Streicher S., Ber., 46, 1591—1597 (1913).
62. Fraser J. G., Beamish F. E., Unpublished work.
63. Conrad A. L., Evans J. K., Analyt. Chem., 32, 46—49 (1960).
64. Wickers E., Schlecht W. G., Gordon C. L., J. Res. NBS, 33, 364, 459, 461 (1944).
65. Aoyama S., Watanabe K., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 76, 597—602 (1955).
66. Beamish F. E., Unpublished work.
67. Doeringel F., Z. anorg. Chem., 54, 333—336 (1907).
68. Honda K., Ishigaki T., Sci. Rep. Tokoku Univ., 14, 219 (1925).
69. Подколаев Н., ЖРФХО, 40, 249 (1908).
70. Faye G. H., Inman W. R., Talanta, 3, 277—281 (1960).
71. Фалеев П. В., Заводская лаб., 14, 1422 (1948).
72. Powell A. R., Platinum Metal Review, 2(iii), 95 (1958).
73. Beamish F. E., Warren E. W., Can. Mining J., 1—25 (Aug., Sept., Oct., 1942).
74. Burgess S. K., J. Franklin Inst., 182, 19—35 (1916).
75. Burgess S. K., J. Wash. Acad. Sci., 6, 365 (1916).
76. Raub E., Plate W., Z. Metallkunde, 48, 529 (1957).
77. Burgess G. K., Sale P. D., Bull. Bur. Stds., 12, 289—316 (1915).
78. Wöhler L., Frey W., Z. Electrochem., 15, 129—142 (1909).

79. Grandadam P., Ann. Chim., 4 (II ser.), 84—105 (1935).
 80. Wöhler L., Martin F., Ber., 42, 3326—3333 (1909).
 81. Schäfer H., Heitland H.-J., Z. anorg. Chem., 304, 249—265 (1960).
 82. Schäfer H., Tebben A., Z. anorg. Chem., 304, 317—321 (1960).
 83. Реми Г., Курс неорганической химии, изд-во «Мир», М., 1966.
 84. Grube G., Z. Electrochem., 16, 621—632 (1910).
 85. Wöhler L., Z. anorg. Chem., 40, 423—464 (1904).
 86. Lacroix R., Rev. Mét., 53, 809—818 (1956).
 87. Gutbier A., Hüttlinger A., Maisch O., Z. anorg. Chem., 95, 225—246 (1916).
 88. Campbell P. F., Ortner M. I. A., Anderson C. J., Analyst. Chem., 33, 58 (1961).
 89. Schäfer H., Gerhardt W., Tebben A., Angew. Chem., 73, 27 (1961).
 90. Gilchrist R., Bur. Stds J. Research, 3, 993—1004 (1929).
 91. Foreman E. E., U. K. At. Energy Authority, Ind. Group Hdq. (Declassified reprint) R. I DB(W) TN-106, 1959, p. 3.
 92. Krauss F., Wilken D., Z. anorg. Chem., 145, 151—167 (1925).
 93. Ogawa E., Bull. Chem. Soc. Japan, 6, 302—317 (1931).
 94. Grimley R. T., Burns R. P., Inghram M. G., J. Chem. Phys., 33, 308—309 (1960).
 95. Duval C. L., Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1953.
 96. Rogers W. J., Beamish F. E., Russell D. S., Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 12, 561—563 (1940).
 97. De Ford D. D., Chemistry of Ruthenium, Oak Ridge U. S. At. Energy Commission, Document NP-1104 (Dec. 1949).
 98. Currah J. E., Fischel A., McBryde W. A. E., Beamish F. E., Analyst. Chem., 24, 1980—1982 (1952).
 99. Jacobs W. D., Yoe J. H., Talanta, 2, 270—274 (1959).
 100. Gilchrist R., Bur. Stds J. Research, 6, 421—448 (1931).
 101. Sandell E. B., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 16, 342—343 (1944).
 102. Allan W. J., Beamish F. E., Analyst. Chem., 24, 1608 (1952).
 103. Geilmann W., Neeb R., Z. analyt. Chem., 150, 411—420 (1957).
 104. Neeb R., Z. analyt. Chem., 154, 23—26 (1957).
 105. Westland A. D., Beamish F. E., Analyst. Chem., 26, 739—741 (1954).
 106. Banks C. V., O'Laughlin J. W., Analyst. Chem., 29, 1412—1417 (1957).
 107. Plummer M. E. V., Beamish F. E., Analyst. Chem., 31, 1141—1143 (1959).
 108. Сендел Е. Б., Колориметрические методы определения следов металлов, изд-во «Мир», М., 1964.
 109. Kavanagh J. M., Beamish F. E., Analyst. Chem., 32, 490—491 (1960).
 110. Sen Gupta J. G., Amer. Mineralogist, 48, 379—389 (1963).
 111. Николаев А. В., Синицын Н. М., ЖХХ, 4, 1935 (1959).
 112. Sauerbrunn R. D., Sandell E. B., Analyst. Chim. Acta, 9, 86—90 (1953).
 113. Geilmann W., Neeb R., Z. analyt. Chem., 156, 420—426 (1957).
 114. Forsythe J. H. W., Magee R. J., Wilson C. L., Talanta, 3, 324—329 (1960).
 115. Beamish F. E., Russell J. J., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 8, 141—144 (1936).
 116. Ubaldini I., Proc. XIIth Inter. Congr. Pure Appl. Chem. (London), 1, 293—295 (1947).

117. Gibbs W., Chem. News, 7, 61, 73, 97 (1863).
 118. Пшеницын Н. К., Федоров И. А., Симановский П. В., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 22 (1948).
 119. Gilchrist R., Bur. Stds J. Research, 9, 547—556 (1932).
 120. Мухачев В. М., Заводская лаб., 12, 927 (1946).
 121. Aoymata S., Watanaabe K., J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 75, 20—23 (1954); 76, 597—602 (1955).
 122. Tertipis G. G., Beamish F. E., Analyst. Chem., 32, 486—489 (1960).
 123. Jackson E., Analyst, 84, 106—110 (1959).
 124. Westland A. D., Beamish F. E., Mikrochimica Acta, 10, 1474—1480 (1956).
 125. Пшеницын Н. К., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 16—21 (1948).
 126. Cluett M. L., Berman S. S., McBryde W. A. E., Analyst, 80, 204—209 (1955).
 127. MacNevin W. M., McKay E. S., Analyst. Chem., 29, 1220—1223 (1957).
 128. Berman S. S., McBryde W. A. E., Can. J. Chem., 36, 835—852 (1958).
 129. Berg E. W., Senn W. L., Jr., Analyst. Chem., 27, 1255—1256 (1955).
 130. Tertipis G. G., Beamish F. E., Analyst. Chem., 34, 623—625 (1962).
 131. Neeb R., Z. analyt. Chem., 154, 17—22 (1957).
 132. Irving H. M., Quart. Rev., 5, 200—226 (1951); McBryde W. A. E., Analyst, 80, 503—508 (1955); Chemical Procedures Used at Berkeley UCRL-432 (77-3).
 133. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 60 (1948).
 134. Maynard J. L., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 8, 368—369 (1936).
 135. Пшеницын Н. К., Яковлева Е. А., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 43 (1948).
 136. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 64 (1948).
 137. Döbereiner F., Ann., 14, 251 (1835).
 138. Moser L., Hackhofer H., Monatsch., 59, 44—60 (1932).
 139. Gilchrist R., J. Res. NBS, 30, 98 (1943).
 140. Gilchrist R., Wickers E., J. Amer. Chem. Soc., 57, 2565—2573 (1935).
 141. Ryan D. E., Analyst, 76, 310—313 (1951).
 142. Beamish F. E., Scott M., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 9, 460—463 (1937).
 143. Holzer H., Zaussinger E., Z. analyt. Chem., 111, 321—337 (1937).
 144. Gilchrist R., J. Res. NBS, 20, 745—771 (1938).
 145. Lloyd I. K. W., Morris D. F. C., Talanta, 7, 117—120 (1960).
 146. Mylius F., Z. anorg. Chem., 70, 203—231 (1911).
 147. Mylius F., Hüttner C., Ber., 44, 1315—1327 (1911).
 148. Lenher V., J. Amer. Chem. Soc., 35, 546—552 (1913).
 149. Lenher V., Kao C. H., J. Phys. Chem., 30, 126—129 (1926).
 150. Ducret L., Maurel H., Analyst. Chim. Acta, 21, 74—79 (1959).
 151. McBryde W. A. E., Yoe J. H., Analyst. Chem., 20, 1094—1099 (1948).
 152. Yoe J. H., Overholser L. G., J. Amer. Chem. Soc., 61, 2058—2063 (1939).
 153. Wada I., Ishii R., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 34, 737—818 (1938).
 154. Yosida Y., J. Chem. Soc. Japan, 61, 1239—1242 (1940).
 155. Abrahamczik E., Mikrochemie, 25, 228—241 (1938).
 156. Young R. S., Analyst, 76, 49—52 (1951).

157. Ayres G. H., Tuffly B. L., *Analyt. Chem.*, 24, 949—952 (1952).
 158. Fraser J. G., Beamish F. E., McBryde W. A. E., *Analyt. Chem.*, 26, 495—498 (1954).
 159. Пешкова В. М., Шленская В. И., Ращевская А. И., *Вестн. МГУ, Сер. физ.-мат. и естеств. наук*, № 3, 83—90 (1954).
 160. Pantani F., Piccardi G., *Analyt. Chim. Acta*, 22, 231—236 (1960).
 161. Pollard W. B., *Analyst*, 67, 184—186 (1942).
 162. Rosina Alvarez E., *Anales direc. gen. ofic. quim. nacl. Buenos Aires*, 2, 88—90 (1949).
 163. Yoe J. H., Kirkland J. J., *Analyt. Chem.*, 26, 1335—1340 (1954).
 164. Банковский Ю., Иевиньш А., *ЖАХ*, 13, 507 (1958).
 165. Пржевальский Е. С., Шленская В. И., Матерних Л. Ф., *Вестн. МГУ, Сер. физ.-мат. и естеств. наук*, № 4, 71 (1954).
 166. Struszyński M., Chwastowska J., *Chem. Analyt.*, 3, 949—954 (1958).
 167. Forsythe J. H. W., Magee R. J., Wilson C. L., *Talanta*, 3, 330—334 (1960).
 168. Jasim F., Magee R. J., Wilson C. L., *Rec. trav. chim.*, 79, 541—550 (1960).
 169. Brusow S., *Z. chem. Ind. Kolloide*, 5, 137—138 (1910).
 170. Koch H., *Kolloid Z.*, 22, 1—22 (1918).
 171. Кропачев С. К., *Золотопромышленность*, 8, 46 (1935).
 172. Фридман И. Д., *Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии*, Центр. ин-т информации цветной металлургии, М., 1957, стр. 88.
 173. Beamish F. E., Unpublished work.
 174. Stevenson P. C., Franke A. A., Borg R., Nervik W., *J. Amer. Chem. Soc.*, 75, 4876 (1953).
 175. Blasius E., Wachtel U., *Z. analyt. Chem.*, 142, 351—356 (1954).
 176. MacNevin W. M., Crummett W. B., *Analyt. Chem.*, 25, 1628—1630 (1953).
 177. MacNevin W. M., Crummett W. B., *Analyt. Chim. Acta*, 10, 323—327 (1954).
 178. Dubrisay R., *Compt. rend.*, 225, 300—302 (1947).
 179. Bauer E., Nagel O., англ. пат. 16898 (1913).
 180. Venturello G., Saini G., *Ann. chim. applicata*, 39, 375—380 (1949).
 181. Schwab G. M., Ghosh A. N., *Z. anorg. Chem.*, 258, 323—331 (1949).
 182. Ashizawa T., *Repts. Balneol. Lab. Okayama Univ.*, 6, 20—24 (1952).
 183. Lederer M., *Nature*, 162, 776—777 (1948).
 184. Anderson J. R. A., Lederer M., *Analyt. Chim. Acta*, 6, 472—475 (1952).
 185. Lederer M., *J. Chromatog.*, 1, 279—284 (1958).
 186. Majumdar A. K., Chakrabarty M.-M., *Naturwiss.*, 44, 9 (1957).
 187. MacNevin W. M., Dunton M. L., *Analyt. Chem.*, 29, 1806—1809 (1957).
 188. Burstall F. H., Davies G. R., Linstead R. P., Wells R. A., *J. Chem. Soc.*, 1950, 516—528.
 189. Fournier R., *Rev. Met.*, 52, 596—602 (1955).
 190. Kember N. F., Wells R. A., *Analyst*, 80, 735—751 (1955).
 191. Rees-Evans D. B., Ryan W., Wells R. A., *Analyst*, 83, 356—361 (1958).
 192. Gilchrist R., *Bur. Stds J. Research*, 12, 291—303 (1934).
 193. Pearce D. W., Russell R. G., in *Inorganic Synthesis*, Vol. II, Ed. W. C. Fernelius, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1946, p. 20.
 194. Seath J., Beamish F. E., *Ind. Eng. Chem., Analys. Ed.*, 10, 639—641 (1938).

195. James G. S., *S. African Ind. Chem.*, 15, 62—68 (1961).
 196. Barefoot R. R., Beamish F. E., *Analyt. Chim. Acta*, 9, 49—58 (1953).
 197. Barefoot R. R., McDonnell W. J., Beamish F. E., *Analyt. Chem.*, 23, 514—516 (1951).
 198. Gilchrist R., *Sci. Paper Bur. Stds*, 19, № 483, 325—345 (1924).
 199. Coufalik F., Svach M., *Z. analyt. Chem.*, 173, 113—115 (1960).
 200. Kraus K. A., Nelson F., Smith G. W., *J. Phys. Chem.*, 58, 11—17 (1954).
 201. Blasius E., Rexin D., *Z. analyt. Chem.*, 179, 105—116 (1961).
 202. Пшеницы Н. К., Гладышевская К. А., Ряхова Л. М., *ЖХХ*, 2, 1957 (1957).
 203. Анисимов С. М., Щулаков П. Г., Алянчикова В. Н., Клыпенков В. М., Гурик П. А., сб. «Анализ благородных металлов», Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 88.
 204. Brooks R. R., Ahrens L. H., *Spectrochim. Acta*, 16, 783—788 (1960).
 205. Kimura K., Ikeda N., Yoshihara K., *Bull. Electrotech. Lab. (Tokyo)*, 19, 913—917 (1955).
 206. Susic M. V., *Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrich» (Belgrade)*, 7, 39—41 (1957).
 207. Coburn H. G., Beamish F. E., Lewis C. L., *Analyt. Chem.*, 28, 1297—1300 (1956).
 208. Marks A. G., Beamish F. E., *Analyt. Chem.*, 30, 1464—1466 (1958).
 209. Zachariasen H., Beamish F. E., *Analyt. Chem.*, 34, 964—966 (1962).
 210. Burstall F. H., Wells R. A., *Analyst*, 76, 396 (1951).
 211. Blasius D., Fischer M., *Z. analyt. Chem.*, 177, 412—420 (1960).
 212. Payne S. T., *Analyst*, 85, 698—714 (1960).
 213. Sainte-Claire Deville H., Debray H., *Chem. News*, 1, 15 (1860).
 214. Perry N. W., *Chem. News*, 39, 89 (1879).
 215. Sainte-Claire Deville H., Debray H., Morin H., *Technologiste*, 36, 194 (1874).
 216. Wilm T., *Ber.*, 18, 2536—2551 (1885).
 217. Duparc L., *Helv. Chim. Acta*, 2, 324—337 (1919).
 218. Hampton W. H., *Eng. Mining J.*, 117, 411 (1924).
 219. Davis C. W., *U. S. Bur. Mines Rep. Invest.* № 2721, 1926.
 220. Lathe F. E., *Can. J. Research*, 18B, 333—344 (1940).
 221. Wilm T., *Ber.*, 14, 629—637 (1881).
 222. Селиверстов Н. С., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 80 (1948).
 223. Карпов Б. Г., Федорова А. Н., Изв. Ин-та платины АН СССР, 9, 106 (1932).
 224. Жемчужный С. Ф., Звягинцев О. Е., Карпов Б. Г., Лебединский В. В., Подкопаев Н. И., Курнаков Н. С., Григорьев А. Т., Изв. Ин-та платины АН СССР, 4, 339 (1926) (шесть статей).
 225. Lovely W. H. C., *Chem. Eng. Mining Rev.*, 33, 199 (1941).
 226. Griffith L., *Trans. Inst. Mining Met.*, 43, 153 (1940).
 227. Schwitter N., *Eng. Mining J.*, 97, 1249 (1914).
 228. Adams H. R., *J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa*, 29, 106—115 (1928).
 229. Hoffman I., Westland A. D., Lewis C. L., Beamish F. E., *Analyt. Chem.*, 28, 1174—1177 (1956).
 230. Плакин И. Н., Штамова С. М., Изв. Ин-та платины АН СССР, 11, 141 (1933).

231. Пшеницын Н. К., Лазарева М. В., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 49 (1948).
232. Rusden H., Henderson J., J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa, 28, 181 (1928); 29, 5 (1928).
233. Savelberg W., Fischer A., Metall. und Erz., 31, 451 (1934).
234. Bugbee E. E., A Textbook of Fire Assaying, 3rd Ed., John Wiley and Sons Inc., New York, 1940.
235. Smith E. A., The Sampling and Assay of the Precious Metals, 2nd Ed., Charles Griffin and Co. Ltd., London, 1947.
236. Deleted.
237. Bannister C. O., Patchin G., J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa, 14, 478 (1914).
238. Byers J. L., Amer. Inst. Mining Met., preprint 1932.
239. Langer C., Johnston C., in Platinum and Allied Deposits of Canada by J. J. O'Neill, H. C. Gunning, Can. Dept. Mines, Geol. Survey Rept., 2346, Ec. Geol. Ser. № 13, 1934, p. 67.
240. Stanley D. H., J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa, 14, 482 (1914).
241. Allan W. J., Beamish F. E., Analyt. Chem., 24, 1569—1572 (1952).
242. Allan W. J., Beamish F. E., Analyt. Chem., 22, 451—454 (1950).
243. Barefoot R. R., Beamish F. E., Analyt. Chem., 24, 840—844 (1952).
244. Davis C. W., U. S. Bureau of Mines, Tech. Paper, 1921, 270.
245. Плакин И. Н., Маренков Е. А., Изв. АН СССР, Отд. хим. наук, 1948, 209.
246. Fraser J. G., Beamish F. E., Analyt. Chem., 26, 1474—1477 (1954).
247. Hoffman I., Beamish F. E., Analyt. Chem., 28, 1188—1193 (1956).
248. Gray J., Toombs C., J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa, 13, 292 (1913).
249. Richards R. H., Ore Dressing, Vol. II, MrGraw-Hill Book Co. Inc., New York, 1906, p. 850.
250. Brunton T. L., Trans. Amer. Inst. Mining Eng., 25, 826 (1895).
251. Assarsson G. O., Peterson K., Asklund A. M., Z. analyt. Chem., 174, 194—197 (1960).
252. Plummer M. E. V., Lewis C. L., Beamish F. E., Analyt. Chem., 31, 254—258 (1959).
253. Seath J., Beamish F. E., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 12, 169—171 (1940).
254. Plummer M. E. V., Kavanagh J. M., Hole J. C., Beamish F. E., Met. Soc. of Aime, 221, 145—151 (1961).
255. Faye G. H., Inman W. R., Analyt. Chem., 33, 278—283 (1961).
256. Фридман И. Д., Попова Н. Н., Труды научно-иссл. горноразвед. ин-та (Нигризолото), 23, 105 (1957).
257. Фридман И. Д., Попова Н. Н., Труды научно-иссл. горноразвед. ин-та (Нигризолото), 26, 113 (1958).
258. Kushner J. B., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 11, 223 (1939).
259. Creed C. T., Clayton-Boxall C. F., J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa, 33, 190—192, 331, 398 (1932).
260. King J. T., Wolfe S. E., Can. Mining J., 59, 6—8 (1938).
261. Bettel W., Mining Eng. World, 36, 774; Chem. Abs., 6, 1414 (1912).
262. Wogrünz A., Z. analyt. Chem., 108, 266—267 (1937).
263. Roodhouse C. E., Mining Sci., 110, 760 (1915).
264. Kushner J. B., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 10, 641—642 (1938).
265. Crichton C., J. Chem. Met. Mining Soc. S. Africa, 12, 90 (1911—1912).
266. Fraser A., Chem. Eng. Mining Rev., 28, 312 (1936).
267. Маренков Е. А., Золотопромышленность, 11, 30 (1939).

268. Seath J., Beamish F. E., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 9, 373—374 (1937).
269. Shah B., Curr. Sci., 9, 73 (1940).
270. Rochat R. J., Plating, 36, 817 (1949).
271. Калиниченко И. И., Соколова П. А., сб. «Методы анализа черных и цветных металлов», Металлургиздат, Свердловск — М., 1953, стр. 105.
272. Wilson L. C., Metal. Ind., 14, 378—379 (1916).
273. Caldwell W. E., Smith L. E., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 10, 318—319 (1938).
274. Chiddy A., Eng. Mining J., 75, 473 (1903).
275. Lundquist R. V., Eng. Mining J., 141, 51—52 (1940).
276. Flagg J. F., Organic Reagents, Interscience Publishers Inc., New York, 1948.
277. Ayres G. H., Young F., Analyt. Chem., 22, 1277—1280 (1950).
278. Звягинцев О. Е., сб. «Исследования в области геологии, химии и металлургии», Изд-во АН СССР, М., 1955, стр. 216.
279. Butler F. E., U. S. At. Energy Comm., 1960, DP-494, 11 pp.
280. Moore R. L., J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 38—41 (1960).
281. Taimini I. K., Salaria G. B. S., Analyt. Chim. Acta, 11, 329—338 (1954).
282. Sant S. B., Chow A., Beamish F. E., Analyt. Chem., 33, 1257—1260 (1961).
283. Salaria G. B. S., Analyt. Chim. Acta, 20, 68—69 (1959).
284. Kennedy M. R., Fitzgerald J. U., U. S. At. Energy Comm., 1954, KAPI-1052, 6 pp.
285. Shannon D. W., U. S. At. Energy Comm., 1957, HW-48736, 16 pp.
286. Пшеницын Н. К., Федоров И. А., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 76 (1948).
287. Ogburn S. G., Jr., Miller L. F., J. Amer. Chem. Soc., 52, 42—48 (1930).
288. Hoffman I., Schweitzer J. E., Ryan D. E., Beamish F. E., Analyt. Chem., 25, 1091—1094 (1953).
289. Welcher F. J., Organic Analytical Reagents, D. van Nostrand Co., New York, 1948, p. 4, 289.
290. Wilson R. F., Baye L. J., Talanta, 1, 351—354 (1958); J. Amer. Chem. Soc., 80, 2652—2654 (1958).
291. Spacu P., Gheorghiu C., Z. analyt. Chem., 174, 340—345 (1960).
292. Musil A., Pietsch R., Z. analyt. Chem., 137, 321—324 (1952).
293. Leidié E., Quennessen L., Bull. soc. chim., 29, 805 (1903).
294. Paal C., Amberger C., Ber., 40, 1378—1391 (1907).
295. Beamish F. E., Russell J. J., Seath J., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 9, 174—176 (1937).
296. Currah J. E., McBryde W. A. E., Cruikshank A. J., Beamish F. E., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 18, 120—124 (1946).
297. Haines R. L., Ryan D. E., Can. J. Res., 27B, 72—75 (1949).
298. Пшеницын Н. К., Федоренко Н. В., ЖНХ, 2, 2375 (1957).
299. Dema I., Volcă V., Acad. rep. populare Romine, Studii cercetări chim., 8, 323—328 (1960).
300. Watanabe K., Nippon Kagaku Zasshi, 77, 547—550 (1956).
301. Wilson R. F., Womack C. M., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 80, 2065—2066 (1958).
302. Kienitz H., Rombock L., Z. analyt. Chem., 117, 241 (1939).
303. Duval C., Champ P., Fauconnier P., Analyt. Chim. Acta, 12, 138—141 (1955).

304. Scott W. W., Standard Methods of Chemical Analysis, Vol. I, D. Van Nostrand Co., New York, 1946, p. 746.
305. Moser L., Gruber H., Monatsh., 59, 61—72 (1932).
306. Mylius F., Mazzucchelli A., Z. anorg. Chem., 89, 1—38 (1914).
307. Wichers E., J. Amer. Chem. Soc., 46, 1818—1833 (1924).
308. Gutbier A., von Müller L., Ber., 42, 2205—2207 (1909).
309. Duval C., Champ P., Fauconnier P., Analyt. Chim. Acta, 20, 152—154 (1959).
310. Gagliardi E., Pietsch R., Monatsch., 83, 487—492 (1952).
311. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В., ЖХХ, 3, 996 (1958).
312. Schoeller W. R., Analyst, 51, 392—397 (1926).
313. Neeb R., Z. analyt. Chem., 177, 420—424 (1960).
314. Duparc L., Compt. rend. soc. phys. hist. nat. Genève, 29, 20 (1912).
315. Wunder M., Thüringer V., Ann. chim. analyt., 17, 201 (1912).
316. Wunder M., Thüringer V., Z. analyt. Chem., 52, 660—664 (1913).
317. Gutbier A., Fellner C., Z. analyt. Chem., 54, 205—208 (1915).
318. Davis C. W., U. S. Bur. Mines Rept., Invest. 1922, 2351.
319. Гольбрайх З. Е., ЖХХ, 14, 810 (1944).
320. Zschiegner H. E., Ind. Eng. Chem., 17, 294 (1925).
321. Holzer H., Z. analyt. Chem., 95, 392—400 (1933).
322. Пешкова В. М., Шленская В. И., Вестн. МГУ, 8, № 3, Сер. физ.-мат. и естеств. наук, № 2, 129 (1953).
323. Морачевский Ю. И., Церковницкая И. А., Голубцова З. Г., ЖХХ, 29, 1405 (1959).
324. Lott P. F., Vitek R. K., Cheng K. L., Analyt. Chim. Acta, 19, 323—327 (1958).
325. Sharpe A. G., Wakefield D. B., J. Chem. Soc., 1957, 3323.
326. Champ P., Fauconnier P., Duval C., Analyt. chim. Acta, 6, 250—258 (1952).
327. Tashiro M., J. Chem. Soc. Japan, 52, 232 (1931).
328. Ayres G. H., Berg E. W., Analyt. Chem., 25, 980—981 (1953).
329. Каплер L. J., Salesin E. D., Gordon L., Talanta, 7, 288—290 (1961).
330. Thomson S. O., Beamish F. E., Scott M., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 9, 420—422 (1937).
331. Пшеницын Н. К., Некрасова Г. А., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 30, 126 (1955).
332. Voter R. C., Banks C. V., Diehl H., Analyt. Chem., 20, 652—654 (1948).
333. Пшеницын Н. К., Ивонина О. М., ЖХХ, 2, 121 (1957).
334. Hanus J., Jilek A., Lukas J., Chem. News, 131, 401—402 (1925); 132, 1—4 (1926).
335. Hayes J. R., Chandlee G. C., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 14, 491—493 (1942); Univ. Microfilm, Ann Arbor, Mich., Pub. № 341, 47 pp.
336. Пшеницын Н. К., Некрасова Г. А., ЖАХ, 12, 203—205 (1957).
337. Pino-Pérez F., Burriel-Martí F., Conejero L. M., Anales real soc. españ. fís. quím. (Madrid), 55B, 331—334 (1959).
338. Reed S. A., Banks C. V., Proc. Iowa Acad. Sci., 55, 267—275 (1948).
339. Yamasaki K., Matsumoto C., Ito R., Nippon Kagaku Zasshi, 78, 126—129 (1957).
340. Dasgupta P. R., J. Indian Chem. Soc., 30, 761—764 (1953).
341. Tandon S. G., Bhattacharya S. C., Analyt. Chem., 32, 194—196 (1960).
342. Ryan D. E., Analyst, 77, 46—48 (1952); Can. J. Res., 27B, 938—942 (1949).

343. Ryan D. E., Fainer P., Can. J. Res., 27B, 67—71 (1949).
344. Schmidt W., Z. anorg. Chem., 80, 335—336 (1913).
345. Wunder M., Thüringer V., Z. analyt. Chem., 52, 737—739 (1913).
346. Mayr C., Z. analyt. Chem., 98, 402—408 (1934).
347. Mayr C., Prodinger W., Z. analyt. Chem., 117, 334 (1939).
348. Песнис А. С., Битов З. А., ЖАХ, 15, 200—202 (1960).
349. Wilson R. F., Wilson L. E., Baye L. J., J. Amer. Chem. Soc., 78, 2370—2371 (1956).
350. Wilson R. F., Wilson L. E., Analyt. Chem., 28, 93—96 (1956).
351. Йомакина Л. Н., Тарасевич Н. И., Вестн. МГУ, Сер. мат., мех., астрон., физ., хим., 12, 3, 217 (1957).
352. Wilson R. F., Baye L. J., Z. analyt. Chem., 166, 359—361 (1959).
353. Sogani N. C., Bhattacharya S. C., Analyt. Chem., 28, 81—83 (1956).
354. Ogburn S. C., Jr., Riesmeyer A. H., J. Amer. Chem. Soc., 50, 3018—3022 (1928).
355. Ryan D. E., Can. J. Chem., 34, 839 (1956).
356. Sa A. M., Rev. asoc. bioquím. argentina, 16, № 64, 11—16 (1949).
357. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Z. analyt. Chem., 161, 100—103, 104 (1958).
358. Majumdar A. K., Bag S. P., Z. analyt. Chem., 165, 247—250 (1959).
359. Majumdar A. K., Bag S. P., Z. analyt. Chem., 164, 394—398 (1958).
360. Ziegler M., Glemsen O., Z. analyt. Chem., 153, 352—354 (1956).
361. Burger K., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 26, 305—312 (1961).
362. Dave J. S., Talati A. M., J. Indian Chem. Soc., 36, 735—738 (1959).
363. Gupta H. K. L., Jain T. C., Sogani N. C., J. Indian Chem. Soc., 37, 531—534 (1960).
364. Пржевальский Е. С., Шленская В. И., Огаркова Н. Ф., Вестн. МГУ, 9, № 10, Сер. физ.-мат. и естеств. наук, № 7, 59—64 (1954).
365. Datta S. K., J. Indian Chem. Soc., 32, 785—790 (1955).
366. Schontal R., J. Chem. Soc., 1938, 1099; Mikrochemie, 24, 20—21 (1938).
367. de Hovre E., Ing. Chim., 35, 83—87 (1953).
368. Datta S. K., Z. analyt. Chem., 148, 259—273 (1955).
369. Voicu V., Dema I., Acad. rep. populare Romine, Studii cercetări chim., 8, 301—310 (1960).
370. Dema I., Voicu V., Acad. rep. populare Romîne, Studii cercetări chim., 8, 311—316 (1960).
371. Voicu V., Dema I., Acad. rep. populare Romîne, Studii cercetări chim., 8, 317—321 (1960).
372. Buscarons F., Münne L. M., Anales real soc. españ. fis. quím. (Madrid), 55B, 795—796 (1959).
373. Dave J. S., Talati A. M., J. Indian Chem. Soc., 36, 179—182 (1959).
374. Dave J. S., Talati A. M., J. Indian Chem. Soc., 36, 838—840 (1959).
375. Vorisek J., Vejdelek Z., Chem. Listy, 37, 50—53, 65—70, 91—95 (1943).
376. Watt G. W., Sowards D. M., McCarley R. E., Analyt. Chem., 28, 556 (1956).
377. Majumdar A. K., Chakrabarty M. M., Naturwiss., 44, 511 (1957); Z. analyt. Chem., 162, 96—100 (1958); Analyt. Chim. Acta, 20, 379—385 (1959).
378. Sen Sarma K. P., Sci. and Culture (Calcutta), 22, 635 (1957).
379. Dutt N. K., Sen Sarma K. P., Analyt. Chim. Acta, 23, 531—533 (1960).
380. Komatsu S., Kida T., Hiroaki Z., Nippon Kagaku Zasshi, 77, 1437—1438 (1956).

381. Бусев К. И., Иванютина М. И., ЖАХ, 13, 18 (1958).
 382. Beamish F. E., Dale J., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 10, 697—698 (1938).
 383. Gagliardi E., Pietsch R., Monatsh., 82, 432—436 (1951).
 384. Rose H., Hadbuch der Analyt. Chem., 6. Aufl., Band 2, S. 204 (French. Ed.), 1861.
 385. Jannasch P., Bettges W., Ber., 37, 2210—2219 (1904).
 386. Paal C., Amberger V., J. Chem. Soc., 88, 379, 533 (1905).
 387. Gutbier A., Falco F., Z. analyt. Chem., 49, 287—295, 492—493 (1910).
 388. Burriel F., Pino-Pérez F., Anales soc. españ. fis. quím. (Madrid), 47B, 653—656 (1951).
 389. Pino-Pérez F., Burriel F., Anales real soc. españ. fis. quím. (Madrid), 47B, 657—658 (1951).
 390. Erdmann E., Makowka O., Z. analyt. Chem., 46, 141—145 (1907).
 391. Ogburn S. C., Jr., Brastow W. C., J. Amer. Chem. Soc., 55, 1307 (1933).
 392. Тредвелл Ф. Р., Голл В. Г., Курс аналитической химии, Госхимиздат, М.—Л., 1946, т. II, стр. 141.
 393. Schoeller W. R., Analyst, 55, 550—553 (1930); 51, 392—397 (1926).
 394. Blackmore J. A., Marks M. A., Barefoot R. R., Beamish F. E., Analyst. Chem., 24, 1815—1819 (1952).
 395. Anderson C. J., Keeler R. A., Analyst. Chem., 26, 213—214 (1954).
 396. Bode H., Z. analyt. Chem., 133, 95—100 (1951).
 397. Ryan D. E., Can. J. Chem., 34, 1683—1686 (1956).
 398. Champ P., Fauconnier P., Duval C., Analyst. Chim. Acta, 10, 443—447 (1954).
 399. Westland A. D., Westland L., Talanta, 3, 364—369 (1960).
 400. Berzelius J. J., Lehrbuch der Chemie (Dresden), 21, 180 (1826).
 401. Antony U., Lucchesi A., Gazz., 26, 211—218 (1896).
 402. von Meyer E., J. prakt. Chem., 16, 1—22 (1877), [2].
 403. Jackson D. S., Beamish F. E., Analyst. Chem., 22, 813—817 (1950).
 404. Feigl F., Z. analyt. Chem., 65, 25—46 (1924); Z. anorg. Chem., 157, 269 (1926).
 405. Kolthoff I. M., Pearson E. A., J. Phys. Chem., 36, 549—566 (1932).
 406. Gaze R., Chem. Zentr., 1, 464 (1913).
 407. Иванов В. Н., ЖРФХО, 48, 527 (1916).
 408. Doht R., Z. analyt. Chem., 64, 37 (1924).
 409. Taimni I. K., Salaria G. B. S., Analyst. Chim. Acta, 13, 28—31 (1955).
 410. Gagliardi E., Pietsch R., Monatsh., 82, 656—661 (1951).
 411. Atterberg A., Chem. Ztg., 22, 522—523, 538—539 (1898).
 412. Ray P. C., Proc. Chem. Soc., 30, 304 (1914).
 413. Swift E. H., Butler E. A., Analyst. Chem., 28, 146—153 (1956).
 414. Mazourevitch H., Bull. soc. chim., 47, 1160—1188 (1930).
 415. Чугаев Л. А., Беневоленский И., ЖНХ, 82, 420—425 (1913).
 416. Naito T., Kinoshita Y., Hayashi J., Bunseki to Shiyaku (Chem. Analysis and Reagents), 3, 84—85 (1949); J. Pharm. Soc. Japan, 69, 361—363 (1949).
 417. Усова М. С., Гаева Н. Ф., Труды Уральского политехнич. ин-та, 57, 201 (1956).
 418. Усова М. С., Пушкирева З. В., Левченко О. И., Труды Уральского политехнич. ин-та, 57, 192 (1956).
 419. Головина В. А., Сокол С. К., ЖНХ, 4, 596 (1959).
 420. Ubaldini I., Gazz. chim. Ital., 78, 293—301 (1948).

421. Ubaldini I., Nebbia L., Ann. chim. applicata, 38, 241—248 (1948).
 422. Cooper R. A., J. Chem. Met. Mining Soc. S Africa, 25, 296 (1925).
 423. Ogburn S. C., Jr., J. Amer. Chem. Soc., 48, 2493—2512 (1926).
 424. Ishii K., J. Chem. Soc. Japan, 52, 167—171 (1931).
 425. Kiba T., Ikeda T., J. Chem. Soc. Japan, 60, 911—914 (1939).
 426. Champ P., Fauconnier P., Duval C., Analyst. Chim. Acta, 5, 277—281 (1951).
 427. Pollard W. B., Analyst, 62, 597—603 (1937).
 428. Kemp G., Repert für Pharm. (Buchner), 24, 235 (1841).
 429. Magdalena V. A., Anales asoc. quím. y farm. Uruguay, 50, 27—28 (1948).
 430. Malowan L. S., Mikrochemie, 35, 104—106 (1950).
 431. Vanino L., Seemann L., Ber., 32, 1968—1972 (1899).
 432. Vanino L., Guyot O., Arch. Pharm., 264, 98—99 (1926).
 433. Cosma S., Lupsa I., Acad. rep. populare Române, Filiala Cluj. Studii cercetări chim., 7, № 1—4, 95—99 (1956).
 434. Berg R., Monograph, 2. Auflage, Ferde, Stuttgart, 1938, 34.
 435. Kuras M., Chem. Obzor, 14, 145—149 (1939); 16, 17—18 (1941); 13, 95—96 (1938).
 436. Harvey A. E., Jr., Yoe J. H., Analyst. Chim. Acta, 8, 246—258 (1953).
 437. Mukherji A. K., Analyst. Chim. Acta, 23, 325—327 (1960).
 438. Berg R., Roebling W., Ber., 68B, 403—407 (1935); Z. angew. Chem., 47, 404 (1934).
 439. Umemura T., J. Chem. Soc. Japan, 61, 25—29 (1940).
 440. Mahr C., Denck W., Z. analyt. Chem., 149, 67—68 (1956).
 441. Majkowska H., Wawryczek V., Z. analyt. Chem., 180, 418—420 (1961).
 442. Багбанды И. Л., ДАН Азерб. ССР, 15, 383 (1959).
 443. Bettel W., Chem. News, 56, 133—134.
 444. Hoffman L., Kruss G., Ann., 238, 66—77 (1887).
 445. Swanger W. H., Sci. Papers Bur. Stds, 21, 209—239, № 532 (1926).
 446. Lenher V., Smith G. B. L., Knowles D. C., Jr., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 6, 43—45 (1934).
 447. Hecht F., Lamac-Brunner G., Mikrochemie, 35, 390—399 (1950).
 448. Jameson P. E., J. Amer. Chem. Soc., 27, 1444 (1905).
 449. Ivkovich V., Shaula S., Glasnik Khem. Drushtva, Biograd, 20, 465—473 (1955).
 450. Rossler L., Z. analyt. Chem., 49, 739—740 (1911).
 451. Vanino L., Ber., 31, 1763—1765 (1898).
 452. Аверкиев Н., ЖРФХО, 34, 828 (1902).
 453. Christensen A., Z. analyt. Chem., 54, 158—159 (1915).
 454. Плакши И. Н., Коужухова М. А., Цветные металлы, 6, 35 (1931).
 455. Stammreich H., Z. anorg. Chem., 148, 93—96 (1925).
 456. Donau J., Mikrochemie, 8, 257—263 (1930).
 457. Erämetsä O., Chem. Zentr., 1943[il], 1118.
 458. Moser L., Neissner M., Z. analyt. Chem., 63, 246—252 (1923).
 459. Caley E. R., Ohio J. Sci., 48, 73—82 (1949).
 460. Protopopescu C., Bul. Chim., Soc., Chim. România, 1, 182—186 (1939), [2].
 461. Caul H. J., Schoonover J. C., J. Res. NBS, 26, 481—488 (1941).
 462. Silverman L., Metal Finishing, 50, 71—73 (1952).
 463. Каличев А. П., Серебренников В. В., Советская золотопромышленность, № 11, 29 (1937).
 464. Танаиев И. В., Давиташвили Е. Г., Изв. АН СССР, Отд. ест. наук, Сер. хим., 1937, 1397.
 465. Austin G. M., Inst. Min. and Met., May 31, (1911).

466. Howe J. L., J. Amer. Chem. Soc., 49, 2393—2395 (1927).
 467. Crowell W. R., Yost D. M., J. Amer. Chem. Soc., 50, 374—381 (1928).
 468. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 32, 20 (1955).
 469. Klobbie E. A., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, abstracted in J. Chem. Soc., 76, ii, 184 (1899).
 470. Crowell W. R., Kirschman H. D., J. Amer. Chem. Soc., 51, 175—179 (1929).
 471. Saito S., Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo, 8, 164 (1929).
 472. Рябчиков Д. И., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 35 (1948).
 473. Рябчиков Д. И., ЖПХ, 17, 326 (1944).
 474. Crowell W. R., J. Amer. Chem. Soc., 54, 1324—1328 (1932).
 475. Crowell W. R., Baumbach H. L., J. Amer. Chem. Soc., 57, 2607—2609 (1935).
 476. Crowell W. R., Kirschman H. D., J. Amer. Chem. Soc., 51, 1695—1702 (1929).
 477. Рябчиков Д. И., ЖАХ, 1, 47 (1946).
 478. Сырковский В. С., ДАН СССР, 46, 280 (1945).
 479. Сырковский В. С., Прошенкова Н. Н., ЖАХ, 2, 247 (1947).
 480. McBryde W. A. E., Cluett M. L., Can. J. Research, 28B, 788—798 (1950).
 481. Пшеницын Н. К., Федоренко Н. В., ЖАХ, 14, 588 (1959).
 482. Milazzo G., Paoloni L., Rend. ist. super sanità (Rome), 12, 693—704 (1949).
 483. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 28, 229 (1954).
 484. Богданов С. Г., Красиков С. Е., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 16, 77 (1939).
 485. Гринберг А. А., Птицын Б. В., Изв. Ин-та платины АН СССР, 12, 133 (1935); ДАН СССР, 2, 17 (1936).
 486. Козляр М. Н., Труды Восточносибирского гос. унив. 4, 1 (1940).
 487. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 30, 176 (1955).
 488. Woo S.-C., Yost D. M., J. Amer. Chem. Soc., 53, 884—888 (1931).
 489. Гринберг А. А., Максимюк Е. А., Птицын Б. В., ДАН СССР, 51, 687 (1946).
 490. Рябчиков Д. И., Нерсесова С. В., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 18, 100 (1945).
 491. Гринберг А. А., Михелис И. Л., ДАН СССР, 2, 179 (1936).
 492. Kersting R., App., 87, 25 (1853).
 493. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 25, 192 (1950).
 494. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 32, 31 (1955).
 495. Atkinson R. H., Analyst, 79, 368—370 (1954).
 496. Atkinson R. H., Rhoda R. N., Lomell R. G., Analyst, 80, 838—839 (1955).
 497. Rhoda R. N., Atkinson R. H., Analyst. Chem., 28, 535—537 (1956).
 498. Карабаш А. Г., Труды комиссии по аналит. хим. АН СССР, 5(8), 279 (1954).
 499. Bobtelsky M., Mayer B., Analyt. Chim. Acta, 15, 164—172 (1956).
 500. Bobtelsky M., Eisenstadter J., Analyt. Chim. Acta, 16, 479—487 (1957).

501. Bobtelsky M., Cohen M. M., Analyt. Chim. Acta, 22, 485—495 (1960).
 502. Bobtelsky M., Mayer B., Analyt. Chim. Acta, 15, 373—378 (1956).
 503. Tien P. S., K'uei Wang, Hua Hsueh Pao, 25, 85—91 (1959).
 504. Bobtelsky M., Eisenstadter J., Analyt. Chim. Acta, 20, 352—357 (1959).
 505. Flaschka H., Microchim. Acta, 1953, 225—228.
 506. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Z. analyt. Chém., 161, 179—183 (1958).
 507. Kippinen J., Merikanto V., Chemist Analyst, 44, 11—12 (1955).
 508. Черкашевич К. В., Аптечное дело, 9, 6, 32 (1960).
 509. MacNevin W. M., Kriegé O. H., Analyt. Chem., 27, 535—536 (1955).
 510. Сырковский В. С., Губельбанк С. М., ЖАХ, 4, 203 (1949).
 511. Gahide M., Bull. Soc. chim. belg., 45, 9—14 (1936).
 512. Burriel F., Pino-Pérez F., Anales real soc. españ. fis. quím. (Madrid), 47B, 261—262 (1951).
 513. Hintz E., Z. analyt. Chem., 35, 72—73 (1896).
 514. de Koninck L. L., Chem. Ztg., 19, 901—902 (1895).
 515. Rupp E., Arch. Pharm., 242, 143—156 (1904).
 516. Peterson H., Z. anorg. Chem., 19, 59—66 (1898).
 517. Гринберг А. А., Оклова В. З., ЖПХ, 21, 1083 (1948).
 518. Гринберг А. А., Доброросская А. И., ЖНХ, 1, 2360 (1956).
 519. Гринберг А. А., Птицын Б. В., Изв. Ин-та платины АН СССР, 11, 77 (1933).
 520. Гринберг А. А., Гольбрахт З. Е., ЖОХ, 14, 808 (1944).
 521. Гринберг А. А., Карпенко Н. В., Максимюк Е. А., ЖПХ, 26, 1105 (1953).
 522. Гринберг А. А., Максимюк Е. А., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 20, 149 (1947).
 523. Stelling O., Svensk. Kem. Tidskr., 43, 130 (1931); 45, 4 (1933).
 524. Müller E., Tänzler K. H., Z. analyt. Chem., 89, 339—344 (1932).
 525. Сырковский В. С., Прошенкова Н. Н., ЖАХ, 1, 83 (1946).
 526. Максимюк Е. А., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 30, 180 (1955).
 527. Bobtelsky M., Cohen M. M., Analyt. Chim. Acta, 22, 532—538 (1960).
 528. Bobtelsky M., Cohen M. M., Analyt. Chim. Acta, 23, 42—56 (1960).
 529. Pollard W. B., Trans. Inst. Mining. Met., 47, 331—346 (1937).
 530. Pollard W. B., Trans. Inst. Mining. Met., 48, 65 (1938—1939).
 531. Gooch F. A., Morley F. H., Amer. J. Sci., 8, 261—266 (1899).
 532. Rupp E., Ber., 35, 2011—2015 (1902).
 533. Herschlag V. E., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 13, 561—563 (1941).
 534. Lenher V. J., Amer. Chem. Soc., 35, 733—736 (1913).
 535. Vanino L., Hartwagner F., Z. analyt. Chem., 55, 377—388 (1916).
 536. Brüll L., Griffi F., Ann. chim. applicata, 28, 536—544 (1938).
 537. Brüll L., Griffi F., Ricerca sci., 9, II, 622—623 (1938).
 538. Young C. B. F., Products Finishing, 7, 20, 22—24, 28, 30, 32 (1943).
 539. Parker E. A., Monthly Rev. Amer. Electroplaters Soc., 34, 33—40 (1947).
 540. Судиловская Е. М., Заводская лаб., 16, 1312 (1950).
 541. Lespagnol A., Merville R., Bull. soc. pharm. Lille, 1945, 48—49.
 542. Rioli C. B., Garrini E., Ann. Chim. (Rome), 45, 767—772 (1955).
 543. Someya K., Z. anorg. Chem., 187, 354—359 (1930).
 544. Murray K. A., Kriegé G. J. R., S. African Ind. Chem., 9, 110—114 (1955).

545. Pollard W. B., Bull. Inst. Mining Met., № 223, 8 (1923); Trans. Inst. Mining Met., 32, 242—249, 249—255 (1922—1923).
546. Pollard W. B., Trans. Inst. Mining Met., 61, 434—657 (1931—1932).
547. Jamieson A. R., Watson R. S., Analyst, 63, 702—704 (1938).
548. Звягинцев О. Е., Золотая промышленность, 3, 36 (1939).
549. Звягинцев О. Е., Шабарин С. К., Воробьева В. А., Бочкарёва А. П., Хим. реф. ж., № 2, 63 (1940).
550. Жаркова З. П., Шахова Е. И., Труды Центр. научно-иссл. ин-та вспомогательных изделий и запасных деталей текстильного оборудования, № 4, 44 (1956); Реф. журн. металл., № 1190 (1957).
551. Belcher R., Nutten A. J., J. Chem. Soc., 1951, 550—551.
552. Пешков И. А., Научные труды Тульского горного института 1, 229 (1958).
553. Milazzo G., Rend. ist. super. sanitá, 11, 801—816 (1948).
554. Рябчиков Д. И., Княжева Г. В., ДАН СССР, 25, 601 (1939).
555. Czaplinski A., Trokowicz J., Chem. Analyt. (Warsaw), 4, 463—469 (1959).
556. Бухарин А. Ф., Сб. трудов Всес. научно-иссл. института цветной металлургии, 5, 209 (1959).
557. Stathis E. C., Gatos H. C., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 18, 801 (1946).
558. Erdey L., Rády G., Talanta, 1, 159—168 (1958).
559. von Juptner H., Bul. soc. chim., 33, 449 (1880).
560. French H., Mining Eng. World, 37, 853—855; C. A., 7, 744 (1913).
561. Цобарь Л. И., Заводская лаб., 12, 506 (1946).
562. Müller E., Weisbrod F., Z. anorg. Chem., 169, 394—398 (1928).
563. Авилов В. М., Косова В. В., Сб. «Анализ благородных металлов», Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 156.
564. Zintl E., Rauch A., Z. anorg. Chem., 147, 256—261 (1925); Z. Elektrochem., 31, 428—430 (1925); 56, 551—552 (1930).
565. Zintl E., Rienacker G., Schloffer F., Z. anorg. Chem., 168, 97—100 (1927).
566. Zýka J., Chem. Listy, 48, 1768—1770 (1954).
567. Franceschi G. B., Z. analyt. Chem., 41, 306 (1902).
568. del Fresno C., Mairlot E., Anales real. soc. españ. fil. quím. (Madrid), 31, 531—536 (1933).
569. Lingane J. J., Analyt. Chim., 19, 394—401 (1958).
570. Müller E., Gorne J., Z. analyt. Chem., 73, 385—400 (1928).
571. Müller E., Bennewitz R., Z. anorg. Chem., 179, 113—124 (1929).
572. Hirano S., J. Soc. Chem. Ind. Japan, 37, Suppl. binding, 178—179, 561—562 (1934).
573. Bard A. J., Lingane J. L., Analyt. Chim. Acta, 20, 581—587 (1959).
574. Pennycuick S. W., Woolcock C. E., Australian J. Exptl. Biol. Med. Sci., 15, 423—428 (1937).
575. Wagner H., Metallwaren-Ind. u. Galvano-Tech., 27, 464—465 (1929).
576. Szabolcs L., Viczán B., Oesterr. Chem. Ztg., 41, 431—435 (1938).
577. Bobtelsky M., Eisenstadter J., Analyt. Chim. Acta, 20, 216—227 (1929).
578. Surasiti C., Sandell E. B., Analyt. Chim. Acta, 22, 261—269 (1960).
579. Surasiti C., Univ. Microfilms, Ann. Arbor. Mich., U. S. A., Publ. № 24678, 172 pp.; Diss. Abstr., 18, 59 (1958).
580. Veening H., Brandt W. W., Analyt. Chem., 32, 1426—1428 (1960).
581. Brandstetr. J., Vrestal J., Coll. Czech. Chem. Commun., 26, 392—397 (1961); 27, 1798 (1962).
582. Hara T., Sandell E. B., Analyt. Chim., 23, 65—71 (1960).
583. Stelzer B., Mikrochemie, 18, 193—202 (1934).

584. Knight S. B., Parks R. L., Leidt S. C., Parks K. L., Analyt. Chem., 29, 571—574 (1957).
585. Geilmann W., Neeb R., Z. analyt. Chem., 152, 96—107 (1956).
586. Yaffe R. P., Voigt A. F., J. Amer. Chem. Soc., 74, 5043—5046 (1952).
587. Steele E. L., Yoe J. H., Analyt. Chim. Acta, 20, 211—215 (1959); Analyt. Chem., 29, 1623 (1957).
588. Yaffe R. P., Voigt A. F., J. Amer. Chem. Soc., 74, 3163—3165 (1952).
589. Kolarik Z., Konecny C., Coll. Czech. Chem. Commun., 25, 1775—1779 (1960).
590. Wöbling H., Steiger B., Mikrochemie, 15, 295—301 (1934); Wöbling H., Ber., 67B, 773 (1934).
591. Ayres G. H., Young F., Analyt. Chem., 22, 1281—1283 (1950).
592. Шленская В. И., Вестн. МГУ, Сер. хим., 15, № 2, 69—72 (1960).
593. Belew W. L., Wilson G. R., Corbin L. T., Analyt. Chem., 33, 886—888 (1961).
594. Yaffe R. P., Voigt A. F., J. Amer. Chem. Soc., 74, 2503—2506 (1952).
595. Пилиенко А. Г., Середа И. П., Укр. хим. ж., 27, 257—260 (1961).
596. Bergstresser K. S., U. S. At. Energy Comm., LA-2026, 26 pp. (1956).
597. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Z. analyt. Chem., 178, 401—406 (1961).
598. Larsen R. P., Rosse L. E., Analyt. Chem., 31, 176—178 (1959).
599. Stoner G. A., Analyt. Chem., 27, 1186—1187 (1955).
600. Звягинцев О. Е., ЖПХ, 4, 1085 (1931).
601. Shiokawa T., J. Chem. Soc. Japan, 71, 87—89 (1950).
602. El Guebely M. A., Analyt. Chim. Acta, 15, 580—584 (1956).
603. Breckenridge J. G., Singer S. A. G., Can. J. Res., 25B, 49—55 (1947).
604. Mesaric S., Branica M., Croat. Chem. Acta, 30, i, 81—87 (1958).
605. Marshall E. D., Rickard R. R., Analyt. Chem., 22, 795—797 (1950).
606. Anderson C. J., del Gross R., Ortner M. H., Analyt. Chem., 33, 646—647 (1961).
607. Shiokawa T., Sci. Rep. Research Inst. Tohoku Univ., Ser. A, 2, 287—289, 293—295 (1950); J. Chem. Soc. Japan, 70, 314—316, 353, 355 (1949).
608. Bognár J., Sárosi S., Magyar Kem. Folyoirat, 67, 193—198 (1961).
609. Sauerbrunn R. B., Sandell E. B., Mikrochim. Acta, 1953, 22—23.
610. Steele E. L., Yoe J. H., Analyt. Chim. Acta, 20, 205—211 (1959); Analyt. Chem., 29, 1622—1624 (1957).
611. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Analyt. Chim. Acta, 20, 532—539 (1959).
612. Tschugaeff L., Compt. rend., 167, 235 (1918).
613. Sauerbrunn R. D., Sandell E. B., J. Amer. Chem. Soc., 75, 3554—3556 (1953).
614. Dwyer F. P., Gibson N. A., Analyst, 76, 104—106 (1951).
615. Ayres G. H., Wells W. N., Analyt. Chem., 22, 317—320 (1950).
616. Bardodej Z., Chem. Listy, 48, 1870—1871 (1954).
617. Yoe J. H., Overholser L. G., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 14, 435—437 (1942).
618. Goldstein G., U. S. At. Energy Comm., 1960, ORNL-2862, 71 pp.
619. Goldstein H., Manning D. L., Menis O., Dean J. A., Tanta, 7, 301—317 (1961).
620. Baiulescu Gh., Lazar C., Cristescu C., Analyt. Chim. Acta, 24, 463—466 (1961).

621. Wingfield H. C., Yoe J. H., *Analyt. Chim. Acta*, 14, 446—451 (1956).
622. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., *Analyt. Chim. Acta*, 21, 260—265 (1959).
623. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., *Z. analyt. Chem.*, 179, 13 (1961).
624. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., *Analyt. Chim. Acta*, 22, 306—310 (1960).
625. Majumdar A. K., Savariar C. P., *Analyt. Chim. Acta*, 21, 146—150 (1959).
626. Goldstein G., Manning D. L., Menis O., Dean J. A., *Talanta*, 7, 296—300 (1961).
627. Ayres G. H., Johnson F. L., Jr., *Analyt. Chim. Acta*, 23, 448—457 (1960).
628. Ayres G. H., Tuffly B. L., Forrester J. S., *Analyt. Chem.*, 27, 1742—1744 (1955).
629. Maynes A. D., McBryde W. A. E., *Analyst*, 79, 230—238 (1954).
630. Smith M. E., *Analyst. Chem.*, 30, 912—913 (1958).
631. Gardner R. D., Hues A. D., *Analyst. Chem.*, 31, 1488—1489 (1959).
632. Karttunen J. O., Evans H. B., *Analyst. Chem.*, 32, 917—920 (1960).
633. Cheneley R. B., Osmond R. G., Perry S. G., U. S. At. Energy Res. Estab., 1956, C/S. 1870, 10 pp.
634. Markham J. J., Univ. Microfilms, Ann. Arbor, Mich., U. S. A., L. C. Card № Mic 58-7013, 121 pp.; *Diss. Abstr.*, 19, 1198—1199 (1958).
635. Berman S. S., Ironside R., Can. J. Chem., 36, 1151—1155 (1958).
636. Sen Gupta J. G., *Talanta*, 8, 785—792 (1961).
637. Ryan D. E., *Analyst*, 75, 557—561 (1950).
638. Ryan D. E., *Analyst*, 76, 731—732 (1951).
639. Buchman E. R., Reims A. O., Sargent H., *J. Org. Chem.*, 6, 764—773 (1941).
640. Watanabe K., *Nippon Kagaku Zasshi*, 77, 1008—1011 (1956).
641. Wagner V. L., Jr., Yoe J. H., *Talanta*, 2, 239—243 (1959).
642. Ryan D. E., *Analyst. Chem.*, 22, 599—600 (1950).
643. Jacobs W. D., *Analyst. Chem.*, 32, 514—516 (1960).
644. Ayres G. H., Young F., *Analyst. Chem.*, 24, 165—168 (1952).
645. Александров В. А., Анализ благородных металлов, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 59—64.
646. Ломакина Л. Н., Тарасевич Н. И., Вестн. МГУ, Сер. мат., физ., хим., 15, № 2, 58—63 (1960).
647. Ayres G. H., Bolleter W. T., *Analyst. Chem.*, 29, 72—75 (1957).
648. Berman S. S., McBryde W. A. E., *Analyst*, 81, 566—570 (1956).
649. Ayres G. H., Quick Q., *Analyst. Chem.*, 22, 1403—1408 (1950).
650. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г., ЖНХ, 4, 301—311 (1959).
651. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г., Анализ благородных металлов, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 48—58.
652. Westland A. D., Beamish F. E., *Analyst. Chem.*, 27, 1776—1778 (1955).
653. Berman S. S., Beamish F. E., McBryde W. A. E., *Analyst. Chim. Acta*, 15, 363—366 (1956).
654. MacNevin W. M., Krieger O. H., *Analyst. Chem.*, 28, 16—18 (1956).
655. Overholser L. G., Yoe J. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 63, 3224—3229 (1941).
656. Ryan D. E., *Analyst*, 76, 167—171 (1951).
657. Пржевальский Е. С., Шленская В. И., Разина И. С., Вестн. МГУ, Сер. мат., механ., астрон., физ., хим., 12, № 1, 111—116 (1957).

658. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C., *Analyt. Chem.*, 29, 397—400 (1957).
659. Кияжева Г. В., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 129—135 (1948).
660. Ayres G. H., Meyer A. S., Jr., *Analyst. Chem.*, 23, 299—304 (1951).
661. Ayres G. H., Alsop J. H., *Analyst. Chem.*, 31, 1135—1138 (1959).
662. Cheng K. L., *Analyst. Chem.*, 26, 1894—1895 (1954).
663. Пешкова В. М., Шленская В. И., Ращевская А. И., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 32, 61 (1955).
664. Kodama K., Nagoya-shi Kōgyō Kenkyūjo Kenkyū Hökoku, № 19, 4—7 (1958).
665. Ross L. E., Kesser G., Kucera E. T., *Analyst. Chem.*, 32, 1367—1368 (1960).
666. Komatsu S., Kamiyama S., *Nippon Kagaku Zasshi*, 81, 1094—1097 (1960).
667. Shamir J., Schwartz A., *Talanta*, 8, 330—332 (1961).
668. Бусев А. И., Киселева Л. В., Вестн. МГУ, Сер. мат., механ., астрон., физ., хим., 13, № 4, 179—186 (1958).
669. Jacobs W. D., *Analyst. Chem.*, 32, 512—513 (1960).
670. Sen B., *Analyst. Chem.*, 31, 881—884 (1959).
671. Rice E. W., *Analyst. Chem.*, 24, 1995—1997 (1952).
672. Menis O., Rainis T. C., *Analyst. Chem.*, 27, 1932—1934 (1955).
673. Oi N., *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1151—1153 (1959).
674. Mashima M., *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 1267—1269 (1959).
675. Banks C. V., Smith R. V., *Analyst. Chim. Acta*, 21, 308—311 (1959).
676. Пшеницын Н. К., Ионнина О. М., Заводская лаб., 24, 1185—1189 (1958).
677. Hooker D. T., Banks C. V., U. S. At. Energy Comm., 1955, ISC-597, 113 pp.
678. Radford A. J., *Analyst*, 85, 445—448 (1960).
679. Ayres G. H., Janota H. P., *Analyst. Chem.*, 31, 1985—1987 (1959).
680. Xavier J., *Z. analyt. Chem.*, 164, 250—254 (1958).
681. Xavier J., *Z. analyt. Chem.*, 163, 182—187 (1958).
682. Majumdar A. K., Chakrabarty M. M., *Analyst. Chim. Acta*, 19, 372—376 (1958).
683. Ayres G. H., Narang B. D., *Analyst. Chim. Acta*, 24, 241—249 (1961).
684. Pantani F., *Gazz. chim. ital.*, 90, 999—1004 (1960).
685. Dema I., Voicu V., Acad. rep. populare Romine, *Studii cercetări chim.*, 8, 173—178 (1960).
686. Dutt N. K., Sen Sarma K. P., *Sci and Culture (Calcutta)*, 23, 249 (1957).
687. Nielsch W., *Mikrochim. Acta*, 1954, 532.
688. Komatsu S., Taki K., *Nippon Kagaku Zasshi*, 80, 397—398 (1959); 29, 609 (1955).
689. Xavier J., Ray P., *Sci and Culture (Calcutta)*, 20, 455 (1955).
690. Kodama K., Nagoya-shi Kōgyō Kenkyūjo Kenkyū Hökoku, № 19, 1—3 (1958).
691. MacNevin W. M., Krieger O. H., *Analyst. Chem.*, 26, 1768—1770 (1954).
692. Robinson F. C., Bull. Inst. Mining Met., 21, 1 (1926).
693. Shiokawa T., Kambara T., Yagi M., *Japan. Analyst*, 4, 224—227 (1955).
694. Beamish F. E., *Talanta*, 5, 1—35 (1960).
695. Карпов Б. Г., Савченко Г. С., Изв. Ин-та платины АН СССР, 15, 125 (1938).
696. Ayres G. H., *Analyst. Chem.*, 25, 1622—1627 (1953).

697. Meyer A. S., Jr., Ayres G. H., J. Amer. Chem. Soc., 77, 2671—2675 (1955).
 698. Milner O. I., Shipman G. F., Analyt. Chem., 27, 1476—1478 (1955).
 699. Bergman S. S., Goodhue E. C., Can. J. Chem., 37, 370—374 (1959).
 700. Wagner E., Z. analyt. Chem., 147, 10—20 (1955).
 701. Шмуляковский Я. Е., Химия и технол. топлив и масел, 3, № 12, 56—58 (1958).
 702. Фигуровский Н. А., Изв. Ин-та платины АН СССР, 15, 129—135 (1938).
 703. Полуэктов Н. С., Спивак Ф. Г., Заводская лаб., 11, 398—403 (1945).
 704. Kirkland J. J., Yoe J. H., Analyt. Chem., 26, 1340—1344 (1954).
 705. Sen Gupta J. G., Analyt. Chim. Acta, 23, 462—466 (1960).
 706. Majumdar A. K., Sen Gupta J. G., Z. analyt. Chem., 177, 265—269 (1960).
 707. Sen Gupta J. G., Ph. D. Thesis (Science), Jadavpur University, 1959.
 708. Mingayre J. C. H., Records. Geol. Surv. New South Wales, 8, 284 (1909); in: J. Chem. Soc., 98 ii, 78 (1910).
 709. Ardagh E. G. R., Seaborne F. S., Grant N. S., Can. Chem. Met., 8, 117—120, 140—142 (1924).
 710. Kirkland J. J., Yoe J. H., Analyt. Chim. Acta, 9, 441—445 (1953).
 711. Rubini de Trecco D., Rev. soc. bioquím argentina, 15, 355—357 (1951).
 712. Барковский В. Ф., Кульберг Л. М., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 141—148 (1955).
 713. Барковский В. Ф., Кульберг Л. М., Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 149—162 (1955); Барковский В. Ф., Изв. высш. уч. завед., Химия и хим. технол., № 3, 52—55 (1958).
 714. Komatsu S., Onishi K., J. Chem. Soc. Japan, 76, 661 (1955).
 715. Wheeler T. E., Perros T. P., Naeser C. R., J. Amer. Chem. Soc., 77, 3488—3489 (1955).
 716. Svedberg T., Z. chem. ind. Kolloide, 6, 238—240 (1910).
 717. Leutwein F., Zentr. Mineral. Geol., 1940. Abstr. 129—133; C. A., 1940, 5776.
 718. Vydra F., Celikovsky J., Chem. Listy, 51, 768—770 (1957).
 719. Pollard W. B., Analyst, 44, 94—95 (1919).
 720. Geilmann W., Meyer-Hoissen O., Clastech. Ber., 13, 86—89 (1935).
 721. Nell K., Plating, 35, 345—350 (1948).
 722. Schreiner H., Brantner H., Hecht F., Mikrochemie, 36/37, 1056—1074 (1951).
 723. Stanley Clabaugh W., J. Res. NBS., 36, 119—127 (1946).
 724. Merejkovsky B. K., Bull. soc. chim. biol., 15, 1336—1338 (1933).
 725. Полуэктов Н. С., Труды Всесоюзной конф. по аналит. химии, 2, 393—398 (1943).
 726. Sandell E. B., Analyt. Chem., 20, 253—256 (1948).
 727. Natelson S., Zuckerman J. L., Analyt. Chem., 23, 653—655 (1951).
 728. Hara S., Bunseki Kagaku, 7, 147—151 (1958).
 729. Cotton T. M., Woolf A. A., Analyt. Chim. Acta, 22, 192—194 (1960).
 730. MacNulty B. J., Woollard B. D., Analyt. Chim. Acta, 13, 154—158 (1955).
 731. Goto H., Science Rep. Tokoku Univ., First Ser., 29, 204—218 (1940).
 732. Onishi H., Mikrochim. Acta, 1959, 9—17.
 733. Fischer H., Weyl W., Wiss. Veröffentlich. Siemens-Werken, 14 ii, 41—53 (1935).

734. Bleyer B., Nagel G., Schwaibold J., Scientia Pharm., 10, 121—124 (1939).
 735. Beaumont F. T., Metallurgia, 29, 217—220 (1944).
 736. Shima M., Kagaku Kenkyusho Hokoku, 32, 152—157 (1956).
 737. Erdey L., Ray G., Z. analyt. Chem., 135, 1—10 (1952).
 738. Sen B., Analyt. Chim. Acta, 21, 35—40 (1959).
 739. Pierson G. C., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 6, 437—439 (1934).
 740. Snell F. D., Snell C. T., Colorimetric Methods of Analysis, 3rd Ed., D. van Nostrand Co., Inc., New York, 1949.
 741. Bettel W., Mining Eng. World, 35, 987—988 (1912).
 742. Brodigan C. B., Met. Chem. Eng., 12, 460 (1914).
 743. Stanbury W. S., Tuberle, 13, 396—399 (1932).
 744. Fink C. G., Putnam G. L., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 14, 468—470 (1942).
 745. Cole H. I., Philippine J. Sci., 21, 361—364 (1923).
 746. Паульсен И. А., Певзнер С. М., ЖПХ, II, 697—700 (1938).
 747. West P. W., McCouy T. C., Analyt. Chem., 27, 1820—1821 (1955).
 748. Кульберг Л. М., Заводская лаб., 5, 170—175 (1936).
 749. Лапин Л. Н., Гейн В. О., Труды комиссии по аналит. химии АН СССР, 7, 217—222 (1956).
 750. Ziegler M., Z. analyt. Chem., 182, 166—169 (1961).
 751. Block W. D., Buchanan O. H., J. Biol. Chem., 136, 379—385 (1940); J. Lab. Clin. Med., 28, 118—120 (1942).
 752. Chen T.-C., Yeh S.-K., Hua Hsueh Pao, 23, 474—479 (1957).
 753. Heredia P. A., Cuezzo J. C., Arch. farm. bioquím. Tucuman, 5, 57—61 (1950); Mon. farm. y terap. (Madrid), 57, 371—372 (1951).
 754. Шнейдерман С. Я., Изв. Киевского политехн. ин-та, 17, 204—213 (1956); РЖХ, 1957, 8443.
 755. Ito T., J. Chem. Soc. Japan, 58, 288—291 (1937).
 756. Тананаев Н. А., Васильева Е. В., Укр. хим. ж., 7, 50—54 (1932).
 757. Plank J., Magyar Kem. Folyoirat, 47, 85—90 (1941).
 758. Muller J. A., Foix A., Bull. soc. chim., 33, 717—720 (1922).
 759. Serio F., Indovina R., Biochem. Z., 262, 308—320 (1933).
 760. Чечнева А. Н., Труды Уральского политехн. ин-та, 57, 178—182 (1956).
 761. Плаксин И. Н., Суворовская Н. А., Заводская лаб., 7, 1202—1203 (1938).
 762. Шнейдерман С. Я., Укр. хим. ж., 21, 261—264 (1951).
 763. Berg R., Fahrenkamp E. S., Roebling W., Mikrochemie, Molisch Festsh., 42—51 (1936).
 764. Kraljic I., Bull. sci., Conseil acad. RPF Yougoslavie, 3, 103—104 (1957).
 765. Costeanu R. N., Z. analyt. Chem., 102, 336—338 (1935).
 766. Costeanu N. D., Bull. soc. chim., 3, 1527—1530 (1936).
 767. Costeanu N. D., Bull. chim. soc. Romane chim., 37, 63—65 (1935).
 768. Звягинцев О. Е., Воробьев В. А., Шабарин С. К., Заводская лаб., 8, 909—910 (1939).
 769. Альбов М. Н., Зап. Всес. минералог. об-ва, 82, 285—291 (1953).
 770. Fothergill S. J. R., Withers D. F., Clements F. S., Brit. J. Med., 2, 199 (1945).
 771. Храпай В. П., Материалы Первого уральского совещания по спек-троскопии, 1956 г., Гос. научно-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, Свердловск, 1958, стр. 90—96.
 772. Храпай В. П., Анализ благородных металлов, Изд-во АН СССР, М., 1959, 128—132.

773. Strasheim A., de Villers D. B., Brink D. J. S. African Inst. Mining Met., 62, 728 (1962).
774. Tomingas N., Cooper W. C. Appl. Spectr., 11, 164 (1957).
775. de Laszlo H. Ind. Eng. Chem., 19, 1366—1368 (1927).
776. Schneiderhöhn H. Chemie der Erde, 1929, 252.
777. Noddack W., Noddačk I. Naturwiss., 18, 757 (1930).
778. Schneiderhöhn H., Moritz H., Siebert Festschr., 1931, 257—285.
779. Iwamura A. Mem. Coll. Sci. Univ. Kyoto, Ser. A., 15, 359 (1932).
780. Noddack W. Metall. u. Erz., 29, 67 (1932).
781. Goldschmidt V. M., Peters C. Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, II, Mat.-Physik Kl., 2, 377 (1932).
782. Peters C. Metallwirtschaft, 12, 17 (1933).
783. Goldschmidt V. M., Peters C. Nachr. Akad. Wiss. Goettingen, II, Mat.-Physik Kl., 2, 371 (1933).
784. Недлер В. В. ЖТФ, 6, 1138—1143 (1936).
785. Hegemann Fr., Rost Fr.; Z. angew. Mineral., 1, 97 (1937).
786. Seath J., Beamish F. E. Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 10, 535—537 (1938).
787. Toisi K. Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Res. (Tokyo), 38, 87 (1940).
788. Pardo P. Afinidad, 18, 257 (1941).
789. Pardo P. Anales real soc. españ. fis. quím. (Madrid), 37, 321 (1941).
790. Недлер В. В., Эфендиев Ф. М. Заводская лаб., 10, 164 (1941).
791. Недлер В. В. Труды Всесоюзной конф. по аналит. химии АН СССР, 1, 385—391 (1939).
792. de Azcona J. M. L., Pardo P. Spectrochim. Acta, 2, 185—201 (1942).
793. Scobie A. G. Trans. Can. Inst. Mining. Met., 58, 309 (1945); Analyt. Chem., 15, 79—80 (1943).
794. Minguzzi C. Atti. soc. toscana sci. nat. (Pisa), Mem. 54, 34 pp. (1947).
795. Hawley J. E., Lewis C. L., Wark W. J. Econ. Geol., 46, 149—162 (1951).
796. Hawley J. E., Rimsaite Y., Lord T. V. Trans. Can. Inst. Mining Met., 66, 19 (1953).
797. Churchill J. R., Russell R. G. Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 17, 24—27 (1945).
798. Hawley J. E., Rimsaite Y. Amer. Mineralogist, 38, 463 (1953).
799. Гинзбург В. Л., Граменицкий И. Н., Кашлинская С. Е., Лившиц Д. М. Изв. АН СССР, Сер. физ., 19, 211—216 (1955).
800. Масленицкий И. Н., Зап. Ленинградск. горн. ин-т, 32, 235—248 (1956).
801. Lewis C. L. Can. Mining Met. Bull. № 539, 163—167 (1957).
802. Лившиц Д. М., Кашлинская С. Е. ЖАХ, 12, 714—716 (1957).
803. Ванькин В. Я., Гинзбург В. М., Поляков Ю. Л., Граменицкий И. Н., Кашлинская С. Е., Лившиц Д. М. пат. СССР 108985, 1957.
804. Буфатин О. И., Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И. ЖАХ, 13, 116 (1958).
805. Лосев Н. Ф. Сборник трудов Иркутского научно-иссл. ин-та редких металлов, № 7, 25—28 (1958); РЖХ, 1959, 45563.
806. Пьяяков Н. И. Материалы Первого Уральского совещания по спектроскопии, Свердловск. Гос. научно-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии; 1958, стр. 97—101.
807. Miyamoto M., Nippon Kagaku Zasshi, 82, 686 (1961).
808. Beamish F. E., McBrayde W. A. E. Analyt. Chem., 25, 1613—1617 (1953).

809. Beamish F. E. Private communication.
810. Ott W. L., Cornett C. C. Personal communication.
811. Methods for Emission Spectrochemical Analysis, E-130-57T, Amer. Soc. Testing Materials, 1960, p. 36.
812. Meggers W. F., Kiess C. C., Stimson F. J. Sci. Papers. Bur. Stds, 18, 235—255, № 444 (1922).
813. Gerlach W. A., Schweitzer E. Z. anorg. Chem., 181, 103 (1929).
814. Gerlach W. A., Ruthardt K., Seibert Festschr., 1931, 51.
815. Gerlach W. A., Reidl E. Z. Physik, 34, 516 (1933).
816. Stauss H. E., Proc. Amer. soc. Testing Materials, 35, 57—60 (1935).
817. Rollwagen W., Ruthardt K. Metallwirtschaft, 15, 187 (1936).
818. Hauser A., Degussa Metall-Ber., 1, 210 (1941).
819. Бабаева А. В., Белова В. И., Боровик С. А. ДАН СССР, 37, 101—103 (1942).
820. Ishitsuka H. J. Soc. Chem. Ind. Japan, 46, 258 (1943).
821. Raper A. R., Withers D. F. Collected Papers on Metallurgical Analysis by the Spectrograph, Brit. Non-Ferrous Metals Research Assoc., 1945, p. 144.
822. van der Voort P. Bull. soc. chim. belges, 54, 57 (1945).
823. Хейфиц А. Л., Катченков С. М. Изв. АН СССР, Сер. физ., 11, 301—302 (1947).
824. Бабаева А. В., Белова В. И., Боровик С. А. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 20, 168—171 (1947).
825. Бабаева А. В., Белова В. И., Назарова Л. А. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 20, 172—175 (1947).
826. Бабаева А. В., Лапир Е. С. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 145—148 (1948).
827. Бабаева А. В., Лапир Е. С. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 23, 94—96 (1949).
828. Pasveer W. Congr. group. avance, méthod. anal. spectrog. produits mét., 12, 125—127 (1949).
829. Хейфиц А. Л., Катченков С. М. Изв. АН СССР, Сер. физ., 11, 696 (1950).
830. Withers D. F. in Metal Spectroscopy (Ed. by F. Twyman), Charles Griffin and Co. Ltd., London, 1951, pp. 446—457.
831. Hawley J. E., Wark W. J., Lewis C. L., Ott W. L., Trans. Can. Inst. Mining Met., 54, 669 (1951).
832. Oberländer H. Heraeus Festschr., 1951, 169.
833. Smith D. M. Met. Ital., 43, 121 (1951).
834. Lewis C. L., Ott W. L., Trans. Can. Inst. Mining Met., 56, 17 (1953).
835. Koehler W. Spectrochim. Acta, 4, 229—232 (1950).
836. Lewis C. L., Ott W. L., Hawley J. E., Trans. Can. Inst. Mining Met., 58, 208 (1955).
837. Vorsatz B. Congr. group. avance. méthodes anal. spectrog. produits mét., 155 (1957).
838. Чецова Н. И. Материалы Первого Уральского совещания по спектроскопии 1956 г. Гос. научно-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, Свердловск, 1958, стр. 102—104.
839. Панкратова Н. И. Материалы Второго Всесоюзного совещания по спектроскопии, 1958 г. Гос. научно-техн. изд-во лит. по черной и цветной металлургии, Свердловск, 1959, стр. 128.
840. Куранов А. А., Пономарева В. Д., Чецова Н. И. ЖАХ, 15, 476—480 (1960).
841. Lincoln A. J., Kohler J. C. Analyt. Chem., 34, 1247—1251 (1962).
842. Lincoln A. J. Personal communication.

843. Harvey C. E., Spectrochemical Procedures, Applied Research Laboratories, Glendale, Calif., U. S. A., 1950.
844. Wark W. J., J. Opt. Soc. Amer., 41, 465 (1951).
845. Mellor J. W., A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Longmans, Green and Co., London, 1937.
846. Ayres G. H., Berg E. W., Analyt. Chem., 24, 465—469 (1952).
847. Bardócz A., Varsányi, Magyar Kern. Folyoirat, 60, 292 (1954).
848. Куранов А. А., Анализ благородных металлов, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 143—144.
849. Куранов А. А., Рукаша Н. П., Свиридовича М. М., Анализ благородных металлов, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 139—142.
850. Куранов А. А., Изв. АН СССР, Сер. физ., 23, 1140—1143 (1959).
851. Gunn E. L., Analyt. Chem., 28, 1433—1436 (1956).
852. MacNevin W. M., Hakkila E. A., Analyt. Chem., 29, 1019—1022 (1957).
853. Lincoln A. J., Davis E. N., Analyt. Chem., 31, 1317—1320 (1959).
854. Rabillon R., Griffoul R., Rev. Universelle Mines, 15, 536 (1959).
855. Neeb R., Z. analyt. Chem., 179, 21—29 (1961).
856. Carl H. P., Campbell W. J., Amer. Soc. Testing Materials, Spec. Tech. Publ., 157, 1953.
857. Jaycox E. K., J. Opt. Soc. Amer., 37, 162 (1947).
858. Walsh A., Spectrochim. Acta, 7, 108 (1955).
859. Lockyer R., Hames G. E., Analyst, 84, 385—387 (1959).
860. Elwell W. T., Research and Development, 6, 50 (1962).
861. Quinn V. P., Wagner C. D., Analyt. Chem., 32, 317—323 (1960).
862. Jenkins E. N., Smales A. A., Quart. Rev., 10, 83—107 (1956).
863. Jowanowitz L. S., McNatt F. B., McCarley R. E., Martin D. S., Jr., Analyt. Chem., 32, 1270—1272 (1960).
864. Killick R. A., Morris D. F. C., Talanta, 8, 601—604 (1961).
865. Hannay N. B., Science, 134, 1220 (1961).
866. Bills K. M., Metallurgia, 63, 45—51 (1961).
867. Chow A., Private communication.
868. Robinson W. O., Dudley H. C., Williams K. T., Byers H. G., Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed., 6, 274—276 (1934).

ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абрахамчик (Abrahamezik E.) 1, 101, 113
 Аверкиев Н. 2, 85
 Авилов В. Б. 2, 129
 Адамс (Adams H.) 1, 205, 254
 Айронсайд (Ironside R.) 2, 192
 Александров В. А. 2, 199
 Аллан (Allan W. J.) 1, 235, 271; 2, 178
 Альбов М. Н. 2, 280
 Альварес (Alvarez R.) 2, 225
 Амбергер (Amberger C.) 2, 57
 Андерсон Дж. (Anderson J. R. A.) 1, 118
 Андерсон К. (Anderson C.) 2, 169
 Анисимов С. М. 1, 178
 Антони (Antony U.) 2, 63
 Аояма (Aoyama S.) 1, 37, 76
 Ардах (Ardagh E.) 2, 256
 Аренс (Ahrens L. H.) 1, 178; 2, 286
 Асклунд (Asklund A. M.) 1, 277
 Ассарсон (Assarsson S. O.) 1, 277
 Аткинсон (Atkinson R. H.) 2, 101
 Аттерберг (Atterberg A.) 2, 66
 Ашицава (Ashizawa T.) 1, 117
 Бабаева А. В. 2, 297
 Багбанлы И. М. 2, 82
 Байе (Baye L. J.) 2, 17, 50
 Байерс (Byers J.) 1, 219
 Бальц (Balz P.) 1, 22
 Банистер (Bannister C.) 1, 219
 Банковский Ю. А. 1, 107; 2, 221
 Бард (Bard A.) 2, 131
 Бардодей (Bardodej Z.) 2, 180
 Бардок (Bardocz A.) 2, 329
 Барковский В. Ф. 2, 257
 Баумбах (Baumbach H.) 2, 92
 Бауэр (Bauer E.) 1, 117
 Белова В. И. 2, 297
 Белчер (Belcher R.) 2, 124, 278
 Белью (Bellew W.) 2, 159
 Беневоленский И. 2, 67
 Бенкс (Banks C.) 2, 48, 146, 152, 233
 Берг Р. (Berg R.) 2, 280
 Берг Э. (Berg E. W.) 1, 86; 2, 44, 81, 329
 Бергштрессер (Bergstresser K.) 2, 161
 Берджесс (Burgess S. K.) 1, 41, 42
 Берман (Berman S. S.) 1, 79, 84, 85; 2, 192, 203, 208, 245, 248, 250
 Берстталл (Burstell F.) 1, 82
 Берцелиус (Berzelius J. J.) 1, 51; 2, 63
 Бетль (Bettel W.) 1, 287, 289; 2, 22, 268
 Бети (Betz E.) 1, 16
 Бимиш (Beamish F. E.) 1, 19, 23—25, 27, 28, 30, 58, 77, 81, 150, 179, 294; 2, 83, 162, 170, 178, 196, 207, 208, 251, 258, 284
 Битгес (Betges W.) 2, 57
 Блазиус (Blasius E.) 1, 116, 171, 174, 175, 192
 Блейер (Bleyer B.) 2, 273
 Блок (Block W.) 2, 277
 Блэкмор (Blackmore A. P.) 2, 70—72
 Бобтельский (Bobtelsky M.) 2, 104, 105, 113, 132, 237
 Богнар (Bognar J.) 2, 171
 Боде (Bode H.) 2, 60
 Боллетер (Bolleter W.) 2, 201
 Бомон (Beaumont F.) 2, 273
 Боровик С. А. 2, 297
 Брандт (Brandt W.) 2, 148
 Браница (Branicia M.) 2, 168
 Брантон (Brunton T.) 1, 256
 Бристоу (Brastow W. C.) 2, 57
 Б्रекенридж (Brekenridge I.) 2, 167
 Брюлл (Brüll L.) 2, 119
 Бурриель (Burriel F.) 2, 57, 110
 Бусев А. И. 2, 55, 227, 236
 Буфатин О. И. 2, 286
 Бухарин А. Ф. 2, 125

Бхаттачария (Bhattacharya S. C.) 2, 49, 51, 219
 Бьюкенен (Buchanan O.) 2, 277
 Бэг (Bag S.) 2, 52
 Бэгби (Bugbee E. E.) 1, 213, 217, 254, 255, 264, 268, 274, 286, 289; 2, 55
 Бэрфут (Barefoot R. R.) 1, 150, 157, 240, 242

Вагнер В. (Wagner V.) 2, 197, 230
 Вагнер Г. (Wagner H.) 2, 132
 Вагнер Т. (Wagner T.) 1, 22
 Вагнер Э. (Wagner E.) 2, 246
 Вада (Wada I.) 1, 101
 Вайсброд (Weisbrod F.) 2, 129
 Ванькин В. Я. 2, 286
 Ванино (Vanino L.) 2, 85, 118
 Van Лун (Van Loon J. C.) 1, 280
 Van дер Вурт (van der Voort) 2, 297
 Варсаный (Varsanyi) 2, 329
 Васильева Е. В. 2, 279
 Ватанабэ (Watanabe K.) 1, 16, 37, 76; 2, 28, 196
 Вахтель (Wachtel U.) 1, 171
 Вейл (Weyl W.) 2, 273
 Вёлер (Wöhler L.) 1, 22, 43, 44, 45
 Вельблинг (Wöbling H.) 2, 242
 Вентурелло (Venturello G.) 1, 117
 Вильм (Wilm T.) 1, 203, 204
 Вильсон К. (Wilson C. L.) 1, 74, 109—111, 294
 Вильсон Л. (Wilson L. C.) 1, 294
 Вильсон Р. (Wilson R. F.) 2, 17, 28, 50
 Виннинг (Veening H.) 2, 148
 Вициан (Viczian B.) 2, 132
 Вогринц (Wögrinz A.) 1, 289
 Войт (Voight A.) 2, 155, 157, 161
 By (Woo S.) 2, 106
 Вуасю (Voicu V.) 2, 28, 236
 Вуллок (Woolcock C.) 2, 132
 Вуллард (Woollard B.) 2, 271
 Вулф (Woolf A.) 2, 265
 Вульф (Wolfe S. E.) 1, 286
 Вундер (Wunder M.) 2, 43, 50, 78
 Выдра (Vydra F.) 2, 271

Гаглиарди (Gagliardi E.) 2, 38, 56, 66
 Гаева Н. Ф. 2, 67
 Гайде (Gahide M.) 2, 110
 Гануш (Hanus J.) 2, 48
 Гардиер (Gardner R.) 2, 192

Гаррини (Garrini E.) 2, 122
 Гатос (Gatos H.) 2, 127
 Гейльман (Geilmann W.) 2, 20, 56, 65, 73, 155, 179, 262
 Гейн В. О. 2, 277
 Гендерсон (Henderson J.) 1, 206
 Георгиу (Gheorghiu C.) 2, 18
 Герлах (Gerlach W. A.) 2, 297
 Гершлаг (Herschlag V.) 2, 118, 120
 Гиббс (Gibbs W.) 1, 75
 Гилкрист (Gilchrist R.) 1, 50, 56, 83, 90, 97, 127—129, 159, 160, 162; 2, 13, 19, 31, 45, 56, 84, 240
 Гинзбург В. Л. 2, 285
 Гинзбург С. И. 2, 89, 90, 97, 101, 204
 Глемзер (Glemser O.) 2, 52
 Голл (Hall W. T.) 2, 57
 Гольбрайх З. Е. 2, 43
 Гольдшмидт (Goldschmidt V. M.) 2, 283, 284
 Гольдштайн (Goldstein G.) 2, 183, 186
 Гордон К. (Gordon C. L.) 2, 310
 Гордон Л. (Gordon L.) 1, 34; 2, 44
 Гото (Goto H.) 2, 271
 Гофман И. (Hoffman I.) 1, 250
 Гофман Л. (Hoffman L.) 1, 205; 2, 13, 82
 Грабер (Graber H.) 2, 31
 Грандадам (Grandadam P.) 1, 43
 Грант (Grant N.) 2, 256
 Грей (Gray J.) 1, 253
 Гримли (Grimly R. T.) 1, 51
 Гринберг А. А. 2, 98, 100, 112, 113
 Гриффул (Griffoul R.) 2, 330
 Гриффи (Griffi F.) 2, 119
 Гриффит (Griffith L.) 1, 205
 Грубе (Grube G.) 1, 44
 Губельбанк С. М. 2, 109, 110
 Гудхью (Goodhue E.) 2, 245, 248, 250
 Гунн (Gunn E. L.) 2, 330
 Гутбир (Gutbier A.) 1, 22, 46; 2, 32, 43, 57
 Гух (Gooch F.) 2, 118
 Гхош (Ghosh A. N.) 1, 117
 Дабрисей (Dubrisay R.) 1, 117
 Давиташвили Е. Г. 2, 87
 Дантон (Dunton M. L.) 1, 118
 Датт (Dutt N.) 2, 236
 Датта (Datta S. K.) 2, 53
 Де Аскона (de Azcona J. M. L.) 2, 285
 Дебре (Debray H.) 1, 41, 51, 202

Девиль (Deville H. Sant-Clare) 1, 41, 51, 202
 Де Вилье (de Villers D. B.) 2, 282
 Де Говре (de Hovre) 2, 53
 Дейв (Dave J. S.) 2, 54
 Дейвис К. (Davis C.) 1, 203, 240; 2, 43, 242
 Дейвис Э. (Davis E. N.) 2, 330
 Де Конинк (de Koninck) 2, 111
 Де Лазло (de Laszlo H.) 2, 283
 Делепин (Delépine M.) 1, 12
 Дель Фресно (Del Fresno C.) 2, 130
 Дема (Dema I.) 2, 28, 236
 Денк (Denck W.) 2, 82
 Де Форд (De Ford D.) 1, 63; 2, 161
 Джейкокс (Jaycox E. K. J.) 2, 332
 Джеймисон (Jamison A.) 2, 124
 Джеймс (James G. S.) 1, 144
 Джеймсон (Janeson P. E.) 2, 84
 Джекобс (Jacobs W.) 2, 159, 198, 228
 Джексон Д. (Jackson D. S.) 2, 26, 38, 63, 64
 Джексон Э. (Jackson E.) 1, 79
 Джонстон (Johnston C.) 1, 219
 Джуптиер (von Juptner H.) 2, 129
 Добернейер (Döbereiner F.) 1, 90
 Донау (Donau J.) 2, 86
 Дот (Doht R.) 2, 64
 Дюваль (Duval C.) 1, 53; 2, 38, 39, 44, 50, 56, 57, 61, 63, 69, 73, 74, 79
 Дюкре (Ducret L.) 1, 98
 Дюпарк (Duparc L.) 1, 203; 2, 42
 Есида (Yosida Y.) 1, 101
 Жаркова З. П. 2, 124
 Жемчужный С. Ф. 1, 204
 Жоли (Joly A.) 1, 22
 Зайдель А. Н. 2, 286
 Захариасен (Zachariasen H.) 1, 179
 Зауэрбронн (Sauerbrunn R.) 2, 171, 178, 179
 Звягинцев О. Е. 2, 124, 166, 280
 Зебеледи (Szebelledy L.) 2, 132
 Зееман (Seemann L.) 2, 85
 Зингер (Singer A.) 2, 167
 Зогани (Sogani N.) 2, 219
 Ивамура (Iwamura A.) 2, 283
 Иванютин М. И. 2, 55, 236
 Ивкович (Ivkovich V.) 2, 85
 Ивонина О. М. 2, 233
 Иевиньш А. Ф. 1, 107; 2, 221
 Икеда (Ikeda T.) 2, 74
 Индовина (Indovina R.) 2, 279
 Инман (Inman W. R.) 1, 38; 2, 246, 248
 Иси (Ishi R.) 1, 101; 2, 74
 Иситзука (Ishitsuka H. G.) 2, 297
 Ито (Ito T.) 2, 279
 Ие (Yeh S.) 2, 278
 Илек (Iilek A.) 2, 48
 Ию (Yoe I. H.) 1, 99, 100, 105, 106, 283; 2, 80, 156, 159, 176, 180, 184, 190, 197, 214, 218, 230, 248, 251, 257, 270
 Йост (Yost D.) 2, 89, 100
 Кавана (Kavanagh J. M.) 1, 62
 Калитеевский Н. И. 2, 286
 Калиев А. П. 2, 87
 КАО (Kao C. H.) 1, 98
 Карабаш А. Г. 2, 104
 Карл (Carl H. P.) 2, 331
 Карпов Б. Г. 1, 204; 2, 240
 Картунен (Karttunen I.) 2, 192
 Катчиков С. М. 2, 297, 298
 Катчинская С. Е. 2, 286
 Квик (Quick Q.) 2, 203, 204
 Кейли (Caley E. R.) 2, 86
 Кёлер (Koehler W.) 2, 298, 329
 Кельвин (Kelvin) 1, 41
 Кембер (Kember W. B.) 1, 182
 Кемп (Kemp G.) 2, 75
 Кемпбелл П. (Campbell P. F.) 1, 49
 Кемпбелл П. (Campbell P. F.) 1, 49
 Кемпбелл У. (Campbell W. J.) 2, 331
 Кеннеди (Kennedy M. R.) 2, 12
 Кениессен (Quennessen L.) 2, 73
 Керропах (Currah J. E.) 1, 63; 2, 55, 68, 166
 Керстинг (Kersting R.) 2, 101
 Киба (Kiba I.) 2, 74
 Кинг (King J. T.) 1, 286
 Кинц (Kienitz H.) 2, 29, 94
 Кинунен (Kinnunen J.) 2, 108
 Киркланд (Kirkland I.) 1, 105, 106, 2, 218, 248, 251, 257
 Киршман (Kirschman H.) 2, 90
 Кис (Kiess C. C.) 2, 297
 Киселева Л. В. 2, 227
 Киселева Л. В. 2, 227
 Клабо (Klabau W.) 1, 283, 2, 262, 263

Клайтон-Боксall (Clayton-Boxall C. F.) 1, 286, 287
 Клаус К. К. 1, 22
 Клементс (Clements F. S.) 2, 282
 Клобье (Klobbie E.) 2, 90
 Клутт (Cluett M. L.) 1, 84; 2, 93, 99
 Княжева Г. В. 2, 125, 222
 Кобури (Coburn H.) 1, 179; 2, 246
 Кодама (Kodama K.) 2, 226, 231, 238
 Кожухова М. А. 2, 86
 Козяр М. П. 2, 99
 Кол (Cole H.) 2, 269
 Кол (Caul H. J.) 2, 86
 Коларик (Kolarik Z.) 2, 157
 Колбин Н. И. 1, 24, 25
 Колдуэлл (Caldwell W. E.) 1, 294
 Колер (Kohler J. C.) 2, 298—300
 Колтгофф (Kolthoff I. M.) 2, 63
 Комацу (Komatsu S.) 2, 237
 Конечный (Конеспу С.) 2, 157
 Конрад (Conrad A.) 1, 33, 108; 2, 251, 253
 Корбин (Corbin L.) 2, 159
 Корнетт (Cornett C. C.) 2, 290
 Косова В. В. 2, 129
 Костеню (Costeanu N.) 2, 280
 Коттон (Cotton T.) 2, 265
 Коуфалик (Coushalik F.) 1, 170
 Кох (Koch H.) 1, 113
 Кралич (Kraljic I.) 2, 280
 Краммет (Crummet W. B.) 1, 116
 Краус К. (Kraus K.) 1, 51, 171
 Краус Ф. (Krauss F.) 1, 22
 Криг (Krig J.) 2, 122
 Криге (Krieger O.) 2, 108, 208, 238
 Крид (Creed C. T.) 1, 286
 Кристенсен (Christensen A.) 2, 86
 Кропачев С. К. 1, 113
 Кроуэлл (Crowell W.) 2, 89, 90—92
 Крукс (Crooks W.) 1, 41
 Крусс (Kruss G.) 2, 82
 Ксавье (Xavier J.) 2, 235, 237
 Куеццо (Cuezzo J.) 2, 278
 Кульберг Л. М. 2, 257, 277
 Купер Р. (Cooper R. A.) 2, 69
 Купер У. (Cooper W. C.) 2, 282
 Куранов А. А. 2, 298, 329, 330,
 Кураш (Kuras M.) 2, 79
 Кушнер (Kushner J. B.) 1, 291
 Кюкенталь (Kükenthal H.) 1, 22
 Лавли (Lovely W.) 1, 204
 Лазарева М. Л. 1, 206
 Лакруа (Lacroix R.) 1, 45, 52

Ламак-Бруннер (Lamac-Brunner G.) 2, 83, 85, 86
 Лангер (Langer C.) 1, 219
 Лапин Л. Н. 2, 277
 Лапир Е. С. 2, 297
 Ларсен (Larsen R.) 2, 164
 Ледерер (Lederer M.) 1, 118
 Лейдье (Leidie E.) 2, 73
 Лейт (Lathe F.) 1, 203
 Лейтвейн (Leutwein F.) 2, 259
 Ленхер (Lenher V.) 1, 98; 2, 83, 118, 132
 Леспаньол (Lespagnol A.) 2, 121
 Лившиц Д. М. 2, 286
 Лингейн (Lingane J.) 2, 130, 131
 Линкольн (Lincoln A. J.) 2, 298—300, 330
 Ллойд (Lloyd J. K. W.) 1, 97
 Лодж (Lodge O.) 1, 41
 Локайер (Lockyer R.) 2, 339
 Ломакина Л. Н. 2, 50
 Лорд (Lord T. V.) 2, 285, 289, 295
 Лосев Н. Ф. 2, 286
 Лотт (Lott P. F.) 2, 44
 Лукач (Lukas J.) 2, 48
 Лундквист (Lundquist R. V.) 1, 295
 Льюис (Lewis C. L.) 2, 285, 286, 298, 321
 Люккези (Lucchesi A.) 2, 63
 Люкс (Lux H.) 1, 16, 17
 Магдалена (Magdalena V. A.) 2, 75
 Маджумдар (Majumdar A. K.) 1, 118; 2, 52, 54, 108, 184, 186, 235
 Мазуревич (Mazourievitch H.) 2, 66
 Майр (Mayr C.) 2, 50
 Мак-Брайд (McBryde W.) 1, 79, 84, 85, 99, 283; 2, 93, 99, 190, 191, 203, 205, 206, 208, 270
 Мак-Кей (McKay E. S.) 1, 84, 169
 Мак-Кой (McCoy T.) 2, 276
 Мак-Невин (MacNevin W. M.) 1, 84, 116, 118, 169; 2, 108, 208, 238, 330
 Мак-Нулти (MacNulty B.) 2, 271
 Малован (Malowan L. S.) 2, 75
 Мар (Mahr C.) 2, 82
 Маренков Е. А. 1, 242, 294
 Маркгем (Markham I.) 2, 192
 Маркс (Marks A.) 1, 179
 Мартин (Martin F.) 1, 44
 Маршалл (Marshall E.) 2, 168
 Масленников И. Н. 2, 286
 Меги (Magee R. J.) 1, 111
 Мейер А. (Meyer A.) 2, 222, 243, 248

Мейер В. (Meyer V.) 1, 30; 2, 63
 Мейер-Хойсен (Meyer-Hoissen H.) 2, 262
 Мейнард (Maynard J. L.) 1, 90, 94; 2, 79
 Мейнес (Maynes A.) 2, 190, 191, 205, 206
 Менис (Menis O.) 2, 232
 Мервилль (Merville R.) 2, 121
 Мережковский (Merejkovsky B.) 2, 262
 Мериканто (Merikanto B.) 2, 108
 Месарик (Mesaric S.) 2, 168
 Миамато (Mihamato M.) 2, 286
 Милаццо (Milazzo G.) 2, 96, 125
 Милиус (Mylius F.) 1, 98
 Миллер (Miller L. F.) 2, 13
 Мильнер (Milner O.) 2, 243, 244, 245
 Мингей (Mingaye J.) 2, 255, 256
 Мингуцци (Minguzzi C.) 2, 285
 Мозер (Moser L.) 1, 90; 2, 31
 Морачевский Ю. Б. 2, 44
 Морган (Morgan G.) 1, 22
 Морель (Maurel H.) 1, 98
 Мориц (Moritz H.) 2, 283
 Морли (Morley F.) 2, 118
 Моррис (Morris D. F. C.) 1, 97
 Музиль (Musil A.) 2, 22
 Мукачев В. М. 1, 76
 Мэггерс (Meggers W. F.) 2, 297
 Мэрло (Mairlot E.) 2, 130
 Мюллер И. (Muller I.) 2, 279
 Мюллер Л. (von Muller L.) 2, 32
 Мюллер Э. (Muller E.) 2, 113, 129—131
 Мюррей (Murray K.) 2, 122
 Нагель Г. (Nagel G.) 2, 273
 Нагель О. (Nagel O.) 1, 117
 Нанто (Naito T.) 2, 67
 Найт (Knight S.) 2, 153
 Нательсон (Natelson S.) 2, 265
 Наттен (Nutten A.) 2, 124, 278
 Неб (Neeb R.) 2, 155, 179, 182, 208, 330
 Недлер В. В. 2, 284
 Некрасова Г. А. 2, 48
 Нелл (Nell K.) 2, 262
 Нерсесова С. В. 2, 100, 113
 Нильш (Nielsch W.) 2, 237
 Николаев А. В. 1, 64
 Ногареда (Nagareda C.) 1, 29
 Ногареда (Nagareda C.) 1, 29
 Ноддак И. (Noddack I.) 2, 283
 Ноддак У. (Noddack W.) 2, 283
 Ноддак У. (Noddack W.) 2, 283

Оберлендер (Oberländer H.) 2, 298
 Оверхользер (Overholser L. G.) 1, 100; 2, 180, 214, 218

Огава (Ogawa E.) 1, 51
 Огбери (Ogburn S.) 1, 22; 2, 13, 51, 57, 69

Ои (Oii N.) 2, 233
 О'Лафлин (O'Laughlin I.) 2, 146, 152
 Олсон (Alsop I.) 2, 222

Ониши (Onishi H.) 2, 271
 Осмонд (Osmond R.) 2, 192
 Остин (Austin G. M.) 2, 87

Оtt (Ott W. L.) 2, 290, 298, 321

Паал (Paal C.) 2, 57
 Панкратова Н. И. 2, 298

Пантани (Pantani F.) 1, 103; 2, 224
 Паолони (Paoloni L.) 2, 96

Пардо (Pardo P.) 2, 284, 285
 Пасвир (Pasveer W.) 2, 297

Патнам (Putnam G.) 2, 269
 Патчин (Patchin G.) 1, 219

Паркер (Parker E.) 2, 121
 Паульсен И. А. 2, 276

Певзнер С. М. 2, 276
 Пейн (Peyne S. T.) 1, 97, 193, 194

Пеникук (Pennycuick S.) 2, 132
 Перри Н. (Perry N. W.) 1, 202

Перри С. (Perry S.) 2, 192
 Песис (Pesis A. S.) 2, 50

Петерс (Peters C.) 2, 283, 284, 287
 Петерсон К. (Peterson K.) 1, 277

Петерсон Х. (Peterson H.) 2, 112, 117
 Пешков И. А. 2, 125

Пешкова В. М. 2, 44, 221, 225, 233
 Пижо (Pigeon L.) 1, 29

Пиккарди (Piccardi G.) 1, 103; 2, 224
 Пилипенко А. Т. 2, 161

Пино-Перес (Pino Perez F.) 2, 48, 57, 110

Пич (Peitsch R.) 2, 22, 38, 56, 66
 Плаксин И. Н. 1, 29, 205, 242; 2, 86, 280

Пламмер (Plummer M. E. V.) 1, 179, 281

Планк (Plank I.) 2, 279
 Плейт (Plate W.) 1, 42, 45, 46

Поллард (Pollard W. B.) 1, 39, 83, 97, 110, 103, 105; 2, 20, 26, 75, 83, 97, 110, 122—125, 248, 257, 262

Полуэктов Н. С. 2, 248, 263
 Попова Н. Н. 1, 285

Пржевальский Е. С. 1, 107; 2, 215, 221
 Продингер (Prodinger W.) 2, 50

- Прокофьева И. В. 2, 38, 67, 97, 99
 Протопопеску (Protopopescu C.) 2, 86
 Прошенкова Н. Н. 2, 93, 113
 Птицын Б. В. 2, 99
 Пшеницын Н. К. 1, 90, 176, 206; 2, 12, 38, 39, 48, 67, 89, 90, 95, 97, 99, 101, 204, 233
 Пьянков Н. И. 2, 286
 Рабилон (Rabilon R.) 2, 330
 Ради (Rady G.) 2, 127, 273
 Райан Д. (Ryan D. E.) 2, 25, 49, 51, 61, 195—197, 215, 253
 Райан У. (Ryan W.) 1, 91, 119
 Райдл (Reidl E. Z.) 2, 297
 Райс (Rice E.) 2, 231
 Рапп (Rupp E.) 2, 111, 118
 Расселл (Russell J. J.) 2, 83
 Рауб (Raub E.) 1, 42, 45, 46
 Раух (Rauch A.) 2, 130
 Рёблинг (Roebling W.) 2, 81
 Редфорд (Radford A.) 2, 234
 Рей (Ray P.) 2, 237
 Рейнс (Rains T.) 2, 232
 Рейпер (Raper A. R.) 2, 297
 Рексин (Rexin D.) 1, 174, 175
 Реми (Remy H.) 1, 22, 44, 49
 Ренауэр (Renauer E.) 1, 22
 Рид (Reed S. A.) 2, 48
 Риккард (Rickard R.) 2, 168
 Римсайт (Rimsaitė Y.) 2, 285, 289, 295
 Риолу (Riolu C.) 2, 122
 Рисмейер (Riesmeyer A. H.) 2, 51
 Рис-Эванс (Rees-Evans D. B.) 1, 97, 119, 120
 Ричардс (Richards R.) 1, 255, 256
 Робинсон (Robinson F.) 2, 239
 Роджерс (Rogers W. J.) 1, 55, 58
 Розе (Rose H.) 2, 56
 Рольваген (Rollwagen W.) 2, 297
 Ромбок (Rombock L.) 2, 29, 94
 Росс (Ross L.) 2, 164
 Росслер (Rossler L.) 2, 85
 Роств (Rost Fr.) 2, 284
 Рошат (Rochat R. J.) 1, 294
 Рубини де Трецио (Rubini de Treccio D.) 2, 257
 Рудхайус (Roodhous C. E.) 1, 289
 Рукиша Н. П. 2, 329
 Русден (Rusden H.) 1, 206
 Рутгарт (Ruthardt K.) 2, 297
 Рэй (Ray P. C.) 2, 66
 Рябов А. Н. 1, 24, 25
- Рябчиков Д. И. 2, 90, 92, 96, 100, 104, 113, 125
 Са (Sa A. M.) 2, 51
 Савариар (Savariar C.) 2, 186
 Савельсберг (Savelsberg W.) 1, 206
 Савченко Г. С. 2, 240
 Сайни (Saini G.) 1, 117
 Санто (Saito S.) 2, 90, 91
 Салария (Salaria G. B. S.) 2, 30, 38, 56, 65
 Сальская Л. Г. 2, 97
 Сароси (Sarosi S.) 2, 171
 Сведберг (Svedberg T.) 2, 259
 Свиридова М. М. 2, 329
 Сейл (Sale P. D.) 1, 42
 Селиверстов Н. С. 1, 204
 Сен (Sen B.) 2, 229, 275
 Сен-Гупта (Sen Gupta I.) 1, 62; 2, 108, 163, 184
 Сендел (Sandell E.) 1, 56; 60, 122; 2, 141, 151, 154, 155, 171, 178, 179, 189, 242, 256, 264, 265, 269
 Сенн (Senn W. L.) 1, 86
 Сен-Сарма (Sen-Sarma P.) 2, 236
 Серебренников В. В. 2, 87
 Середа И. П. 2, 161
 Серио (Serio F.) 2, 279
 Сет (Seath J.) 2, 83
 Сибори (Seaborne N.) 2, 256
 Сильверман (Silverman L.) 2, 86
 Синицын Н. М. 1, 64
 Сит (Seath J.) 1, 294; 2, 284
 Скоби (Scobie A. G.) 2, 285, 288, 289, 295
 Скотт (Scott W. W.) 2, 32, 55, 118
 Смит Д. (Smith D. M.) 2, 298
 Смит Л. (Smith L. E.) 1, 294
 Смит М. (Smith M.) 1, 254; 2, 191, 233
 Смит Э. (Smith E. A.) 1, 213, 217, 274
 Согани (Sogani N. C.) 2, 51
 Сомея (Someja K.) 2, 122
 Спаку (Spacu P.) 2, 18
 Сливак Ф. Г. 2, 248
 Станбери (Stanbury W.) 2, 269
 Статис (Stathis E.) 2, 127
 Стайсс (Stauss H. E.) 2, 297
 Стеллинг (Stelling O.) 2, 113
 Стивенсон (Stevenson P. C.) 1, 116, 170
 Стил (Steele E.) 2, 156, 176
 Стимсон (Stimson F. J.) 2, 297
 Стонер (Stoner G.) 2, 164

- Струшинский (Struszynski M.) 1, 109; 2, 246
 Суворовская Н. А. 2, 280
 Судиловская Е. М. 2, 121
 Сунгер (Swanger W. H.) 2, 83
 Сурасити (Surasiti C.) 2, 141
 Сырокомский В. С. 2, 93, 109, 110, 113
 Таймини (Taimni I. K.) 2, 30, 38, 56, 65
 Таки (Taki K.) 2, 237
 Талати (Talati A. M.) 2, 54
 Танаиев И. В. 2, 87
 Танаиев Н. А. 2, 278
 Тандон (Tandon S. G.) 2, 49
 Танцлер (Tänzler K.) 2, 113, 130
 Тарасевич Н. И. 2, 50
 Тасиро (Tashiro M.) 2, 44
 Тафли (Tuffly B.) 1, 101, 2, 190, 238
 Теббен (Tebben A.) 1, 44
 Тертипис (Tertipis G. G.) 1, 77
 Тирс (Thiers R.) 1, 59, 63, 64, 69, 71
 Томингас (Tomingas N.) 2, 282
 Тредвелл (Treadwell F. P.) 2, 57
 Тренкнер (Trenkner C.) 1, 22
 Трокович (Trokowicz I.) 2, 125
 Троост (Troost L.) 1, 30
 Тусини (Toisi K.) 2, 284
 Тумбс (Toombs C.) 1, 253
 Тюрингер (Thüringer V.) 2, 43, 50, 78
 Убальдини (Ubaldini I.) 1, 75; 2, 67
 Уизерс (Withers D. F.) 2, 282, 297, 298
 Уилкин (Wilkin D.) 1, 51
 Уилсон (Wilson G.) 2, 159
 Уингфилд (Wingfield H.) 2, 184
 Уичерс (Wichers E.) 1, 34, 36; 2, 310
 Умемура (Umemura T.) 2, 82
 Уолш (Walsh A.) 2, 339
 Уомак (Womack C. M.) 2, 28
 Уорк (Wark W. J.) 2, 285, 305, 307
 Уотсон (Watson R.) 2, 124
 Усова М. С. 2, 67
 Уэйкфилд (Wakefield D. B.) 2, 44
 Уэллс Р. (Wells R. A.) 1, 119, 182
 Уэлс У. (Wells W.) 2, 179
 Уэллс У. (Wells W.) 2, 276
 Уэст (West P.) 2, 61
 Уэстленд (Westland L.) 2, 61
 Уэстленд (Westland A.) 1, 25, 27, 58, 59, 62, 81; 2, 61, 162, 170, 196, 207, 251
 Файгль (Feigl F.) 1, 20; 2, 63
 Файе (Faye G.) 2, 246, 248
 Фалько (Falco F.) 2, 57
 Федоренко Н. В. 2, 39, 95
 Федоров И. А. 2, 12
 Федорова А. Н. 1, 204
 Фейе (Faye P. V.) 1, 38
 Фейнер (Fainer P.) 2, 49
 Феллер (Fellner C.) 2, 43
 Фигуровский Н. А. 2, 248
 Финк (Fink C.) 2, 269
 Фитцджеральд (Fitzgerald J. U.) 2, 12
 Фишер М. (Fischer M.) 1, 192, 206
 Фишер Х. (Fischer H.) 2, 273
 Флашка (Flaschka H.) 2, 108
 Фоконье (Fauconnier P.) 2, 39, 44, 63, 74
 Форзатц (Vorsatz B.) 2, 298
 Форрестер (Forrester I.) 2, 190
 Фотердилл (Fothergill S. J. R.) 2, 282
 Фрайзер (Fraser A.) 1, 243, 247, 249, 293
 Фрайзер (Fraser J. G.) 1, 30, 102; 2, 47
 Франчески (Franceschi G.) 2, 130
 Фрезениус (Fresenius) 1, 41
 Фрей (Frey W.) 1, 43
 Фреми (Freym) 1, 51
 Френч (French H.) 2, 129
 Фридман И. Д. 1, 114, 285
 Фуа (Foix A.) 2, 279
 Фултон (Fulton C.) 1, 263
 Фурнье (Fournier R.) 1, 119
 Хаккила (Hakkila E. A.) 2, 330
 Хаккоффер (Hackhofer H.) 1, 90
 Хамптон (Hampton W. H.) 1, 203
 Хара С. (Hara S.) 2, 265
 Хара Т. (Hara T.) 2, 151, 155
 Харви (Harvey C. E.) 2, 310
 Харви (Harvey A. E.) 2, 80
 Хартвагнер (Hartwagner F.) 2, 118
 Хэй (Howe I.) 1, 89
 Хаузер (Hauser A.) 2, 297
 Хвастовская (Chwastowska I.) 1, 109; 2, 246
 Хвостова В. П. 2, 221
 Хедемани (Hedemann Fr.) 2, 284
 Хемес (Hemes G. E.) 2, 339
 Хеймс (Haines R. L.) 2, 25
 Хейс (Haines R. L.) 2, 48
 Хейс (Hayes J. R.) 2, 48
 Хейтланд (Heitland H. J.) 1, 47
 Хейфци А. Л. 2, 297, 298

Хект (Hecht F.) 2, 83, 85, 86
 Хилл (Hill M.) 1, 19, 23, 24, 28
 Хинц (Hintz E.) 2, 111
 Хирано (Hirano S.) 2, 131
 Хольцер (Holzer H.) 1, 127—129, 162; 2, 43, 47, 48, 84
 Хотефелле (Hautefeuille P.) 1, 30
 Хоули (Howley J. E.) 2, 285, 289, 295, 298, 310, 321
 Храпай В. П. 2, 282
 Хукер (Hooker D.) 2, 233
 Хьюз (Hues A.) 2, 192
 Цаплинский (Czaplinski A.) 2, 125
 Цауссингер (Zaussinger E.) 1, 127—129, 162; 2, 84
 Целиковский (Celikovsky I.) 2, 271
 Циглер (Ziegler M.) 2, 52, 277
 Цинтль (Zintl E.) 2, 130
 Цобарь Л. И. 2, 129
 Цукерман (Zuckerman I.) 2, 265
 Чакрабарти (Chakrabarty M. M.) 1, 118; 2, 54, 235
 Чандли (Chandlee G. C.) 2, 48
 Ченелли (Chenelly R.) 2, 192
 Ченцова Н. И. 2, 298
 Чечнева А. Н. 2, 279
 Чигнер (Zschiegner H. E.) 2, 43
 Чидди (Chiddy A.) 1, 289
 Чжен (Cheng K.) 2, 225
 Чжень (Chen T.) 2, 278
 Чугаев Л. А. 2, 67, 178
 Шабарин С. К. 1, 29
 Шамп (Champ P.) 2, 39, 44, 63, 74
 Шаннон (Shannon D. W.) 2, 12
 Шарп (Sharpe A. G.) 2, 44
 Шах (Shah B.) 1, 294
 Шахова Е. И. 2, 124
 Шваб (Schwab G. M.) 1, 117
 Швайбольд (Schwaibold I.) 2, 273
 Швайцер (Schweitzer E. Z.) 2, 297
 Швах (Svach M.) 1, 170
 Швиттер (Schwittter N.) 1, 205
 Шёллер (Schoeller W. R.) 2, 40, 58, 60
 Шервуд (Sharwood W. J.) 1, 217, 263

Шефер (Schäfer H.) 1, 44, 47, 49
 Шима (Shima M.) 2, 273
 Шиокава (Shiokawa T.) 2, 167, 171, 240
 Шипман (Shipman G.) 2, 243—245
 Шленская В. И. 2, 22, 44
 Шлехт (Schlecht W. G.) 1, 34; 2, 310
 Шмидт (Schmidt W.) 2, 50
 Шмуляковский Я. Е. 2, 246
 Шнайдерман С. Я. 2, 279, 280
 Шнейдерхён (Schneiderhöhn H.) 2, 283
 Шола (Shaula S.) 2, 85
 Шонтал (Schontal R.) 2, 53
 Шрейнер (Schreiner H.) 2, 262
 Штамова С. М. 1, 205
 Штамрейх (Stammreich H.) 2, 86
 Штейгер (Steiger B.) 2, 153, 161, 180
 Штейн (Stein) 2, 190
 Штрасгейм (Strasheim A.) 2, 282
 Штрайхер (Streicher S.) 1, 30
 Шуновер (Schoonover I. C.) 2, 86
 Шютценбергер (Schützenberger P.) 1, 29
 Эванс Дж. (Evans J. K.) 1, 33, 108; 2, 251, 253
 Эванс Х. (Evans H.) 2, 192
 Эдисон (Eddison T.) 1, 41
 Эйзенштадтер (Eisenstadter I.) 2, 237
 Элуэлл (Elwell W. T.) 2, 339
 Эль Гебели (El Guebely M.) 2, 166
 Эрдей (Erdey L.) 2, 127, 273
 Эредиа (Heredia P.) 2, 278
 Эрс (Ayres G.) 1, 101; 2, 12, 44, 45, 157, 161, 162, 179, 190, 201, 203, 222, 234, 238, 243, 244, 248, 329
 Эфендиев Ф. М. 2, 284
 Яковлева Е. А. 1, 90
 Ямасаки (Yamasaki K.) 2, 48
 Янаш (Jannasch P.) 2, 57
 Янг К. (Young C.) 2, 120
 Янг Р. (Young R.) 2, 248
 Янг Ф. (Young F.) 1, 101, 154; 2, 12, 157, 161, 162, 198
 Янота (Yanota H.) 2, 234
 Ясим (Jasim F.) 1, 111
 Яffe (Yaffe R.) 2, 155, 157, 161

Азотная кислота, действие на платиновые металлы, см. Соляная кислота
 Атомноабсорбционная спектроскопия, определение следов благородных металлов 2, 338
 Аффинированные металлы, спектральный анализ
 иридия 2, 324
 палладия 2, 316
 платины 2, 295, 300, 304, 310
 родия 2, 321
 рутения 2, 326
 Бура плавленая 1, 209
 Веркблей 1, 215
 Висмут, сплавление с платиновыми металлами 1, 37
 Гетерометрическое титрование
 золота 2, 133
 палладия 2, 104
 платины 2, 113
 прибор 2, 355
 Гидролитическое осаждение
 иридия 2, 36
 осмия 2, 19
 палладия 2, 56
 родия 2, 30
 рутения 2, 9
 Глет 1, 209
 Железо метеоритное, определение осмия 1, 121
 Железо-медио-никелевый сплав, пробирная плавка 1, 278
 Золото
 окислы 1, 53
 определение в моче 2, 126
 — покрытиях 2, 267
 — растворах гальванических ванн 1, 291
 — сплавах, слитках 2, 86, 280
 — цианистых растворах 1, 285, 286, 289, 291, 293, 294
 — гетерометрическое 2, 133
 — гравиметрическое
 — N, N-бromo-C-тетрадецилбета-нил-C-тетрадецилбетанином 2, 80
 — гидрохиноном 2, 76
 — перекисью серы 2, 83
 — диметилглиоксизом 2, 78
 — 2-меркаптобензоизотиазолом 2, 78
 определение гравиметрическое нитратом натрия 2, 84
 — 8-оксихинолином 2, 78
 — органическими восстановителями 2, 78
 — перекисью водорода 2, 85
 — солью Рейнеке 2, 82
 — сульфатом железа 2, 82, 84
 — тетраэтиламмонийхлоридом 2, 78
 — тиогликоловой кислотой 2, 81
 — тионалидом 2, 81
 — тиофенолом 2, 79
 — уротропином 2, 78
 — цитарином 2, 78
 — щавелевой кислотой 2, 75
 — кулонометрическое 1, 130; 2, 131
 — пробирное 1, 17
 — спектрофотометрическое
 — аминами 2, 278
 — аминокислотами 2, 279
 — о-аминофениларсновой кислотой 2, 278
 — аскорбиновой кислотой 2, 280
 — бензидином 2, 279
 — бриллиантовым зеленым 2, 277
 — в виде бромоаурата 2, 270
 — галловой кислотой 2, 278
 — гексацианоферратом 2, 280
 — о-данизидином 2, 277
 — 5-(n-диметиламинобензилиденораданином) 2, 263
 — дитизоном 2, 273
 — малахитовым зеленым 2, 277
 — методом отражения 2, 280
 — α -нафтиламмонийхлоридом 2, 276
 — нитрозобензолом 2, 280
 — перекисью водорода 2, 279
 — полистиленгликолем 2, 277
 — родамином В 2, 271
 — тионалидом 2, 280
 — о-толидином 2, 259, 278
 — фенил- α -пиридинилкетоксизом 2, 275
 — фенолами 2, 278, 279
 — формальдегидом 2, 279
 — хлоридом олова(II) 2, 268
 — хлоридом ртути(I) 2, 275
 — хроматографическое 2, 280
 — титриметрическое 2, 117
 — аскорбиновой кислотой 2, 127
 — арсенитом натрия 2, 132

определение титриметрическое
гидрохиноном 2, 124
— двуокисью серы 2, 132
— иодометрическое 2, 117—122
— органическими восстановителями 2, 122
— сульфатом ванадила 2, 130
— гидразиния 2, 130
— железа(II) 2, 129
— 1, 10-фенантролином 2, 133
— хлоридом меди(I) 2, 130
— титана(III) 2, 130
— хрома(II) 2, 130
— цианидом калия 2, 132
отделение от платиновых металлов
ионным обменом 1, 113
осаждением 1, 91
— — — — — двуокисью серы 1, 92
— — — — — гидрохиноном 1, 91
— — — — — железа(II) сульфатом 1, 94
— — — — — нитритом натрия 1, 94
— — — — — тетраэтиламмонийхлоридом 1, 94
— — — — — щавелевой кислотой 1, 93
— — — — — экстракцией в виде бромида 1, 98
— — — — — изопропиловым эфиром 1, 99
— — — — — этилацетатом 1, 100

Ионообменное разделение
в растворах хлорной кислоты 1, 170
золота и железа, меди, никеля 1, 114
— и платиновых металлов 1, 113
палладия и иридия 1, 168
платиновых и благородных металлов 1, 171, 176, 178
платины и палладия, родия, иридия 1, 171
родия и иридия 1, 85, 86
— и платины, палладия, иридия 1, 69
Иридий
аффинированный спектральный анализ 2, 324
восстановление 2, 14
и серебро, бинарные системы 1, 221
окислы 1, 47
определение в платине 1, 159

определение в родиевой губке 1, 81
— — свинце 1, 157, 240; 2, 36
— — серебряных корольках 1, 143
— — гравиметрическое 2, 33
— — в виде гексахлороиридата аммония 2, 40
— — *п*-аминофенилдитиокарбаматом 2, 39
— — восстановителями 2, 39
— — гидролитическое 2, 36
— — 2-меркаптобензоизазолом 2, 35
— — сероводородом 2, 37
— — тетрафениларсония хлоридом 2, 40
— — тиомочевиной 2, 38
— — пробирным методом 1, 240
— — спектрофотометрическое 2, 199
— — *o*-дианизидином 2, 208
— — EDTA 2, 208
— — кристаллической фиолетовой лейкоформой 2, 200, 201
— — *p*-нитрозодиметиланилином 2, 200, 207
— — олова бромидом 2, 200, 203
— — смесью кислот 2, 200, 203
— — тетрафениларсония бромидом 2, 200, 208
— — церием(IV) 2, 200, 205
— — титриметрическое 2, 96
— — аскорбиновой кислотой 2, 100
— — гидрохиноном 2, 96
— — железа(II) сульфатом 2, 98
— — меди(I) хлоридом 2, 100
— — натрия тиосульфатом 2, 100
— — перманганатом 2, 100
— — титана хлоридом 2, 100
отделение от родия, см. Родий, отделение
осмистый, см. Осмистый иридий
прокаливание 2, 14
экстракция изоамиловым спиртом 1, 87

Каталитические методы определения осмия 2, 171
палладия 2, 240
рутения 2, 141, 167
Качественный спектральный анализ 2, 330
Кварц 1, 209
Кислород, действие при прокаливании на золото 1, 52
иридий 1, 47
осмий 1, 51

палладий 1, 45
платину 1, 40
родий 1, 46
рутений 1, 48
Концентраты, анализ 1, 193
Купелирование 1, 216

Линкольна и Колера методика спектрального определения 2, 300
Масс-спектроскопический анализ 2, 338
Метеориты, определение осмия и рутения 1, 121
Мокрые методы разделения шести платиновых металлов 1, 193—202

Неблагородные металлы
определение в них благородных 1, 130—138
отделение ионным обменом 1, 171
сплавление с благородными 1, 36
Нейтронно-активационный метод 2, 338

Окисление благородных металлов 1, 39
золота 1, 52
иридия 1, 47
осмия 1, 51
палладия 1, 45
платины 1, 40
родия 1, 46
рутения 1, 48

Окислы
золота 1, 53
иридия 1, 47
осмия 1, 51; 2, 186
палладия 1, 45
платины 1, 40
родия 1, 46
рутения 1, 48

Олово
как коллектор благородных металлов 1, 282
сплавление с платиновыми металлами 1, 38

Осмий
окислы 1, 51; 2, 186
определение в железо-медно-никелевых сплавах 1, 122
— — железе метеоритом 1, 121
— — метеоритах сидеритовых 1, 121
— — свинцовых сплавах 1, 123
— — гравиметрическое 2, 12

определение гравиметрическое акридином 2, 18
— — восстановителями 2, 23
— — гидролитическим методом 2, 19
— — органическими реагентами 2, 21
— — роданидом 2, 18
— — сероводородом 2, 23
— — стрихнина сульфатом 2, 13
— — тионалидом 2, 16
— — каталитическими методами 2, 171
— — спектрофотометрическое 2, 169
— — *m*-аминоbenзойной кислотой 2, 185
— — 1-амино-8-нафтоль-3, 6-дисульфокислотой 2, 185
— — *o*-аминофенол-*p*-сульфокислотой 2, 185
— — антрациновой кислотой 2, 177
— — гидрохиноном 2, 171
— — 1, 2-диксибензоль-3, 5-дисульфокислотой 2, 186
— — 3, 5-дикси-6-меркапто-1, 2, 4-триазином 2, 183
— — 1, 5-дифенилдигидразидом 2, 183
— — 3-меркапто-5-окси-6, 6-диметил-1, 6-дигидро-1, 2, 4-триазином 2, 183
— — 3-меркапто-5-окси-6-метил-1, 2, 4-триазином 2, 183
— — 1-нафтиламино-3, 5, 7-трисульфокислотой 2, 176, 184
— — орцинолом 2, 171
— — сульфаниловой кислотой 2, 184
— — тетрафенилфосфоний хлоридом 2, 182
— — тиомочевиной 2, 178
— — *o*-тиосемикарбазидизобутироамидом 2, 173, 183
— — *o*-тиосемикарбазидизобутиронитрилом 2, 183
— — титриметрическое 2, 90
— — гидразиния сульфатом 2, 91
— — железа(II) сульфатом 2, 92
— — калия иодидом 2, 89
— — натрия тиосульфатом 2, 92
— — потенциометрическими методами 2, 91
— — титана хлоридом 2, 92
— — хрома(II) сульфатом 2, 92
— — пробирным методом 1, 233
отделение от рутения 1, 54, 66, 67
— — экстракцией 2, 144

отделение от рутения экстракцией в виде соединения с дифенилтиомочевиной 1, 73
— тетрафениларсонием 1, 74
— органическими растворителями 1, 71
Осмистый иридий, анализ 1, 161
Осмия четырехокись 2, 186
окислители для отгонки
— азотная кислота 1, 60
— бромат натрия — серная кислота 1, 62
— гипохлорит натрия 1, 63
— другие окислители 1, 64
— перекись водорода 1, 61
— хлорная кислота 1, 62
растворы для поглощения
— бромистоводородная кислота 1, 57
— едкий натр 1, 55
— перекись водорода 1, 58
— соляная кислота 1, 55
— соляная кислота — двуокись серы 1, 56
— соляная кислота — тиомочевина 1, 58

Палладий
аффинированный, спектральный анализ 2, 316
окислы 1, 45
определение гравиметрическое
— анилином 2, 53
— анилина производными 2, 53
— *n*-аминоацетофеноном 2, 53
— β -аминопиколиновой кислотой 2, 52
— *n*-аминосалициловой кислотой 2, 53
— ацетиленом 2, 57
— бензоилметилглиоксимом 2, 48
— α -бензониксом 2, 49
— 1, 2, 3-бензотриазолом 2, 50
— α , β -бис-(оксимино)-акето-ацет- α -толуидином 2, 52
— восстановителями 2, 57
— гидролитическое 2, 56
— диметилглиоксимом 2, 42—47
— 1, 3-диметил-4-имино-5-оксиминоаллоксаном 2, 52
— α , β -диоксимидацетоацетилидом 2, 54
— диэтилдитиофосфорной кислотой 2, 55
— калия бихроматом 2, 53

определение гравиметрическое
— о-карбоксизонитрозоацеталидом 2, 53
— меркаптанами 2, 54
— 2-меркаптобензимидазолом 2, 54
— 2-меркаптобензотиазолом 2, 54
— 5-метил-8-оксихинолином 2, 51
— муравьиной кислотой 2, 57
— никсом 2, 47
— α -нитробензойной кислоты гидразидом 2, 54
— α -нитро- β -нафтолом 2, 50
— 6-нитрохинолином 2, 51
— оксалилдиоксимиом 2, 49
— оксимиами 2, 41
— 2-окси-1-нафтальдегидом 2, 50
— 3-окси-1-(*n*-толил)-3-фенилтриазином 2, 53
— 2-(2-оксифенил)бензоксазолом 2, 50
— олова (II) иодидом 2, 55
— пиазоселенолом 2, 52
— α -пиколиновой кислотой 2, 52
— пиридином (пиридинами) 2, 53
— салицилальдоксимиом 2, 47
— сероводородом 2, 56
— тиобарбитуровой кислотой 2, 55
— тиофенолом 2, 55
— 2-тиофеи-транс-альдоксимиом 2, 49
— *n*-тиоцианатанилином 2, 53
— 1, 10-фенантролином 2, 49
— фенилтиогидантоиновой кислотой 2, 55
— N-фенил-N-фенилазогидроксиламином 2, 51
— фосфатом 2, 222
— α -фурилдиксом 2, 48
— β -фурфуральдоксом 2, 48
— хинолином (хинолинами) 2, 51, 53
— цианидом 2, 56
— этиленом 2, 57
— *n*-этилсульфонилбензальдегидтиосемикарбазолом 2, 54
— каталитическими методами 2, 240
— пробирное 1, 243
— спектрофотометрическое 2, 209
— N, N'-бис-(3-диметиламино-пропил)дитиоксамилом 2, 228

определение спектрофотометрическое
— 1, 2-бис-(1-оксимино-2-имино-4-метокси-1, 2-бензохиноно)-этаном 2, 233
— N, N'-бис-(аллилтиокарбамоил)-гидразином (дальгином) 2, 236
— 2, 5-димеркапто-1, 3, 4-тиодиазолом (висмутиолом I) 2, 235
— 5-(*n*-диметиламиноbenзилиден)роданином 2, 236
— диоксимиом 4-изопропил-1, 2-циклогександиона 2, 233
— диэтилдитиофосфатом 2, 236
— EDTA 2, 238
— калия роданидом 2, 221
— 2-меркаптобензимидазолом 2, 235
— 2-меркаптобензотиазолом 2, 235
— 2-меркапто-4, 5-диметилтиазолом 2, 234
— 2-меркаптохинолином 2, 235
— 8-меркаптохинолином 2, 221
— метилглиоксом 2, 233
— натрия бромидом 2, 238
— 1-нитро-2, 3, 6-нафтольдисульфонатом 2, 233
— никсом 2, 233
— *n*-нитрозодифениламином 2, 216
— *n*-нитрозодиметиланилином 2, 217
— о-нитрозо-*m*-метилоксифенолом 2, 238
— 2-нитро-1-нафтолом 2, 225, 227
— 1-нитро-2-нафтолом 2, 225
— 2-нитро-1, 4-нафтольсульфокислотой 2, 226
— оксимиами 2, 231
— 3-окси-1-(*n*-сульфофеинил)-3-фенилтриазином 2, 219
— рубсановодородной кислотой 2, 237
— салицилальдоксимиом 2, 233
— тиомалеиновой кислотой 2, 230
— тиомочевиной 2, 237
— тиосалициловой кислотой 2, 236
— 3-фенил-3Н-5-меркапто-1, 3, 4-тиодиазолтионом-2(висмутиолом II) 2, 235
— фенил- α -пиридиликетоксимиом 2, 229

определение спектрофотометрическое
— 1-фенилтиосемикарбазидом 2, 237
— α -фурфуральдоксом 2, 232
— β -фурфуральдоксом 2, 231
— хиноксалин-2, 3-дитиолом 2, 234
— хинолин-2-альдоксом 2, 233
— титриметрическое 2, 101
— гетерометрическими методами 2, 104
— диметилглиоксом 2, 105
— диметилдитиокарбаматом 2, 104
— EDTA 2, 109
— железа (III) сульфатом 2, 110
— 5-иминотиазолин-2-тиамидом 2, 105
— калия иодидом 2, 101
— перманганатом 2, 110
— цианидом 2, 110
— купфероном 2, 104
— натрия тиосульфатом 2, 104
— никеля диэтилдитиофосфатом 2, 103
— 1-нитро-2-нафтолом 2, 105
— инtronом 2, 106
— обратным титрованием 2, 107
— 1, 10-фенантролином 2, 105
— β -фурфуральдоксом 2, 104
отделение
— диметилглиоксом 1, 95
— от золота, см. Золото
— от платины, см. Платина
— от иридия ионным обменом 1, 168
— от родия и иридия ионным обменом 1, 166
— экстракционное 1, 101, 109, 110, 111
— совместно с рутением 1, 109
Перегонка осмия и рутения 1, 54—70
аппаратура 2, 342—345, 347, 356
Петерса методика спектрального определения 2, 287
Платина
аффинированная, спектральный анализ 2, 295, 300, 304, 310
окислы 1, 40
определение гравиметрическое 2, 58
— бромидом тетрафениларсония 2, 60
— в виде комплексных галогенидов 2, 58
— восстановление до металла 2, 69

- определение гравиметрическое
 — диметилглиоксомом 2, 69
 — 2-меркаптобензотиазолом 2, 67
 — муравьиной кислотой 2, 69
 — органическими сульфидами 2, 66
 — сероводородом 2, 63
 — тиомочевиной 2, 67
 — тиофенолом 2, 68
 — фенилтиосемикарбазидом 2, 67
 — фенотиазином 2, 67
 — α -фурандиоксомом 2, 69
 — хлоридом аммония 2, 59
 — диметилфенилбензилам-
 мония 2, 61
 — цинком 2, 71
 пробирным методом 1, 250
 спектрофотометрическое 2, 240
 — *o*-аминофенол-*n*-сульфокисло-
 той 2, 255
 — антрациловой кислотой 2, 254
 — в виде диацетонимда 2, 258
 — комплексного хлорида
 2, 257
 — — — — — фторида 2, 258
 — йодидом калия 2, 255
 — *n*-нитрозодиметиланилином 2, 249
 — *o*-фенилендиамином 2, 254
 — фенилтиосемикарбазидом 2, 258
 спектральным методом 2, 282, 290
 титриметрическое 2, 111
 — аскорбиновой кислотой 2, 113
 — броматом 2, 113
 — дизтилдитиокарбаматом 2, 114
 — — в присутствии золота 2,
 115
 — — — — — и палладия 2,
 116
 — йодидом калия 2, 112
 — метаванадатом аммония 2,
 113
 — нитратом серебра 2, 111
 — папаверином 2, 114
 — перманганатом калия 2, 112,
 113
 — сульфатом церия (IV) 2, 113
 — 1, 10-фенантролином 2, 113
 — хлоридом меди 2, 112
 отделение от золота и палладия 1,
 96
 — платиновых металлов гидро-
 лизом 1, 97

отделение от железа при анализе
 каталлизаторов крекинга 1, 108
 — родия и иридия ионным об-
 меном 1, 166
 — экстракцией 1, 109, 110
 прокаливание 2, 73
 Пробирный анализ 1, 254—296
 купелирование 1, 216
 оборудование, дробилка 2, 350
 — защитная одежда 2, 353
 — изложницы 2, 352
 — истиратель 2, 350
 — капели 2, 348
 — печи 2, 349
 — тигли 2, 351
 — щипцы 2, 352
 определение золота 1, 277
 — иридия 1, 240
 — осмия 1, 233
 — палладия 1, 243
 — платиновых металлов 1, 274
 — платины 1, 250
 — родия 1, 235
 — рутения 1, 229
 плавка с «железным гвоздем» 1, 272
 — — — — — железом, медью, никелем 1,
 278
 — — оловом 1, 282
 — — селитрой 1, 262
 потери платиновых металлов со
 шлаками 1, 228
 флюсы 1, 208
 шерберование 1, 216
 шлаки 1, 212
 Пробирно-спектральный метод ком-
 бинированный 2, 488
 Пробоотбор руд и других материа-
 лов 1, 207, 254
 Прокаливание
 — золота 2, 74
 — иридия 2, 34
 — осмия в водороде 1, 14, 15, 16
 — палладия 2, 47
 — платины 2, 73
 — родия 2, 25, 27
 — рутения 2, 9, 10, 12

Разделение и определение родия и
 иридия в серебряном корольке 1,
 143
 Рентгеноспектральные методы анали-
 за 2, 334
 Родий
 — аффинированный спектральный ана-
 лиз 2, 321

- окислы 1, 46
 определение гравиметрическое 2, 23
 — п-аминофенилдитиокарбаматом аммония 2, 27
 — восстановление до металла 2, 32
 — гидролитическим осаждением 2, 30
 — магнием 2, 32
 — медью 2, 33
 — 2-меркаптобензоксазолом 2, 25
 — 2-меркаптобензоизотиазолом 2, 25
 — сероводородом 2, 29
 — сульфатом (или гидратом) гидразиния 2, 32
 — сурьмой как восстановителем 2, 33
 — тиоацетанилидом 2, 26
 — тиобарбитуровой кислотой 2, 24
 — хлоридом гексамминcobальта (III) 2, 28
 — цинком 2, 32
 — пробирным методом 1, 235
 — спектрофотометрическое 2, 187
 — 5-амино-2-меркаптобензимидазолом 2, 194
 — N, N'-бис(3-диметиламино-пропил)дитиооксамидом 2, 198
 — бромидом олова(II) 2, 192
 — гипохлоритом натрия 2, 198
 — сими-дифенилкарбазоном 2, 187
 — EDTA 2, 199
 — 2-меркаптобензоксазолом 2, 197
 — 2-меркапто-4,5-диметилтиазолом 2, 195
 — метависмутатом натрия 2, 199
 — 1-нитрозо-2-нафтолом 2, 196
 — тиомалениновой кислотой 2, 197
 — хлоридом олова (II) 2, 189
 — титриметрическое 2, 93
 — 1-пиперидиндитиокарбаматом натрия 2, 95
 — сульфатом железа (II) 2, 93
 — тионалидом 2, 94
 отделение от иридия 1, 75
 — восстановлением медью 1, 76
 — сурьмой 1, 81
 — ионообменные методы 1, 84, 175
 — на катионите 1, 86

отделение от иридия
 — тиоацетанилидом 1, 79
 — хлоридом титана(III) 1, 83, 89
 — хлоридом хрома(II) 1, 83
 — экстракцией изоамиловым спиртом комплексного соединения с бромидом олова(II) 1, 87
 — при помощи тетрафенилфосфония и хлороформа 1, 89
 — от платины, палладия и иридия ионным обменом 1, 169
 Ртутная амальгама, определение золота 1, 294
 Руды, извлечение платиновых металлов 1, 202
 Рутений
 — аффинированный, спектральный анализ 2, 326
 окислы 1, 48
 определение в свинцовых сплавах 1, 123
 — сидеритовых метеоритах (и в железо-медио-никелевых сплавах) 1, 122
 — гравиметрическое 2, 5
 — восстановителями 2, 11
 — гидролитическим осаждением 2, 9
 — магнием 2, 11
 — сероводородом 2, 10
 — тиоалидом 2, 7
 — тиосоединениями различными 2, 9
 — цинком 2, 11
 — пробирным методом 1, 229
 — спектрофотометрическое 2, 141
 — ацетилацетоном 2, 149
 — антрациловой кислотой 2, 163
 — N, N'-бис-(3-диметиламино-пропил)дитиооксамидом 2, 159
 — в виде перрутената 2, 164
 — рутената 2, 168
 — дитиооксамидом 2, 157
 — сими-дифенилтитиомочевиной 2, 155
 — 2,4-дифенилтиосемикарбазидом 2, 155
 — 1,4-дифенилтиосемикарбазидом 2, 151
 — йодидом калия 2, 167
 — каталитическими методами 2, 141, 167

- определение спектрофотометрическими методами
— восстановление хлората калия йодидом калия 2, 167
— окисление мышьяка (III) церием (IV) 2, 141—146
— 5-метил-1,10-фенантролином 2, 148
— 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфокислотой 2, 156
— *n*-нитрозодиметиланилином 2, 166
— 5-оксихинолин-8-карбоновой кислотой 2, 167
— производными тиомочевины 2, 153—155
— роданидом натрия 2, 159
— тиомочевиной 2, 161
— 1,10-фенантролином 2, 146
— 4-фенилтиосемикарбазидом 2, 155
— щавелевой кислотой 2, 168
— титриметрическое 2, 89
— йодометрическим методом (или тиосульфатом натрия) 2, 89
— хлоридом олова(II) 2, 89
— титана(III) 2, 89
отделение бромноватой кислотой 1, 66
— хлорноватистой кислотой 1, 69
— хлорной кислотой 1, 70
— от осмия 1, 66—75
— — — отгонкой 1, 67
— — — экстракцией 1, 71
четырехокись 2, 186
экстракция органическими растворителями пиридироданидного комплексного соединения 1, 109
— комплексных соединений с тетрафениларсонием 1, 74
— комплексного соединения с дифенилтиомочевиной 1, 73
- Свинцовые сплавы 1, 157—166, 240
определение в них иридия 1, 157, 240
— — — осмия и рутения 1, 123
— — — палладия 1, 164, 165
- Селитра, сплавление 1, 262
- Серебряный королек 1, 138—157, 219—228
- внешний вид с иридием 1, 221
— — — палладием 1, 221
— — — платиной 1, 221
— — — родием 1, 224
- избирательное растворение 1, 138
- избирательное растворение
— в азотной кислоте 1, 141—145
— в серной кислоте 1, 146—154
- многокомпонентные системы 1, 224
- определение благородных металлов 1, 138—161
- разделение и определение родия и иридия 1, 143
- Соляная кислота, действие на иридий 1, 13
осмий 1, 13
палладий 1, 14
платиновые металлы и золото 1, 11
платину 1, 14
родий 1, 13
рутений 1, 13
- Спектральный анализ 2, 281
воспроизводимость и точность 2, 338
оборудование 2, 357, 358
- определение высоких концентраций платиновых металлов 2, 329
— иридия, рутения и осмия 2, 295
— низких концентраций и следов в других материалах 2, 282
— платины, палладия и родия 2, 290
— следов элементов в аффинированных платиновых металлах 2, 295
- полуколичественный и количественный 2, 331
- Сплавление благородных металлов с висмутом 1, 37
— оловом 1, 38
— перекисями 1, 15
— цинком 1, 37
— щелочью 1, 15
- Сплавы, определение благородных металлов
зубоврачебные 1, 130
ювелирные 1, 125
- Температура плавления в пробирном анализе 1, 228
- Флюсы 1, 208—212
для определения иридия 1, 240
— — — осмия 1, 233
— — — палладия 1, 243
— — — платины 1, 250
— — — родия 1, 235
— — — рутения 1, 229
- при плавке с селитрой 1, 262
расчет состава 1, 267—269

- Хлорирование 19
аппаратура 2, 340—342
в залаянной ампуле 1, 34; 2, 310
иридия 1, 28
осмия 1, 27
палладия 1, 29
платины 1, 29—34
родия 1, 27
рутения 1, 22—26
- Хроматографические методы разделения 1, 117—120, 181—193
благородных металлов 1, 117—120
золота, платины, палладия и серебра 1, 181
комбинированные 1, 193
оборудование 2, 346, 347, 356
родия, иридия, палладия и платины 1, 182—192
- Царская водка, растворение металлов, см. Соляная кислота
- Цинк, сплавление с платиновыми металлами 1, 37
- Чернь платиновая, палладиевая, получение 2, 313
- Чидди метод определения золота 1, 289
- Шерберование 1, 216
Шербера 2, 348
Шлаки 1, 212
потери благородных металлов 1, 228
расчет при плавке железной руды 1, 261
- Щелочи, сплавление
золота 1, 17
иридия 1, 16
осмия 1, 16
- палладия 1, 17
платины 1, 17
родия 1, 16
рутения 1, 15
- Экстракция
золота, палладия, платины и серебра дигизоном 1, 154
— этилацетатом 1, 100
осмия 1, 71—74; 2, 145
отделение золота от платины и палладия 1, 98
— в виде диэтилдитиокарбамата 1, 105
— — — комплексного соединения с нитрозонафтолом 1, 103
— — — *n*-нитрозодиметиланилином 1, 104
— диметилглиоксимом 1, 101
— платины и родия в виде пиридироданидного комплексного соединения 1, 110
— и рутения в виде пиридироданидного комплексного соединения 1, 109
— рутения и родия в виде комплексных соединений с йодидом трифенилметиларсона и 8-оксихинолином 1, 111
платины в виде комплексного соединения с хлоридом олова (II) 1, 109
разделение золота, палладия и платины 1, 97
— родия и иридия 1, 87
— — — в виде комплексных соединений с бромидом олова (III) 1, 87
— — — — соединений с тетрафенилфосфонием 1, 89
рутения 1, 73, 74

ПОПРАВКИ К ЧАСТИ I

Стр.	Строка	Напечатано	Следует читать
55	3-я снизу	отгоняется	не отгоняется
99	4-я снизу	спирт	эфир

Содержание

<i>Глава 3. МЕТОДЫ ГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЕМИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ</i>	5
Рутений	5
Оsmий	12
Родий	23
Иридий	33
Палладий	41
Платина	58
Золото	74
<i>Глава 4. ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ</i>	88
Рутений	89
Оsmий	90
Родий	93
Иридий	96
Палладий	101
Платина	111
Золото	117
<i>Глава 5. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ</i>	135
Рутений	141
Оsmий	169
Родий	187
Иридий	199
Палладий	209
Платина	240
Золото	258
<i>Глава 6. СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ.</i> Клайд Л. Льюис	281
Определение низких концентраций и следов платиновых металлов в других материалах	282
Определение следов элементов в аффинированных платиновых металлах	295
Определение высоких концентраций платиновых металлов	329
Новые физические методы определения следов элементов	338
<i>Глава 7. ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ</i>	340
Приложение I	359
Приложение II	359
Литература	360
Именной указатель	383
Предметный указатель	391

Ф. Бимиши

Аналитическая химия благородных металлов, ч. 2

Редактор Б. М. КОМАРОВА.

Художественный редактор Р. Свирин.

Сдано в производство 5/V-1969 г.

Бумага № 1 60×90^{1/4}-12,5 бум. л. 25 печ. л.

Цена 2 р. 71 к.

Переплет художника В. А. Медникова.

Технический редактор Н. А. Новлева.

Подписано к печати 25/XI 1969 г.

Уч.-изд. л. 28,08. Изд. № 3/4451

Зак. № 173

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.

2971A.

