

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: «АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ»

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева,
Н. В. Федоренко, В. И. Шленская, Н. К. Бельский



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

Москва 1972

(546.91+546.95):543/545

Серия: «Аналитическая химия элементов»

Главный редактор
академик А. П. Виноградов

Редакционная коллегия:
*И. П. Алимарин, А. И. Бусев, А. П. Виноградов, А. Н. Ермаков,
Ю. А. Золотов, А. В. Карякин, П. Н. Палей, С. Б. Саввин,
И. В. Тананаев, М. П. Волынец (ученый секретарь)*

Редактор тома «Аналитическая химия платиновых элементов»
академик И. П. Алимарин

Адрес редколлегии:
117334 Москва, Воробьевское шоссе, 47а
Ордена Ленина Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

2-5-5
500-1972

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР издает серию монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. У нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий, и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом, возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия использующихся методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала. В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элементов и их соединений. Затем излагаются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических целей. Методы как физические, так и физико-химические и химические излагаются применительно для количественного определения данного химического элемента, начиная с анализа сырья, далее типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции, металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов — примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей

Монографии содержат обширную литературу, доведенную до последних лет. Они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь химиков-аналитиков исследовательских институтов и за-

водских лабораторий, различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений. К составлению монографий привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии «Аналитическая химия элементов» будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, молибдену, калию, бору, цирконию и гафнию, кобальту, бериллию, редкоземельным элементам и иттрию, плутонию, никелю, технецию, прометию, астатину и францию, ниобию и танталу, протактинию, галлию, фтору, нептунью, селену и теллuru, алюминию. Готовятся к печати монографии по аналитической химии радия, трансплутониевых элементов, золота, кремния, магния, германия и кадмия.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Открытие новых месторождений платиновых металлов и значительное расширение области применения их в технике вызывает все возрастающий интерес к аналитической химии этих металлов. В общих руководствах по анализу платиновых металлов — этому сложнейшему разделу аналитической химии — отведено незначительное место. Этот пробел восполнили две книги: «Руководство по анализу платиновых металлов и золота» (1965 г.) С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевской, Н. А. Езерской, И. В. Прокофьевой, А. Н. Федоровой, О. М. Ивоиной, Н. В. Федоренко и «Аналитическая химия благородных металлов» канадского химика Ф. Бимиша (1966 г.), переведенная в 1969 г. на русский язык. В серии «Аналитическая химия элементов» издана в 1962 г. книга Т. Д. Автократовой «Аналитическая химия рутения».

Однако за годы, прошедшие после опубликования этих книг, количество информации по химии и анализу платиновых металлов значительно возросло. Наряду с развитием старых методов появились интересные работы с привлечением ранее не применявшихся для благородных металлов физико-химических методов — таких, как хроматография на бумаге, кулонометрия, атомная абсорбция, рентгеноспектральный анализ и др. Эти обстоятельства и побудили авторов написать настоящую монографию.

Объединение в единую монографию сведений по аналитической химии всех платиновых металлов обусловлено близостью свойств этих элементов, ограниченным числом специфических реакций и склонностью этих металлов к сопряженным реакциям, вызванным их высокой каталитической активностью. В природных продуктах, а также почти во всех сложных по составу промышленных материалах, элементы группы платины сопутствуют друг другу и при рассмотрении наиболее важных и сложных для этих элементов разделов аналитической химии — методов их концентрирования, разделения, методов анализа сложных материалов неизбежны были бы повторения. По этой причине, не нарушая плана, принятого для монографий этой серии, материал по аналитической химии шести элементов группы платины изложен в сравнительном аспекте. По возможности подчеркивается сходство и различие как свойств, так и методов анализа отдельных элементов, их особенности для всей группы элементов.

Значительное внимание уделяется анализу сложных по составу промышленных материалов, методам концентрирования и разделения платиновых металлов.

Большой раздел монографии посвящен комплексным соединениям платиновых металлов, используемым в анализе. Включение этого раздела, в котором описаны свойства соединений, условия образования различных ионных форм и равновесия в растворах, окислительно-восстановительные реакции и другие сведения, было необходимо, так как в упомянутых выше монографиях эти вопросы либо вовсе не рассматривались, либо были освещены в недостаточной степени. Между тем понимание процессов, лежащих в основе аналитических методов, и дальнейшее развитие анализа платиновых металлов невозможно без знакомства с ними. Вынесение этих вопросов в отдельную главу позволило не останавливаться на них в последующих главах, касающихся методов разделения и определения элементов.

Сравнительно небольшой объем книги заставил нас ограничиться лишь малым числом конкретных методик: помещены лишь самые употребительные, проверенные или те, которые казались нам наиболее перспективными. Краткость изложения мы постарались компенсировать таблицами, в которых методики по возможности полно охарактеризованы.

При написании монографии использована в основном литература вплоть до середины 1969 г.

Мы приносим благодарность заведующему лабораторией аналитической химии и аффинажа благородных металлов ИОНХ АН СССР Л. К. Шубочкину за внимательное ознакомление с рукописью и ценные советы. Признательны А. А. Бирюкову за предоставленные материалы по равновесиям в растворах комплексных галогенидов и Л. М. Ряховой за большую помощь при подготовке рукописи к печати.

Авторы

Глава I

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛАХ

ПОЛОЖЕНИЕ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Платиновые металлы — элементы VIII группы 5- и 6-го переходных периодов периодической системы. Для них характерно продолжение заполнения $4d$ - и $5d$ -электронных орбиталей, начавшегося у атомов Y и La, при наличии одного или двух s -электронов на более высоких ($5s$ и $6s$) электронных орбиталях. Конфигурация внешних электронов атомов приведена в табл. 1. В этой же таблице даются и другие характеристики атомов платиновых металлов.

Как и все элементы 5- и 6-го периодов, платиновые металлы весьма сильно отличаются от элементов VIII группы 4-го периода — группы железа. Однако некоторые соединения рутения и осмия во многом напоминают соответствующие соединения железа. Некоторое сходство наблюдается у кислородных соединений рутения, осмия и марганца, рения, стоящих в соседней, седьмой группе периодической системы. Родий (меньше иридий) имеет некоторые общие черты с кобальтом, палладий — с никелем. Близость строения электронных оболочек платины и золота объясняет некоторое сходство этих двух элементов.

Сходство конфигураций внешних электронных оболочек в атомах платиновых металлов и близость эффективных атомных радиусов обуславливают близость химических свойств элементов. Наибольшие аналогии проявляются у элементов, стоящих в периодической системе друг под другом: у рутения и осмия, родия и иридия, палладия и платины. У элементов же, стоящих рядом по горизонтали, проявляется заметное различие в свойствах. Вследствие сходства структур предпоследнего электронного уровня наблюдается сходство свойств некоторых однотипных соединений элементов, расположенных по диагонали: рутения и иридия, родия и платины.

Будучи элементами переходных периодов, платиновые металлы характеризуются богатством степеней окисления. Тенденции к присоединению электронов у них нет, они имеют только металлический характер. Максимально возможные, а также наиболее

Характеристика атомов платиновых металлов

Характеристика	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Порядковый номер	44	45	46	76	77	78
Конфигурация внешних электронных оболочек	$4d^7 5s^1$	$4d^8 5s^1$	$4d^{10}$	$5d^6 6s^2$	$5d^7 6s^2$	$5d^9 6s^1$
Число неспаренных электронов	4	3	0	4	3	2
Атомный вес [1587]	101,07	102,91	106,40	190,20	192,20	195,09
Атомный объем, $см^3$ [512]	8,27	8,29	8,87	8,38	8,53	9,10
Эффективный атомный радиус, Å [512]	1,339	1,345	1,375	1,353	1,357	1,387
Эффективный ионный радиус, Å [90]	$Ru^{4+} = 0,62$	$Rh^{3+} = 0,75$ $Rh^{4+} = 0,65$	$Pd^{4+} = 0,64$	$Os^{4+} = 0,65$	$Ir^{4+} = 0,65$	$Pt^{4+} = 0,64$
Потенциалы ионизации, в [404]	I 7,36 II 16,76 III 28,46	I 7,46 II 18,07 III 31,05	I 8,33 II 19,42 III 32,92	I 8,7 II 19,0 III (24,8)	I 9,0 II 16,0 III (26,7)	I 9,0 II 18,56 III (23,6)
Возможные степени окисления	0, (I), II, III, IV, (V), VI, VII, VIII	0, I, II, III, IV, V, VI	0, I, II, IV	0, (I), II, III, IV, (V), VI, VII, VIII	0, (I), II, III, IV, VI	0, II, III, IV, VI
Характерные степени окисления	III, IV, VI, VII, VIII	III	II	VI, VII, VIII	III, VI	II, IV

характерные степени окисления возрастают сверху вниз по вертикали у элементов, стоящих в периодической системе друг под другом, вследствие увеличения расстояния внешних электронных оболочек от ядра. Они убывают слева направо по горизонтали вследствие постепенного заполнения электронами *d*-орбиталей.

Осмий и рутений, у которых восемь внешних электронов находятся над оболочкой инертных газов Кг и Хе, способны к проявлению максимальных степеней окисления VII и VIII. Стабилизации этих степеней окисления в соединениях способствуют лиганды, образующие с металлами ионные связи, а именно кислород и оксигалогениды. Степень окисления VI, характерная для рутения и осмия и лишь изредка встречающаяся у платины, иридия и родия, реализуется главным образом в кислородных соединениях. Средние степени окисления — IV и III у рутения, осмия, иридия, IV у платины и II у платины и палладия — встречаются в соединениях с лигандами, обладающими донорными свойствами, например с галогенами, аммиаком, аминами, водой. Для рутения, осмия, платины и иридия наиболее характерна степень окисления IV, тогда как родий обычно бывает в степени окисления III. Степень окисления III очень часто проявляется и в соединениях рутения и иридия. Низшие степени окисления (II, I) у осмия, рутения, родия и иридия встречаются реже, у рутения и осмия — главным образом в соединениях с лигандами, обладающими акцепторными свойствами (CN⁻, NO, бипиридил), а у иридия и родия — в соединениях с органическими лигандами, обладающими восстановительными свойствами. Степени I и 0 у всех элементов реализуются весьма редко, главным образом в карбонильных соединениях [1171].

Благодаря высокому заряду, небольшим ионным радиусам и наличию незаполненных *d*-орбиталей платиновые металлы — типичные комплексообразователи. Подавляющее большинство выделенных в твердую фазу соединений, образуемых этими элементами — комплексные. В растворе же все соединения, включая и простые (например окислы, галогениды и другие), превращаются в комплексные, поскольку в комплексообразовании участвуют также и молекулы растворителей, в частности вода. Поэтому вся аналитическая химия платиновых металлов основана на использовании их комплексных соединений.

СТАБИЛЬНЫЕ И РАДИОАКТИВНЫЕ ИЗОТОПЫ

Все платиновые металлы (кроме родия) состоят из смеси нескольких изотопов. В табл. 2 приведены массовые числа изотопов, существующих в природе, и дано (в скобках) их процентное содержание.

В табл. 3 приведены изотопы, полученные искусственно. В скобках указан период их полураспада.

В аналитической химии платиновых металлов радиоактивные изотопы используют как для проверки эффективности различных аналитических операций (метод изотопного разбавления), так и в це-

Стабильные изотопы платиновых металлов [544, 1215]

Элемент	Массовое число и содержание (%)
Ru	96 (5,51), 98 (1,87), 99 (12,72), 100 (12,70), 101 (17,07), 102 (31,61), 104 (18,58)
Os	184 (0,018), 186 (1,59), 187 (1,64), 188 (13,3), 189 (16,1), 190 (26,4), 192 (41,0)
Rh	103 (100)
Ir	191 (37,3), 193 (62,7)
Pd	102 (0,8), 104 (9,3), 105 (22,6), 106 (27,2), 108 (26,8), 110 (13,5)
Pt	190 (0,012), 192 (0,78), 194 (32,8), 195 (33,7), 196 (25,4), 198 (7,23)

лях количественного определения микро- и субмикроколичеств (радиоактивационный анализ).

В качестве меченых атомов обычно используют радиоактивные изотопы ^{103}Ru (~ 40 дн.), ^{106}Ru (1 год), ^{191}Os (~ 16 дн.), ^{192}Ir (74,4 дня). Радиоактивные изотопы ^{197}Pt (18 час.), ^{109}Pd (14 час.) и ^{105}Rh (36 час.) имеют малые периоды полураспада и поэтому используются гораздо реже.

Примерами применения радиоактивных индикаторов (меченых атомов) могут служить проведенные с их помощью проверка и сопоставление нескольких методов разделения родия и иридия [1389], платины и иридия [1390], проверка полноты осаждения микрограммовых количеств рутения, осмия и иридия тиомочевинной [460], исследование поведения рутения в перхлоратных растворах [622], изучение поглощения родия на анионитах [399]. Радиоактивные индикаторы позволили проследить за поведением платиновых металлов при растворении серебряных корольков, выпаривании растворов, экстракции, ионном обмене, соосаждении с сульфидами и т. п. [851]. Подобного рода работы в последние годы проводятся все чаще.

В радиоактивационном методе анализа, которому посвящен специальный раздел настоящей книги, используют радиоактивные изотопы всех платиновых металлов, образующиеся при облучении анализируемых образцов различными частицами или γ -квантами: ^{106}Ru (4,5 часа), ^{103}Ru (40 дн.), ^{189}Os (32 часа), ^{104}Rh (4,5 мин.), ^{104}Rh (44 сек.), ^{192}Ir (74,4 дня), ^{194}Ir (19 час.), ^{108}Pd (13,6 часа), ^{197}Pt (18 час.) и ^{199}Pt (31 мин.). В радиохимическом варианте метода обычно используют излучение изотопов с большими периодами полураспада, в инструментальном варианте — также и короткоживущие изотопы.

Радиоактивные изотопы платиновых металлов [544, 1215]

Элемент	Массовое число и период полураспада
Ru	93 (50 сек.), 95 (1,65 часа), 97 (29 дн.), 103 (40 дн.), 105 (4,5 часа), 106 (1 год), 107 (4 мин.), 108 (4,4 мин.)
Os	181 (23 мин.), 182 (24 часа), 183 (10 час.), 183 (12 час.), 185 (94 дня), 186 ($3 \cdot 10^{-10}$ сек.), 189 (5,7 часа), 190 (49,5 мин.), 191 (14 час.), 191 (16 дн.), 193 (32 часа), 194 (700 дн.), 195 (6 мин.)
Rh	95 (11 мин.), 97 (35 мин.), 98 (8,7 мин.), 99 (4,5 часа), 99 (160 мин.), 100 (20 час.), 101 (4,3 дня), 101 (5 лет), 102 (210 дн.), 103 (57 мин.), 104 (4,5 мин.), 104 (44 сек.), 105 (45 сек.), 105 (36,5 час.), 106 (30 сек.), 107 (21,7 мин.), 108 (17 сек.), 109 (57 мин.), 109 (30 сек.), 110 (3,6 сек.)
Ir	182 (15 мин.), 183 (55 мин.), 184 (3,2 часа), 185 (15 час.), 186 (5 час.), 187 (11,8 часа), 188 (41,5 часа), 189 (11 дн.) 190 (3,2 часа), 190 (11 дн.), 192 (1,5 мин.), 192 (74,4 дня), 193 (12 дн.), 194 (19 час.), 196 (140 мин.), 197 (7 мин.), 198 (50 сек.)
Pd	100 (4 дня), 101 (8 час.), 103 (17 дн.), 105 (23 сек.), 109 (4,8 мин.), 108 (13,6 часа), 111 (22 мин.)
Pt	191 (3 дня), 193 (4,3 дня), 195 (3,5 дня), 197 (78 мин.), 197 (18 час.), 199 (31 мин.)

НАХОЖДЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДЕ. МИНЕРАЛЫ И РУДЫ

Весьма низкое содержание в природе платиновых металлов и неравномерность их распределения затрудняют точное определение их средних содержаний. В таблице, приведенной А. П. Виноградовым в 1962 г. [1389], содержание в земной коре дано лишь для наиболее распространенных элементов — платины и палладия (табл. 4). Иридий встречается значительно реже. Его содержание в кислых породах примерно в 2 раза меньше, чем палладия.

Полагают [696], что распространение родия в природе подобно распространению иридия. Геохимия рутения изучена мало. Из не-

Среднее кларковое содержание металлов платиновой группы в главных типах пород [139]*

Порода	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
Ультраосновная					$1,2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Основная					$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Кислая				$6,3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$	
Каменный метеорит	$1 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$

* Приведены данные, полученные радиоактивационным методом.

многочисленных ранних работ [93, 611] следует, что кларк рутения в земной коре примерно равен кларку платины. Осмий — один из наиболее редких элементов группы платины — геохимически почти не изучен¹.

Платиновые металлы находят в каменных и железных метеоритах, причем содержание их в железных метеоритах заметно больше, чем в каменных (хондритах) (табл. 5). В этом проявляется сидерофильность этих металлов. Эти данные представляют большой интерес, поскольку к каменным метеоритам близки по составу ультраосновные породы, с которыми связаны многие месторождения платины.

Таблица 5

Содержание платиновых металлов в метеоритах различных типов (г/м)

Тип метеорита	Pt	Pd	Os	Ir	Rh	Ru
Хондрит	0,7	1,0	0,9	0,4	0,2	0,8
Хондрит	2,0	1,0	0,5	2,0	1,0	0,19
Железный метеорит	11,8	3,7	4,3	2,8	3,0	6,2

В природе платиновые металлы — платина, палладий, родий, иридий, рутений и осмий — обычно сопутствуют друг другу. Они встречаются как в виде самостоятельных минералов, представляющих собой твердые растворы или интерметаллические соединения, содержащие, помимо платиновых металлов, золото, железо, медь,

¹ Подробно о геохимических особенностях распределения платиновых металлов, о нахождении их в месторождениях различных типов и минералах см. в монографии [696].

никель, кобальт и другие, так и в виде сульфидов, теллуридов, арсенидов [696].

Как правило, крайние элементы триад — осмий и платина, рутений и палладий не входят в состав одних и тех же минералов, тогда как родий и иридий встречаются в минералах со всеми платиновыми металлами. В природе наиболее распространены две ассоциации платиновых металлов: Pt — Pd, Rh, Ir (Ru) и Os — Ru, Rh, Ir (Pd). «Антагонизм» платины и осмия объясняется тем, что минералы платины (поликсен и самородная платина) кристаллизуются в плотнейшей кубической упаковке, а осмий и осмистый иридий — в плотнейшей гексагональной, и вследствие этого они не могут быть изоморфными друг с другом.

Геохимическая природа осмия двойственна. Он, как уже говорилось, встречается вместе с иридием, родием и рутением в магматических породах, где ведет себя как типичный платиновый металл, и в то же время его находят совместно с рением, молибденом и медью, так как изотоп ^{187}Os является продуктом β -распада рения. Концентрация осмия в молибденовых и медных гидротермальных и осадочных образованиях зависит от содержания рения и абсолютного возраста пород.

Платиновые металлы вследствие близости атомных радиусов могут изоморфно замещать никель, железо и кобальт в кристаллических решетках их минералов, главным образом в сульфидах, а также в селенидах, теллуридах и арсенидах. Например, в пирротине, пирите, пентландите может содержаться до $10^{-2}\%$ Pt, Pd и до $10^{-4}\%$ Rh и Ir. Небольшие количества платиновых металлов находят в окислах, например в хромите, пиролюзите, касситерите. Значительное количество платины, палладия, родия, иридия и осмия содержится в самородном золоте некоторых месторождений. Платину находят и в самородном серебре.

Платиновые металлы не образуют в земной коре сколько-нибудь значительных скоплений. Их находят в месторождениях, генетически связанных с ультраосновными породами (на Урале, Аляске, в Южной Африке, Колумбии) и в месторождениях в связи с основными породами, содержащими сульфиды меди, никеля и железа (СССР, Канада, Южная Африка). Последний тип месторождений в настоящее время имеет большое практическое значение.

В месторождениях первого (уральского) типа преобладающими элементами являются платина, иридий и осмий. Из минералов наиболее часто встречается самородная платина, имеющая вид белых и серых зерен, растворимых в царской водке (уд. вес 16—19, твердость 4—4,5). В этих же россыпях часто встречается осмистый иридий, представляющий собой твердые плоские зерна белого или серого цвета или кристаллы гексагональной системы (уд. вес 19—21, твердость 6—7), нерастворимые в царской водке. В зависимости от содержания главных компонентов (осмия и иридия) различают минералы невьянскит (преобладает иридий) и сысертскит (преобладает осмий). Наряду с осмием и иридием, составляющими основную часть

этих минералов (70—90%), в них содержится платина, родий, рутений и небольшие количества железа и меди. Иногда осмистому иридию сопутствует золото. Вместе с самородной платиной находят также металлический палладий, иридистую платину и платинистый иридий — природные сплавы, состоящие из платины и иридия в различных соотношениях. В месторождениях этого типа встречаются такие минералы, как поликсен, ферроплатина и др. Россыпная платина различных месторождений уральского типа содержит до 80% платины, от 0,5 до 5—10% осмия и иридия, десятые доли процента родия, рутения и палладия [696].

В месторождениях второго типа — медно-никелевого сульфидного — платиновые металлы встречаются в виде соединений с серой, мышьяком, сурьмой, висмутом. Для таких руд характерно преобладание палладия над платиной, родия и рутения над иридием и осмием, а также присутствие золота и серебра. В месторождениях этого типа известны следующие минералы: куперит — минерал серого цвета с металлическим блеском, сперрилит — минерал оловянно-белого цвета (уд. вес. 10,6, твердость 6—7), лаурит — черный минерал, содержащий, кроме рутения, небольшое количество осмия (уд. вес 7, твердость 7,5), брэггит, растворяющийся в расплавленном бисульфите, стибиопалладинит — хрупкий минерал серого цвета, растворимый в царской водке. Состав этих минералов приведен в табл. 6.

Кроме этих минералов, за последние десять лет в медно-никелево-сульфидных месторождениях обнаружены новые, характеризующиеся большим разнообразием. Это арсенопалладит, фрудит, майченерит, висоцкит, звягинцевит, мончеит, котульскит, геверсит и другие минералы, относящиеся к висмутидам, антимонидам, арсенидам, теллуридам и сульфидам платины и палладия [156]. Содержание платиновых металлов в некоторых из этих минералов приведено в табл. 7, составленной на основании данных Генкина [157].

ПРИРОДНЫЕ И ПРОМЫШЛЕННЫЕ ОБЪЕКТЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Необходимость изучения распространения платиновых металлов в природе для решения важных геохимических проблем, а также установления форм нахождения платиновых металлов в их основных промышленных источниках требует разработки методов определения платиновых металлов в большом числе разнообразных природных объектов: метеоритах, горных породах и рудах силикатного характера, сульфидных медно-никелевых рудах, минералах, связанных с ультраосновными и основными породами, таких как хромит, халькопирит, пирротин и магнетит и другие, минералах платиновых металлов — самородной платине, осмистом иридии и др.

Анализ большинства этих природных материалов, содержащих менее одного грамма платиновых металлов на тонну, представляет

Состав наиболее распространенных минералов платиновых металлов [78]

Таблица 6

Минерал	Содержание, %										
	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os	Au	Fe	Ni	S	As
Ферроплатина (Pt, Fe)	71—79	0,1—0,5	Незначительное	0—4,5	—	—	—	12—20	—	—	—
Полискен (Pt, Fe)	80—88	0—0,5	—	0—7,0	—	—	—	5—11	—	—	—
Палладистая платина (Pt, Pd)	55—91	7—40	—	—	—	—	0—3	—	—	—	—
Сыертскит (Os, Ir)	0—0,2	—	4—5	17	—	68	—	—	—	—	—
Невьянскит (OsIr)	0—5,5	—	0—7,7	47—77	—	21—50	—	—	—	—	—
Сперрилит (PtAs ₂)	52—56	—	—	—	—	—	—	—	—	—	40—41
Лаурит (RuS ₂)	—	—	—	—	65—67	0—3	—	—	—	32—33	—
Куперит (PtS)	80—83	0—4	—	—	—	—	—	—	Следы	14—17	—
Бреггит (PtPdNi) S	58—59	18—21	—	—	—	—	—	—	3—5	17—19	—

Состав некоторых новых минералов платиновых металлов [156]

Таблица 7

Минерал	Содержание, %													
	Pt	Pd	Rh	Ir	Au	As	Sn	Pb	Fe	Ni	Cu	Se	Bi	S
Pt, Pd, Sn	50	28	—	2,5	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—
Звягинцевит (PdPt) ₃ PbSn	7,5	55	—	—	—	—	12	—	1,0	1,0	1,0	—	—	—
(PdAu) ₃ Pb	—	~56	—	—	3,6—6	—	—	38	—	—	—	—	—	—
Медистый станнопалладинит	15—20	40—45	—	—	—	—	28—	—	0,3—	0,1—	5—	25	—	—
							33	—	2	0,7	12	—	—	—
(PdPb) ₃ As	—	66,2	—	—	—	15,5	—	17,5	—	—	—	—	—	—
(PdNi) ₃ As	—	70	3,0	—	—	20	—	—	6	2	—	—	—	—
Pd (BiPb)	—	33,1	—	—	—	—	—	29	—	—	—	—	36	—
Высоцкит (PdNiS)	4,81	59,5	—	—	—	—	—	—	—	14,18	—	—	—	21,5

значительную трудность. До последнего времени приходилось довольствоваться определением в таких объектах лишь платины, палладия и золота. Теперь в них определяют все платиновые металлы (после пробирного обогащения) каким-либо высокочувствительным физическим методом — спектральным, радиоактивационным и др. Анализ минералов из-за весьма малых навесок требует применения приемов микроанализа, использования хроматографии на бумаге, чувствительных физико-химических методов определения (спектрофотометрии, полярографии).

В связи с возросшим значением элементов платиновой группы в промышленности особое внимание привлекает определение их в продуктах и полупродуктах технологической переработки рудного сырья, таких как концентраты и «хвосты» обогатительных фабрик, медные и никелевые шламы, получаемые в процессе электролитического рафинирования меди и никеля, и т. п. Кроме того, анализируют богатые платиновыми металлами материалы: концентраты, продукты аффинажа, чистые металлы, лом, сплавы, применяемые в различных областях техники, ювелирные и зубоорудные изделия, предметы, покрытые родием и другими платиновыми металлами, катализаторы. Подвергают анализу продукты расщепления урана, сточные воды и др.

Разнообразие в перечисленных материалах соотношений платиновых металлов, их содержания, а также содержания и характера благородных металлов, в большинстве случаев преобладающих над благородными, заставляют использовать при определении платиновых металлов самые различные методы их концентрирования, отделения от благородных металлов, разделения и определения.

Глава II

ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕМЕНТОВ И ИХ СОЕДИНЕНИЙ

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Физические свойства металлов платиновой группы очень сходны между собой (табл. 8). Это очень тугоплавкие и труднолетучие металлы светло-серого цвета разных оттенков. По удельным весам платиновые металлы разделяются на легкие (рутений, родий, палладий) и тяжелые (осмий, иридий, платина). Самые тяжелые металлы — осмий и иридий, самый легкий — палладий.

Платина, палладий, родий и иридий кристаллизуются в гранцентрированной кубической решетке. Кристаллические решетки осмия и рутения — гексагональные с плотнейшей упаковкой. При действии на растворы солей платиновых металлов восстановителями металлы могут быть получены в виде «черни», обладающей высокой дисперсностью.

Температуры кипения и плавления металлов в обоих триадах убывают слева направо — от рутения к палладию и от осмия к платине, и снизу вверх по вертикали в периодической системе. Наиболее тугоплавки осмий и рутений, самый легкоплавкий — палладий. Температуры кипения платиновых металлов очень высоки. Однако при прокаливании на воздухе рутений постепенно, а осмий быстро улетучиваются вследствие образования летучих четырехокисей. Наблюдается также улетучивание платины (начиная с 1000°C), иридия (с 2000°C) и родия, объясняемые образованием летучих окисей [1311]¹.

Осмий, рутений, иридий и родий очень тверды и хрупки. Наибольшей твердостью обладает осмий, однако и он может быть растерт в порошок. Родий поддается обработке почти так же трудно, как

¹ При прокаливании палладия происходит образование окислов, которые покрывают металл, затем разложение их, адсорбция и десорбция кислорода, вследствие чего происходят изменения в весе. О поведении металлического палладия при высоких температурах см. стр. 96.

Физические свойства платиновых металлов [331а, 1587]

Металл	Плотность при 20°С, г/см ³	Цвет	Температура, 0°С	
			плавления	кипения
Ru	12,45	Матово-серый или серебристо-белый	2310	~ 4900
Rh	12,41	Серовато-белый	1960	~ 4500
Pd	12,02	Серовато-белый	1552	~ 3980
Os	22,61	Синевато-серый	3050	~ 5500
Ir	22,65	Серебристо-белый	2443	~ 5300
Pt	21,45	Серовато-белый, блестящий	1769	~ 4590

осмий. Иридий поддается механической обработке лишь при температуре красного каления. Платина в горячем состоянии поддается прокатке и сварке. Особенно легко обрабатывается механически мягкий и пластичный палладий. Наибольшей тепло- и электропроводностью обладают родий и иридий.

Характерным свойством платиновых металлов является способность абсорбировать на поверхности некоторые газы, особенно водород и кислород. Склонность к абсорбции значительно возрастает у металлов, находящихся в тонкодисперсном и коллоидном состояниях. Наибольшая способность к абсорбции водорода присуща палладию; 1 объем палладия при комнатной температуре может поглотить до 900 объемов водорода. При поглощении определенного объема водорода кристаллическая решетка палладия расширяется, так как образуются твердые растворы водорода в металле. Абсорбционная способность по отношению к водороду убывает в ряду: иридий > родий > платина > рутений > осмий. Абсорбированный водород может быть удален при нагревании металлов до 100° С в вакууме. Легче всего он удаляется из палладия, труднее — из платины и особенно иридия.

Платина (особенно платиновая чернь) довольно сильно поглощает кислород: 100 объемов кислорода на 1 объем платиновой черни. Палладий и другие платиновые металлы поглощают кислород значительно меньше.

Вследствие способности к абсорбции газов платиновые металлы, главным образом палладий, платина и рутений, применяются в качестве катализаторов при реакциях гидрогенизации и окисления. Каталитическая активность их увеличивается при использовании черни. Осмий также обладает высокой каталитической активностью, но осмиевые катализаторы легко отравляются.

Таблица 8

Характеристика кристаллической решетки		Удельная теплоемкость, $\text{кал/г} \cdot ^\circ\text{C}$	Теплопроводность при $0-100^\circ\text{C}$, $\text{см/см}^2 \cdot \text{сек} \cdot ^\circ\text{C}$	Удельное электросопротивление, мком-см при 0°C	Твердость по шкале Брюнеля	Модуль упругости, кг/мм^2
структурный тип	параметры решетки при 20°C , А°					
Тип магния	$a=2,7056$ $c/a=1,5820$	0,0551	1,05	6,71	200—350	47 200
Тип меди	$a=3,8031$	0,0591	1,50	4,33	100—120	32 000
То же	$a=3,8907$	0,0584	0,76	9,93	40—42	12 600
Тип магния	$a=2,7341$	0,0309	0,87	8,12	300—670	58 000
Тип меди	$a=3,8394$	0,0309	1,48	4,71	200—240	52 000
То же	$a=3,9231$	0,0312	0,73	9,85	40—42	17 330

ОТНОШЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ К КИСЛОТАМ, ЩЕЛОЧАМ, ГАЛОГЕНАМ И ДРУГИМ РЕАГЕНТАМ. СПОСОБЫ РАСТВОРЕНИЯ

Платиновые металлы, обладающие высоким значением потенциала ионизации, при обычной температуре характеризуются большой устойчивостью по отношению к химическому воздействию различных реагентов — кислот, щелочей, наиболее активных металлоидов. Однако в определенных условиях они способны растворяться в кислотах, взаимодействовать со щелочами [1397], кислородом, хлором. В значительной степени реакционная способность платиновых металлов определяется степенью их дисперсности, образованием интерметаллических соединений с другими элементами, присутствующими в металле или сплаве [444], и часто зависит от присутствия посторонних примесей, оказывающих, вероятно, каталитическое действие на процесс растворения.

Проявление в некоторых случаях пассивности платиновых металлов после их термической обработки связано, вероятно, с образованием на их поверхности пленки устойчивых окислов (см. стр. 88 и след.).

Наибольшей реакционной способностью при растворении платиновых металлов обладает металлическая чернь. Губка и порошкообразные металлы менее активны; компактные металлы растворяются очень медленно.

Один из общеупотребительных приемов дезагрегации компактных металлов перед растворением состоит в получении сплавов с более активными металлами [79, стр. 38]. При этом образуются либо интерметаллические соединения платиновых металлов, растворимые в минеральных кислотах, либо получаются металлы высокой

степени дисперсности. Обычно пользуются сплавлением со свинцом [444], с оловом [1599], с висмутом [79, стр. 37] и чаще всего с цинком [736, 810]. При сплавлении с этими металлами могут образоваться интерметаллические соединения типа $RhZn_2$, Rh_3Zn_2 , $PtZn$, $PdZn_2$, $RuSn_3$, $RhSn_3$, $IrSn_2$, $PtSn$, Pt_3Pb , $PtPb$, $PtPb_4$, Pd_3Pb , Pd_3Pb_2 , Rh_2Pb , $RhPb_2$ и др. [1199].

Наиболее распространенными способами перевода в раствор отдельных платиновых металлов, их сплавов, а также материалов, содержащих одновременно несколько платиновых металлов, являются следующие: 1) растворение в кислотах или в смесях кислот (главным образом платины, палладия и их сплавов с другими платиновыми металлами); 2) электролитическое растворение в кислотах при помощи переменного тока; 3) хлорирование; 4) сплавление или спекание со щелочами или перекисями щелочных (щелочно-земельных) металлов.

Действие минеральных кислот

Устойчивость платиновых металлов к растворению в кислотах является результатом термодинамической прочности кристаллической решетки металлов (низкая концентрация свободных электронов и значительная роль валентных связей). Возможно также действие защитных монокатомных окисных пленок, дополнительно пассивирующих поверхность металла в процессе растворения. Существенную роль при взаимодействии платиновых металлов с кислотами играет также кислород воздуха, которому приписывают известное значение при растворении платиновых металлов в серной кислоте [79, стр. 12]. Однако механизм растворения с участием кислорода весьма сложен. Возможно, что роль кислорода при действии на металлы соляной кислоты сводится к ее окислению с образованием хлора [74, 290].

Чистые металлы — рутений, осмий, родий, иридий в виде порошка или губки не растворяются в горячей соляной кислоте или в смеси соляной и азотной кислот, однако родий и иридий в состоянии высокой дисперсности в смеси кислот частично растворимы. Все платиновые металлы растворяются в соляной кислоте в присутствии окислителей под давлением в запаянной трубке. Частичное растворение рутения и родия наблюдается в соляной кислоте в присутствии кислорода воздуха. Сплавы иридия с платиной и палладием растворяются в смеси соляной и азотной кислот. При содержании в сплаве более 10% иридия растворимость его резко уменьшается.

После сплавления платиновых металлов с цинком или оловом они могут быть растворены в кислотах, в которых в обычных условиях они не растворяются. Так, родий после сплавления с цинком растворяется при кипячении в смеси соляной и азотной кислот [479].

Сплавление с цинком рекомендуют проводить при красном калении (700—800° С) в кварцевом тигле с 10 частями цинка. Смесь

сверху засыпают хлоридом цинка. Полученный сплав для отделения цинка растворяют в 5%-ной HCl [79]. Сплав металлического иридия с избытком олова может быть растворен в смеси соляной кислоты и перекиси водорода. Олово удаляют из раствора, содержащего соляную и бромистоводородную кислоты, отгонкой [1082].

Все платиновые металлы, сплавленные с медью, могут быть далее количественно переведены в раствор при помощи смеси соляной и азотной кислот [79, стр. 11].

Платина и палладий хорошо растворимы в смеси соляной и азотной кислот. Этот метод чаще всего применяется для их количественного растворения. Свежеосажденный палладий способен частично растворяться в соляной кислоте, не содержащей окислителей.

Палладий — единственный металл группы платины, хорошо растворимый в азотной кислоте. Скорость растворения палладиевой губки в концентрированной азотной кислоте мало зависит от концентрации кислоты в пределах 1,8—5,7 *N*. Однако установлен значительный температурный коэффициент реакции. Скорость реакции возрастает на 20% при повышении температуры на 1° C [397]. Наиболее вероятен электрохимический механизм растворения [294]: катод — окисленная поверхность палладия, анод — участки палладия, не покрытые окисной пленкой.

Платина в обычных условиях не взаимодействует с азотной кислотой. При пропускании переменного тока через растворы HNO₃ или NH₄NO₃ наблюдается значительное растворение платиновых электродов [1151]. Концентрированная дымящая азотная кислота окисляет мелкораздробленный осмий, однако количественного растворения не наблюдается. Родий, иридий и рутений в азотной кислоте не растворяются.

Осмий окисляется кипящей серной кислотой с образованием OsO₄ или OsO₂. При нагревании с 10%-ной H₂SO₄ и хромовым ангидридом в токе кислорода при 120° C осмий количественно превращается в четырехокись. Металлический рутений в серной кислоте в обычных условиях не растворяется.

Родий в мелкодисперсном состоянии растворяется в кипящей концентрированной серной кислоте. При сплавлении родия с пиросульфатами щелочных металлов родий переходит в растворимый в воде сульфат. Этот метод применяется в анализе для количественного растворения родия и отделения его от иридия и платины [176, 633].

Электролитический метод растворения

Электролитическое растворение платиновых металлов при помощи переменного и постоянного токов может быть использовано для приготовления особо чистых растворов этих элементов, пригодных в качестве эталонов для спектрофотометрических и других методов определения. Чаще всего этим методом пользуются для раст-

ворения родия, иридия и рутения — металлов, нерастворимых в кислотах [363]. В качестве электролитов используют соляную, азотную, серную, бромистоводородную кислоты и раствор щелочи. Предложено [176] в качестве электродов использовать пластины из растворяемых металлов, изготовленные прессованием в прямоугольной матрице и подвергшиеся спеканию в газовом пламени.

Оптимальные условия растворения металлов в 20%-ной HCl — плотность переменного тока 1,3—1,5 a/cm^2 , температура 100—110° С, скорость растворения 2 $g/час$. Позднее [879] для растворения платины, палладия, родия и иридия в соляной кислоте при помощи переменного тока использовали другие условия — 3,2—12 N HCl, плотность тока 0,6—0,64 a/cm^2 , частота переменного тока 30, 60, 100 $гц$.

С целью приготовления эталонных растворов родия и иридия для радиоактивационного анализа применяют в качестве электролитов: при растворении иридия — 0,75%-ную HCl (плотность тока 2 a/cm^2) и 48%-ную или 19%-ную HNO₃ (плотность тока 1,4 и 0,8 a/cm^2); при растворении родия — 8%-ную HCl (плотность тока 1,5 a/cm^2) и 19%-ную HNO₃ (плотность тока 2 a/cm^2).

Электролитическое растворение родия в 6,18, 36 N H₂SO₄ протекает при плотности тока 10—60 a/cm^2 [330], рутения в 1 M H₂SO₄ при анодной плотности тока 10²—10³ ma/cm^2 ; при этом наблюдается частичное анодное окисление металла до RuO₄ [92]. Предложен также метод анодного растворения рутения в щелочной среде [199].

Некоторые методы электрохимического растворения порошкообразных платиновых металлов, разработанные в последнее время, могут оказаться перспективными для количественного растворения этих элементов. Электролитом служит концентрированная HCl (HBr).

Оптимальные условия растворения: родия — температура 90—100° С, сила переменного тока 2,5 a на 2 cm^2 поверхности порошка; платины — 80—90° С, сила тока 5 a на 5 cm^2 порошка. Предварительное восстановление металлов (иридия, родия и рутения) уменьшает индукционный период, связанный с устранением пассивирующей пленки на поверхности металлов [566].

Методы растворения, основанные на хлорировании

Хлорирование платиновых металлов, особенно в присутствии галогенидов щелочных металлов, — наиболее распространенный метод перевода этих элементов в растворимые в воде и кислотах соединения.

Все платиновые металлы взаимодействуют с хлором при высоких температурах с образованием бинарных хлоридов. Химические процессы, протекающие при сухом хлорировании платиновых металлов, подробно рассмотрены на стр. 45. При хлорировании газообразным хлором в присутствии NaCl образуются растворимые в воде и соля-

ной кислоте комплексные хлориды этих металлов (см. стр. 49). Метод хлорирования в присутствии NaCl нашел широкое применение в анализе для растворения платиновых металлов, главным образом родия, иридия и рутения с целью приготовления стандартных растворов этих элементов. Однако в количественном анализе этот метод применим лишь для растворения микрограммовых количеств и вызывает затруднения при растворении миллиграммовых количеств этих элементов [79], так как поверхность непрореагировавшего металла покрывается сплавом комплексного хлорида и хлористого натрия и требуется повторное хлорирование непрореагировавшего остатка после растворения сплава в воде.

Хлорирование в отсутствие солей имеет ограниченное применение в анализе и может быть использовано для разделения относительно больших количеств смесей металлов, например для отделения растворимых хлоридов платины от нерастворимых бинарных хлоридов иридия и рутения [79, стр. 34].

Осмий реагирует с хлором легче, чем все платиновые металлы. Реакция начинается при более низкой температуре. Миллиграммовые количества осмия полностью хлорируются за несколько минут при 575—600° С.

Рутений при хлорировании в присутствии NaCl образует наряду с комплексным хлоридом также летучие бинарные хлориды нескольких модификаций. Одна из них плохо растворима в кислотах (стр. 47).

Летучие хлориды платины образуются при температуре $> 650^\circ \text{C}$; ниже 650°C в присутствии солей щелочных металлов платина летучих хлоридов не образует.

Для количественного растворения продуктов хлорирования рутения и платины пытаются избежать конденсации их летучих хлоридов на стенках трубки, в которой производится хлорирование. Для этого ее полностью покрывают слоем хлористого натрия. Такой способ эффективен для микрограммовых количеств этих элементов [79, стр. 30]. Хлорирование при более высокой температуре позволяет перевести в хлориды большие количества платины, которая для количественного определения должна собираться в приемниках, заполненных HCl.

Взаимодействие металлического родия с хлором начинается при 250°C . При 500—550° С образуется трихлорид родия, который при 800°C возгоняется. В присутствии NaCl образуется комплексный хлорид родия, который в атмосфере хлора может быть нагрет до 950°C без изменения [1926]. Смесь Na_3RhCl_6 и NaCl (10 : 1) плавится в атмосфере хлора при 630°C [490].

Металлический иридий при хлорировании в смеси с 10-кратным избытком NaCl полностью переходит в комплексный хлорид иридия (IV), растворимый в воде и в 0,1 M HCl. Для количественного хлорирования 5 мг иридия требуется более 4 час. Фиолетово-серый сублимат, обнаруживаемый в конце трубки, также растворим в соляной кислоте.

Бинарный хлорид палладия при 500—600° С легко испаряется, однако в присутствии NaCl палладий образует нелетучий при 600—700° С комплексный хлорид

Хлорирование смеси всех платиновых металлов током сухого хлора в присутствии NaCl производится в лодочке, помещенной в кварцевую трубку, обогреваемую в трубчатой печи. Для количественного улавливания летучих хлоридов, преимущественно осмия и частично рутения, трубку соединяют с рядом приемников, наполненных соляной кислотой, насыщенной SO₂, и пропускают через нее ток хлора [1908]. Оптимальная температура хлорирования 600—700° С. Все металлы в виде комплексных хлоридов (родий, палладий, платина, иридий) остаются в лодочке. Хлориды рутения, осмия и платины частично сублимируются на стенках трубки [1228]. Осмий и частично рутений обнаруживаются в приемниках. При достаточно хорошем покрытии стенок трубки слоем расплавленного NaCl удается количественно растворить хлориды платиновых металлов в 0,1 N HCl.

Некоторыми преимуществами по сравнению с методом сухого хлорирования обладает способ растворения в соляной кислоте в присутствии окислителей (HNO₃, Cl₂, HClO₄, NaClO₃) под давлением в запаянной стеклянной ампуле [810, 1902]. Хлорирование таким методом позволяет избежать потери осмия из-за летучести его хлоридов и образования нерастворимых в соляной кислоте бинарных хлоридов рутения и платины, а также не требует введения в полученный раствор солей натрия и других реагентов. Однако по сравнению с хлорированием сухим хлором метод требует более сложного аппаратного оформления [810].

При хлорировании этим способом важна концентрация Cl₂ или отношение между количеством концентрированной соляной кислоты, окислителем и металлом (на 1 г металла — 4,2 г HCl, 0,22 мл 70%-ной HClO₄ или 0,27 мл 70%-ной HNO₃, либо 0,37 г NaClO₃). Удобнее пользоваться NaClO₃ в качестве окислителя, так как в присутствии HClO₄ или HNO₃ при вскрытии ампулы возможны потери рутения и осмия.

Температура хлорирования зависит от природы растворяемого металла. Обычно для растворения всех металлов реакцию ведут при 450—500° С. Платино-иридиевые сплавы растворяются уже при 100—150° С. Палладий, родий, иридий, рутений предварительно восстанавливают в токе водорода. При хлорировании навески металлов не более 10 мг Бимиш [79, ч. 1, стр. 36] рекомендует стеклянную ампулу длиной 20 см и внутренним диаметром 8,52 мм и толщиной стенок 2 мм. Для хлорирования больших навесок (до 1 г) требуются большие ампулы (длина 20 см, внутренний диаметр 15 мм), которые тщательно предохраняют от взрыва, помещая их в стальной цилиндр, в который добавляют твердую двуокись углерода для компенсации давления и карбонат кальция (для нейтрализации кислоты, если ампула лопнет). После хлорирования цилиндр охлаждают, охлаждают ампулу сухим льдом и вскрывают.

Описание процессов сухого хлорирования всех платиновых металлов, методов хлорирования в запаянной ампуле, аппаратурное оформление этих методов и их сравнительная оценка подробно изложены в книге Бимиша [79, ч. 1, стр. 19].

Известны также методы хлорирования платиновых металлов, (палладия и платины) путем их нагревания с хлоридом натрия или аммония [277, 1003]. Реакцию проводят при 400°C , при этом, однако, количественного растворения металлов не наблюдается.

Для растворения руд, содержащих все платиновые металлы, применяют способ, основанный на нагревании образца с NaNO_3 , и MgCl_2 или FeCl_3 при $300\text{--}350^{\circ}\text{C}$ [79, ч. 1, стр. 19].

Предложен метод растворения платины, палладия, родия, иридия, рутения и золота путем сплавления с $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ и KCl в запаянной трубке при 600°C [1119].

Удобный метод растворения металлического родия с образованием растворимых в воде бромидов заключается в обработке тонкого порошка металлического родия, предварительно восстановленного в токе водорода, смесью HBr и Br_2 при нагревании на водяной бане в течение 5—6 час. Избыток HBr и Br_2 отгоняют затем в вакууме при 50°C , удаление реагентов при более высокой температуре сопровождается разложением бромида родия на Br_2 и Rh [832].

Растворение методом окислительного сплавления (спекания) со щелочами или перекисями

Платиновые металлы при сплавлении со щелочами в присутствии окислителей образуют соединения, растворимые в воде (Ru , Os), в соляной, бромистоводородной кислотах и в смеси соляной и азотной кислот.

Для сплавления применяют следующие смеси: щелочь и селитра или хлорат натрия, углекислый калий и селитра, перекись бария и азотнокислый барий, перекись натрия. При сплавлении рутения с гипохлоритом натрия образуется летучий окисел рутения [1826]; четырехокись осмия может быть получена при окислении осмия в щелочных растворах гипохлоритом.

Обычно сплавление с NaOH , KOH в присутствии азотнокислых солей, сплавление с Na_2O_2 или спекание с BaO_2 считают удобным способом переведения в растворимые соединения таких металлов, как рутений, осмий, родий, иридий. В качестве аналитического метода растворения платины и палладия метод щелочного сплавления почти не применяется, однако он используется для растворения всех платиновых металлов, одновременно находящихся в анализируемой пробе. Метод применим для количественного растворения небольших навесок металлов.

К недостаткам метода относятся вносимые из тиглей загрязнения и большое количество солей в растворе сплава [176, стр. 97]. Сплавление с Na_2O_2 производят с 3—5-кратным ее избытком по

отношению к весу образца при постепенном повышении температуры до 500—600° С. Сплав растворяют в разбавленной соляной кислоте.

Таким же способом при ~ 600° С сплавляют металлы со щелочами в присутствии азотнокислых солей ($\text{KOH} : \text{KNO}_3 = 0,3 : 1$). Этот метод часто используется для растворения металлического рутения. Однако было установлено, что после сплавления со щелочью при температуре свыше 350° С наблюдаются некоторые потери металла [854].

Спекание с BaO_2 после тщательного растирания металла в агатовой ступке с 5-кратным по весу количеством BaO_2 производят при 800—900° С в течение 1—2 час. Спек растворяют таким же способом, как и сплав с Na_2O_2 . Для получения чистых растворов, не содержащих солей, введенных при щелочной окислительной плавке, раствор пропускают через колонку с катионитом (см. гл. VI).

Для сплавления или спекания со щелочами обычно используют никелевые или корундизовые тигли.

Известно, что платиновые тигли легко разрушаются при сплавлении в них перекисей или окислов щелочных металлов, нитратов, карбонатов. По этой причине их нельзя использовать в анализе для щелочно-окислительного плавления платиновых металлов. Однако в некоторых условиях при сплавлении с Na_2O_2 при 400—600° С в отсутствие легкоокисляющихся веществ (например, сульфидов) растворения платиновых тиглей не наблюдается [1630, 1732].

Щелочно-окислительным сплавлением обычно пользуются в ходе анализа объектов сложного состава, содержащих наряду с металлами платиновой группы также и другие металлы — медь, никель, железо и др. (см. гл. VII).

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ В СОЛЯНОКИСЛЫХ, СЕРНОКИСЛЫХ, ХЛОРНОКИСЛЫХ И ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Платиновые металлы проявляют в своих соединениях различные степени окисления — от 0 до VIII. Возможные и наиболее характерные степени окисления для каждого из металлов приведены в предыдущей главе (см. табл. 1).

Окислительно-восстановительные реакции протекают на всех стадиях анализа платиновых металлов: они лежат в основе методов растворения металлов, выделения их из растворов при действии восстановителей, отделения металлов друг от друга и от неблагородных металлов и, наконец, титриметрических и электрохимических методов определения.

Поскольку в анализе платиновых металлов чаще всего имеют дело с солянокислыми, сернокислыми, хлорнокислыми и щелочными растворами, в настоящем разделе рассмотрены окислительно-восстановительные процессы, протекающие в таких средах. Об окислительно-восстановительных реакциях в системах других ком-

плексных соединений (нитритов, аммиакатов, роданидов и др.) сказано в соответствующих разделах главы, касающихся свойств этих соединений.

Несмотря на исключительную важность процессов окисления — восстановления в аналитической химии платиновых металлов, они изучены пока недостаточно. Исследование редокс-систем затруднено многочисленностью образующихся в растворе форм, их склонностью к гидролизу, часто сопровождающемуся полимеризацией, медленным установлением равновесия и связанной со всем этим необратимостью многих реакций. Наибольшие трудности возникают при изучении редокс-процессов у рутения и осмия, способных находиться в растворе одновременно в нескольких степенях окисления и более других элементов подверженных гидролизу.

Значения нормальных редокс-потенциалов (E°), приведенные в литературе [348, 1151, 1155], лишь для немногих систем определены экспериментальным путем — из результатов измерения э. д. с., потенциометрических и полярографических исследований. Большая часть значений E° вычислена из термодинамических величин ($K_{\text{равн}}$, свободных энергий, ΔS и ΔH), найденных для окисленной и восстановленной форм. При отсутствии таких данных иногда приводят приближенные значения E° , оцененные на основании химических свойств [348]. Поскольку поведение платиновых металлов в растворах часто весьма сложно, такая оценка не всегда верна, так же как не всегда верны E° , вычисленные из косвенных данных. Из имеющихся в литературе величин мы старались приводить наиболее достоверные, руководствуясь при выборе значений E° обзорной статьей [1155], в которой критически оценены и пересчитаны многие величины.

Редокс-потенциалы характеризуют термодинамическую тенденцию протекания процессов, однако не их кинетику. Кинетика же процессов окисления — восстановления комплексных соединений, в виде которых платиновые металлы находятся в растворе, зависит от их механизма, который обычно весьма сложен [201]. Он сильно зависит от строения центрального атома, характера координированных лигандов, природы связи между ними, геометрии комплексов и других факторов.

Обмен электронами между центральным атомом и восстановителем (окислителем) может происходить либо через посредство простых ионов металла, находящегося в равновесии с комплексными, либо через посредство координированных лигандов, либо при непосредственном взаимодействии самого центрального иона с окислителем или восстановителем. Первый механизм реален лишь для неустойчивых комплексов, для которых характерно смещение равновесия в сторону образования простых ионов. Второй механизм — восстановление центрального иона координированным лигандом — может происходить в том случае, если центральный ион является окислителем, а лиганд — восстановителем. Непосредственное взаимодействие центрального иона с донорами или акцепторами электро-

нов, по предположению Гринберга [201], экспериментально подтвержденному работами его школы [413, 463], в плоских комплексах $M(II)$ [платина (II), палладий (II)] происходит по третьей координате, т. е. через промежуточное образование $M(III)$ с последующим быстрым превращением его в $M(IV)$. В октаэдрических комплексах возможен обратимый отрыв одного из лигандов, благодаря которому осуществляется обмен электронами между центральным ионом и окислителем (восстановителем). Можно предположить также, что окислительно-восстановительные реакции протекают через образование промежуточных мостиковых продуктов или с участием свободных радикалов.

Поскольку различие механизмов процессов окисления — восстановления обуславливает различие их скорости, на практике в тех частых случаях, когда мы имеем дело с термодинамически неравновесными системами, может не быть корреляции между значениями E° и наблюдаемой скоростью взаимодействия комплексов с восстановителем (окислителем). Например, плоский комплекс $[PtCl_4]^{2-}$ ($E^\circ [PtCl_4]^{2-}/Pt = 0,59$ в) быстро восстанавливается ионами $Cu(I)$ до металла, тогда как октаэдрический комплекс $[IrCl_6]^{3-}$ практически ими не восстанавливается, несмотря на большую величину потенциала ($E^\circ [IrCl_6]^{3-}/Ir = 0,86$ в).

Комплексы платины(II) с лигандами-восстановителями NO_2^- и SCN^- не окисляются перманганатом в отличие от комплексных хлоридов, хотя потенциал комплексных нитритов и роданидов равен или даже ниже потенциала хлоридов [223, 639]. Установленная экспериментально последовательность восстановления до металла ионов комплексных хлоридов платины, палладия, родия и иридия, на которой основано групповое разделение платины, палладия и родия, иридия, не совпадает с рядом потенциалов систем $[M^{n+}Cl_m]^{-(m-n)}/M$.

Можно легко найти и другие примеры несоответствия редокс-потенциалов и характера взаимодействия комплекса с окислителем (восстановителем). Поэтому в аналитической химии платиновых металлов при выборе окислителей и восстановителей всегда необходимо принимать во внимание не только значения редокс-потенциалов, но и экспериментальные наблюдения исследователей.

При одновременном нахождении в растворе нескольких платиновых металлов нельзя упускать из виду возможности прохождения между ними окислительно-восстановительных реакций.

Ниже рассмотрены окислительно-восстановительные реакции, наиболее часто встречающиеся в аналитической химии платиновых металлов. К ним относятся следующие:

1. Реакции, происходящие при образовании высших окислов рутения и осмия и при поглощении их растворами щелочи, соляной, серной и хлорной кислот, а также при введении в эти растворы восстановителей и окислителей. В таких редокс-системах участвуют рутений и осмий в степенях окисления от VIII до IV.

2. Окислительно-восстановительные процессы в системе $M(IV)/M(III)$, протекающие в соляно-, серно-, хлорнокислых и щелочных средах у Ru, Os, Rh и Ir, а также восстановление $M(III)$ в этих средах до более низких степеней окисления.

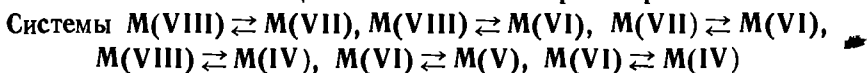
3. Реакции окисления — восстановления в системе $M(IV)/M(II)$ у Pd и Pt, находящихся в растворе в виде комплексных галогенидов.

4. Реакции восстановления всех элементов в степенях окисления IV, III, II до металла (главным образом в кислых растворах).

5. Реакции с участием родия, иридия и платины в необычных для них высших степенях окисления (IV, V, VI).

Существенная зависимость хода редокс-реакции от среды объясняется образованием различного типа соединений: так, в щелочных растворах находятся кислородные соединения, в солянокислых — прочные анионные комплексные галогениды, в сернокислых — многоядерные аква-сульфатоккомплексы, в перхлоратных — комплексные аква-катионы, часто полимеризованные. Все эти соединения будут подробно рассмотрены ниже.

Реакции окисления — восстановления рутения и осмия в щелочных и кислых растворах.



Летучие четырехокиси рутения и осмия RuO_4 и OsO_4 , обычно используемые для отделения рутения и осмия от остальных четырех платиновых металлов, образуются при окислении соединений рутения и осмия в степенях окисления VI и IV. Значение E° для системы $M(VIII)/M(IV)$ в кислой и щелочной средах ниже у осмия, чем у рутения (табл. 9), поэтому первый может быть окислен до OsO_4 как в щелочной, так и в кислой среде многими, в том числе и не очень сильными окислителями, тогда как рутений (IV) и (VI) превращается в RuO_4 в растворах щелочи, серной и хлорной кислот (но не в соляной кислоте) при действии только сильных окислителей. На этом основано разделение этих двух элементов (см. гл. V).

Летучие четырехокиси рутения и осмия обычно поглощают растворами кислоты или щелочи, в которых они восстанавливаются до более низких степеней окисления. Характер протекающего в растворе процесса зависит от выбранного поглотителя. Ниже будут рассмотрены процессы, происходящие при поглощении RuO_4 и OsO_4 щелочными, солянокислыми, сернокислыми и хлорнокислыми растворами.

В щелочной среде RuO_4 и OsO_4 восстанавливаются до $M(VII)$, (VI) и (IV). Значения E° этих систем приведены в табл. 9. В табл. 10 помещены потенциалы полуволн восстановления на Pt-электроде RuO_4 и OsO_4 в щелочных растворах. Сравнение E° и $E_{1/2}$ аналогичных систем для рутения и осмия показывает, что

**Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы систем
с участием Ru и Os в высших степенях окисления***

Реакция	Редокс-система	Среда	E° , в	Литература
$\text{HRuO}_5^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 5\text{OH}^-$	VIII/IV	Щелочная	0,54	[1155] ^Г
$\text{RuO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	VIII/IV	Кислая	1,4	[1155] ^Г
$\text{RuO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 3e \rightarrow \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$	VII/IV	Щелочная	0,43	[963, 1155] ^Г
$\text{RuO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$	VI/IV	"	0,35	[963, 1155] ^Г
$\text{RuO}_4^- + e \rightarrow \text{RuO}_4^{2-}$	VII/VI	"	0,595	[963, 1396, 1767] ^Э
$\text{RuO}_4 + e \rightarrow \text{RuO}_4^-$	VIII/VII	"	1,0	[1396, 1461, 1767] ^Э
$\text{HOsO}_5^- + 4\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow \text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{OH}^-$	VIII/VI	"	0,1	[1155] ^Г
$\text{OsO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow \text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	VIII/IV	Кислая	0,96	[930] ^Э
		"	1,00	[843] ^Э
$\text{HOsO}_5^- + 2e \rightarrow \text{OsO}_4^{2-}$	VIII/VI	Щелочная	0,3	[348] ^Х
$\text{OsO}_4^{2-} + 2e \rightarrow \text{OsO}_2$	VI/IV	"	0,1	[348] ^Х

* В этой таблице и во всех следующих значения E° отнесены к нормальному водородному электроду и даны со знаком, рекомендованным комиссией IUPAC в 1953 г. [347]. Индекс „Э“ у ссылок означает, что E° определена экспериментально, „Г“ — что величина E° вычислена из термодинамических данных, „Х“ — что E° оценена приближенно на основании химических свойств.

восстановление RuO_4 до степени окисления VII, VI и IV происходит легче, чем у OsO_4 .

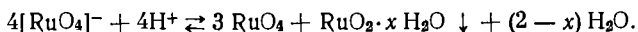
Неустойчивый зеленый перрутенат $[\text{RuO}_4]^-$ образуется при поглощении RuO_4 очень разбавленными растворами щелочи; при увеличении концентрации щелочи RuO_4^- восстанавливается до красного $[\text{RuO}_4]^{2-}$. Вследствие близости потенциалов, отвечающих реакциям взаимных превращений Ru(IV), Ru(VI) и Ru(VII), в щелочных растворах при разбавлении возможно диспропорционирование ¹ Ru(VI) на Ru(IV) и Ru(VII):



Диспропорционирование Ru(VII) на Ru(VIII) и Ru(VI) происходит в щелочных растворах лишь в незначительной степени

¹ Недавно опубликована работа [1531], согласно которой черный осадок, образующийся при диспропорционировании Ru (VII) и Ru (VI), содержит не Ru (IV), а Ru (V).

[1767]. При подкислении щелочных растворов RuO_4^- некомплексующими кислотами Ru(VII) диспропорционирует на Ru(IV) и Ru(VIII) [964]:



Восстановлению рутения (VIII) до рутения (IV) с образованием труднорастворимой RuO_2 способствует разбавление растворов щелочи, а также вносимые в раствор загрязнения. О дальнейшем восстановлении рутения (IV) см. стр. 39. Диаграмма состояний рутения в щелочных растворах приведена в работе [1054].

Четырехокись осмия восстанавливается до осмия (VII) в растворах с концентрацией щелочи более $2N$. Осмий из этой очень неустойчивой степени окисления, фиксированной при помощи потенциометрии и полярографии [799], очень легко превращается в осмий (VI).

Обычно восстановление OsO_4 до $[\text{OsO}_4]^{2-}$ происходит при добавлении в щелочной раствор восстановителей, например спирта. Однако недавно было установлено [157], что этот процесс идет (хотя и значительно медленнее, чем у RuO_4) и без добавления восстановителей: $0,01-0,1 M$ растворы OsO_4 полностью восстанавливаются до осмия (VI) за 24 часа.

Т а б л и ц а 10

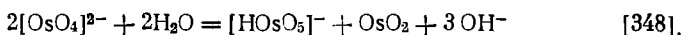
Потенциалы полувольта восстановления осмия и рутения (VIII), (VII), (VI) на платиновом электроде в щелочных растворах

Реакция	$E_{1/2}$, в (отн. н. к. э.)	Литература
$\text{Os(VIII)} + e \rightarrow \text{Os(VII)}$	+0,38	[799]
$\text{Os(VII)} + e \rightarrow \text{Os(VI)}$	+0,13	[799]
$\text{Os(VI)} + 2e \rightarrow \text{Os(IV)}$	-0,17	[799]
$\text{Os(VIII)} + 2e \rightarrow \text{Os(VI)}$	-0,28	[57]
$\text{Ru(VIII)} + e \rightarrow \text{Ru(VII)}$	+1,0	[1767]
$\text{Ru(VII)} + e \rightarrow \text{Ru(VI)}$	+0,59	[1767]
$\text{Ru(VI)} + 2e \rightarrow \text{Ru(IV)}$	-0,09	[1054]

Электролитическое восстановление осмия (VI) до осмия (IV) и окисление осмия (IV) до осмия (VI) при разных концентрациях щелочи происходит при значительно различающихся потенциалах. Это объясняется, как показали полярографические и кулонометрические исследования [960], образованием в зависимости от концентрации щелочи различных более или менее гидролизированных анионов осмия (VI) и осмия (IV). Ранее полагали [970], что в растворах

с концентрацией щелочи более 3,8 М при восстановлении $[\text{OsO}_4]^{2-}$ до OsO_2 в качестве промежуточного продукта образуется $[\text{OsO}_4]^{3-}$. Однако более поздние исследования не подтвердили этого предположения.

При подкислении щелочных растворов $[\text{OsO}_4]^{2-}$ некомплексуемыми кислотами, как и в случае $[\text{RuO}_4]^{2-}$, происходит реакция диспропорционирования:



Однако у осмия (VI) эта реакция протекает быстрее, чем у рутения (VI), вследствие чего при работе с кислыми растворами возможны значительные потери осмия.

Окислительно-восстановительные процессы $\text{M(VIII)} \rightleftharpoons \text{M(VII)} \rightleftharpoons \text{M(VI)} \rightleftharpoons \text{M(IV)}$ в щелочных растворах используют в потенциометрических и полярографических методах определения рутения и осмия.

В солянокислых растворах четырехокси рутения и осмия восстанавливаются до четырех- и трехвалентного состояний, образуя комплексные хлориды Os(IV, III) и Ru(IV, III) различного состава. (см. стр. 54,58). Введение восстановителей—спирта, SO_2 , гидразина и других — ускоряет этот процесс. Более высокий E° системы M(VIII)/M(IV) для рутения в кислой среде (см. табл. 11) объясняет более легкое восстановление RuO_4 соляной кислотой. OsO_4 восстанавливается соляной кислотой значительно медленнее. Вследствие этого соляную кислоту обычно применяют для поглощения RuO_4 , но не OsO_4 (см. гл. V).

Увеличение концентрации соляной кислоты способствует более глубокому восстановлению рутения (VIII) и осмия (VIII). Так, в 0,5 М соляной кислоте RuO_4 восстанавливается до Ru(VI) , а при концентрации соляной кислоты более 3М — до Ru(IV) [1532].

Полярографические и кулонометрические данные [1461] показывают, что в буферных растворах с $\text{pH} \sim 5,4$ удается фиксировать промежуточное образование осмия (VI); в слабокислых растворах (HCl , H_2SO_4 и HClO_4) осмий (VIII) восстанавливается на электроде сначала до осмия (IV), а затем до осмия (III), тогда как в 4—12 М HCl осмий (VIII) сразу восстанавливается до осмия (III). В растворах концентрированной НВг осмий (VIII) восстанавливается солями гидразина до осмия (IV) [983], а солями хрома (II) до осмия (III) [980].

В растворе хлорной кислоты в присутствии перекиси водорода RuO_4 восстанавливается до Ru(IV) , который находится, по мнению разных авторов, в виде катионов типа рутенила RuO^{2+} [136, 1163] или гидроксоаквокатионов [422], склонных к образованию полимерных форм [11]. Окислительно-восстановительный потенциал пары $\text{RuO}_4/\text{Ru(IV)}$, экспериментально найденный [1889], равен 1,4 в (в 1-М HClO_4), 1,43 в (в 6 М HClO_4) и 1,51 в (в 9 М HClO_4).

В разбавленной серной кислоте в присутствии восстановителей (NaNO_2 , Na_2SO_3 , гидразина, гидроксилamina и других) RuO_4 восстанавливается до рутения (IV). Однако эта форма реагирует с избытком RuO_4 и переходит в рутений(VI), который, по предположению [1437], находится в растворе в виде $[\text{RuO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Последнее соединение довольно быстро диспропорционирует на RuO_4 и бурый сульфат рутения (IV). Процесс диспропорционирования рутения(VI) происходит даже в присутствии избытка четырехокси рутения, и скорость его при увеличении концентрации рутения убывает.

При поглощении RuO_4 серной кислотой, содержащей перекись водорода, Ru(VIII) в разбавленных растворах кислоты восстанавливается до Ru(IV) , а в 2—14 M — до соединения с промежуточной степенью окисления рутения, равной + 3,5 [136].

При электролитическом восстановлении в серноокислом растворе при $E = + 0,05$ в RuO_4 восстанавливается до зеленого $(\text{RuO}_2(\text{SO}_4)_2)^{2-}$, в котором степень окисления рутения равна VI. Дальнейшее увеличение катодного потенциала приводит — через промежуточное образование черного коллоидного осадка — к восстановлению зеленого сульфата до красного сульфата рутения(IV), и далее — до желтого сульфата рутения(III). При электроокислении таких растворов рутения(III) последовательно получают рутений(IV), рутений(VI) и рутений(VIII) [1062].

При поглощении OsO_4 растворами серной кислоты восстановления Os(VIII) не происходит. Введение в серноокислые растворы Os(VIII) металлического висмута и других восстановителей приводит к восстановлению Os(VIII) до Os(IV) [568, 983]. Согласно [1691], металлический висмут восстанавливает Os(VIII) в серноокислых растворах до осмия(III), устойчивость которого по отношению к окислению повышается вследствие образования сульфаток комплексов. В свою очередь Os(IV) и Os(III) в серноокислых растворах могут быть окислены ванадатом аммония до Os(VI) , а сульфатом Ce(IV) , перманганатом и тетраацетатом свинца до осмия(VIII) [1691]. Эти реакции используют в титриметрических методах определения осмия.

Реакции окисления — восстановления рутения, осмия, родия и иридия в кислых и щелочных растворах.
Системы $\text{M(IV)} \rightleftharpoons \text{M(III)}$, $\text{M(III)} \rightleftharpoons \text{M(II)}$, $\text{M(III)} \rightleftharpoons \text{M(I)}$

Для всех платиновых металлов в рассматриваемых средах наиболее характерны степени окисления IV или III. Для рутения и иридия равновероятны обе степени окисления. Для осмия более характерна степень окисления IV. Напротив, родий обычно трехвалентен и перевести его в родий(IV) можно только сильными окислителями.

Степень окисления (II) встречается реже. Рутений(III) переходит в рутений(II) под действием сильных восстановителей. Для вос-

становления осмия(III) до осмия(II) используют более мягкие восстановители. Осмий(II) в кислых растворах неустойчив. Однако известно довольно много комплексных соединений осмия(II) [897]. Считают, что некоторые труднорастворимые соединения родия с органическими лигандами, образующиеся в кислых средах в присутствии сильных восстановителей, содержат родий(II). По мнению авторов работы [1144], полярографические волны ряда комплексных соединений родия, используемые для его количественного определения, отвечают восстановлению родия(III) до родия(I). Соединения иридия(II) и (I) в аналитической химии не используются.

В солянокислых растворах, получаемых после хлорирования иридия и рутения (см. выше) или при растворении их гидроокисей, а также при поглощении RuO_4 соляной кислотой, обычно содержится смесь различных комплексных хлоридов трех- и четырехвалентных металлов. Значения потенциалов систем $\text{MCl}_6^{2-}/\text{MCl}_6^{3-}$ и потенциалов полуволн для рутения и иридия очень близки (см. табл. 11).

В концентрированных растворах соляной кислоты равновесие реакции $\text{MCl}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{MCl}_6^{3-}$ обратимо [327]. В разбавленных растворах соляной кислоты, особенно при малой концентрации металла, вследствие образования аквакомплексов и полимеризованных форм равновесие этой реакции сдвигается в сторону образования M(III) [228]; редокс-потенциал системы убывает во времени. IrCl_6^{2-} и RuCl_6^{2-} легко восстанавливаются до Ir(III) и Ru(III) восстановителями средней силы, типа железа(II), спирта, гидрохинона, аскорбиновой кислоты и т. п.

Для окисления Ir(III) и Ru(III) до IrCl_6^{2-} и RuCl_6^{2-} пригодны хлор, перекись водорода в 6 N HCl, азотная кислота и др. Однако RuCl_6^{2-} , редокс-свойства которого близки к свойствам IrCl_6^{2-} , устойчив вследствие большой склонности рутения к гидролизу и полимеризации лишь в сильноокислых растворах: он образуется при поглощении RuO_4 12 N HCl или при окислении $[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ в 6M HCl перекисью водорода или хлором. В более разбавленных растворах соляной кислоты преобладает димер $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$. Вследствие двудерной структуры он восстанавливается труднее, чем $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ [483]: для превращения его в Ru(III) требуются такие сильные восстановители, как Ti(III), Cr(II), Sn(II). Восстановление $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ до Ru(III) протекает через образование промежуточного соединения, содержащего одновременно Ru(IV) и Ru(III) [470]. Система $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}/[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ необратима [483]. Кинетика и механизм восстановления хлоридов рутения (IV) различными реагентами в разных концентрационных условиях изучены в работах [466, 470, 683, 714, 1207]. Системы $[\text{IrCl}_6]^{2-}/[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $[\text{RuCl}_6]^{2-}/[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ и $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}/[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ используют при потенциометрическом, полярографическом и кулонометрическом определении этих металлов.

При действии на солянокислые растворы рутения(III) сильных

восстановителей (сероводорода, амальгамы натрия, солей титана(III), хрома(II), цинка, фосфита натрия), а также при электролитическом восстановлении образуются синие растворы, в которых рутений находится в виде соединений рутения(II) [274, 1043]. Более мягкие восстановители [типа железа(II)] тоже могут восстанавливать рутений(III) до рутения(II), но значительно медленнее, особенно в разбавленной соляной кислоте, в которой рутений(III) находится в виде многоядерных соединений [714].

Окислительно-восстановительный потенциал Ru(III)/Ru(II) в 1,5—6,8 М НСl не меняется [767] (см. табл. 11). В разбавленной соляной кислоте синие соединения рутения(II) разлагаются с образованием металлического рутения и соединений рутения(III). Обладая сильными восстановительными свойствами, рутений(II) окисляется водой до рутения(III) [1646а]. Соединения рутения(I) обнаружены при потенциометрическом титровании высших валентных форм рутения восстановителями [1181].

Осмий в солянокислых растворах, получаемых при поглощении его четырехоксида, находится в виде хлоридов осмия(IV). Окислительно-восстановительный потенциал системы $\{\text{OsCl}_6\}^{2-}/\{\text{OsCl}_6\}^{3-}$ значительно ниже, чем для подобных систем рутения и иридия (см. табл. 11). Комплексные хлориды осмия(III) окисляются до осмия(IV) на воздухе.

Восстанавливают осмий(IV) до осмия(III) только сильные восстановители, например соли хрома(II). Предполагают, что в солянокислых растворах осмия(IV), как и у рутения(IV), образуются двуядерные соединения, например соединение $\{\text{Os}_2\text{OCl}_8(\text{H}_2\text{O})_2\}^{2-}$ [1474]. Его образованием, вероятно, можно объяснить тот факт, что окисление осмия(IV) до OsO_4 азотной кислотой протекает труднее в растворах его хлоридов, нежели в растворах других соединений осмия(IV) [1691].

Окислительно-восстановительные потенциалы систем $[\text{MNa}_6]^{2-}/[\text{MNa}_6]^{3-}$ в случае хлоридов и бромидов иридия, рутения и осмия очень близки. У осмия они даже равны между собой (см. табл. 11). Окислительно-восстановительные потенциалы системы комплексных иодидов иридия (IV) и (III) значительно ниже, чем у бромидов и хлоридов [462]. Несмотря на это $[\text{IrJ}_6]^{2-}$ восстанавливается до $[\text{IrJ}_6]^{3-}$ несравненно легче, чем $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и $[\text{IrBr}_6]^{2-}$. Было найдено, что равновесие реакции $2[\text{IrNa}_6]^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2[\text{IrNa}_6\text{H}_2\text{O}]^{2-} + \text{H}_2$, происходящей в растворах комплексных галогенидов иридия, так же как и платины и палладия (см. ниже) в случае иодидных систем больше сдвинуто вправо, чем в хлоридных и бромидных системах. Согласно расчетам, сделанным в работе [462], количество $[\text{IrNa}_6]^{2-}$, восстанавливающегося (при равных условиях) по приведенному выше уравнению, в случае $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ составляет всего $10^{-10}\%$, в случае $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ — 2%, а для $[\text{IrJ}_6]^{2-}$ почти 100%.

Родий в солянокислых растворах, получаемых после растворения продуктов хлорирования металла, а также после растворе-

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы
и потенциалы полувольн галогенидов систем $M^{(IV)}/M^{(III)}$, $M^{(III)}/M^{(II)}$
и $M^{(IV)}/M^{(II)}$

Реакция	$E^\circ, \text{ в}$	$E_{1/2}^\circ, \text{ в}$ (отн. н. к. э.)	Литература
$\text{IrCl}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{IrCl}_6^{3-}$	0,93	—	[327] ⁹
$\text{IrCl}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$	0,98	—	[228] ⁹
$\text{IrCl}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$	—	+0,97	[486] ⁹
$\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-} - e \rightleftharpoons \text{IrCl}_6^{2-}$	—	+1,06	[486] ⁹
$\text{IrBr}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{IrBr}_6^{3-}$	0,95—0,99	—	[462, 1044] ⁹
$\text{IrJ}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{IrJ}_6^{3-}$	0,49	—	[462] ⁹
$\text{RuCl}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{RuCl}_6^{3-}$	1,2	—	[348] ^x
$\text{Ru(IV)} + e \rightleftharpoons \text{Ru(III)}$	—	—	[767] ⁹
в HCl	0,96	—	[767] ⁹
в HBr	0,82	—	[483] ⁹
$\text{RuCl}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$	—	+0,96	[483] ⁹
$\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-} + e \rightleftharpoons 2\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}^{2-}$	—	+0,67	[767] ⁹
$\text{Ru(III)} + e \rightleftharpoons \text{Ru(II)}$ (в 1,5—6,8 N HCl)	0,084	—	[1043]
$\text{OsCl}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{OsCl}_6^{3-}$	0,45	—0,05	[1043]
$\text{OsBr}_6^{2-} + e \rightleftharpoons \text{OsBr}_6^{3-}$	0,45	—0,06	[328] ⁹
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PtCl}_4^{2-}$	0,708	—	[223] ⁹
$\text{PtBr}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PtBr}_4^{2-}$	0,640	—	[223] ⁹
$\text{PtJ}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PtJ}_4^{2-}$	0,39	—	[228] ⁹
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PdCl}_4^{2-}$	1,30	—	[1155] ^T
$\text{PdBr}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PdBr}_4^{2-}$	0,99	—	[1155] ⁹
$\text{PdJ}_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons \text{PdJ}_4^{2-}$	0,48	—	[228] ⁹

ния его гидроокиси, всегда трехвалентен. Восстановление родия(III) происходит обычно сразу до металла. Оно может остановиться на степени окисления(II) лишь в том случае, если в растворе присутствуют соединения, образующие нерастворимые осадки с родием в низшей степени окисления. Так, титан(III) в присутствии меркаптобензотиазола, хром(II) в присутствии тионалида, ванадий(II) в присутствии тиоуксусной кислоты восстанавливают родий(III) до родия(II) [1260, 1599]. Способностью родия(II) образовывать нерастворимые соединения пользуются для отделения его от иридия.

В серноокислых растворах, полученных при нагревании хлоридов рутения(III) с H_2SO_4 до $200^\circ C$ и выше, рутений(III) окисляется, образуя сульфаты рутения с формальной степенью окисления около 3,5 [187]. Такие же формы образуются при действии на раствор сульфатов рутения(III) сильных окислителей, например церия(IV) [889]. Подобные же соединения образуются при восстановлении четырехоксида рутения, протекающем в 2—14 M растворах H_2SO_4 [136], а также при восстановлении сульфатов рутения(IV) кипячением их с серной кислотой [187] или действием на них солей титана(III) и хрома(II) [889].

При полярографическом восстановлении сульфатов рутения(IV) получены три волны ($E_{1/2} = +0,4; +0,19$ и $-0,43$ в, отн. нас. к. э.), отвечающие последовательному восстановлению $Ru(IV) \rightarrow Ru(3,5) \rightarrow Ru(III) \rightarrow Ru(II)$ [136].

Найденные разными авторами дробные степени окисления рутения (3,5; 3,25; 3,65) объясняются образованием в растворах многоядерных соединений, содержащих одновременно рутений(III) и рутений(IV) (см. стр. 104).

При анодном окислении рутения(III) в растворе 1 M H_2SO_4 , конечным продуктом которого был RuO_4 , удалось фиксировать при $E = 1,2$ в образование красно-бурого сульфата рутения(IV). При катодном восстановлении RuO_4 в 1 M H_2SO_4 наблюдали при $E = -0,5$ в превращение бурого сульфата рутения(IV) в желтый сульфат рутения(III). При еще более отрицательном потенциале он переходил в синий сульфат рутения(II) [1062]. Образование сульфата рутения(II) происходит также при нагревании серноокислых растворов рутения(III) с 100-кратным избытком гидразина [136].

Состояние осмия в серноокислых растворах мало изучено.

Родий в серноокислых растворах, полученных в результате растворения его гидроокиси в серной кислоте, обычно трехвалентен. Об окислении родия(III) до высших степеней окисления в серноокислых растворах будет сказано ниже

При растворении в серной кислоте гидроокиси иридия(III) металл находится в степени окисления(III). При действии на полученные таким образом растворы сульфатов иридия(III) перманганата калия, сульфата церия(IV), а также при анодном окислении таких растворов при $E \sim 1,27$ в образуются малиновые и синефиолетовые растворы иридия(IV), в которых, по мнению авторов работы [1039], находятся катионы IgO^{2+} и $IgOON^+$. При анодном окислении эти соединения могут быть окислены дальше — до IgO_3^{2+} . Малиновые и фиолетовые растворы сульфатов иридия(IV) используются при спектрофотометрическом определении иридия. При действии восстановителей, например солей железа(III), они восстанавливаются до желтого сульфата иридия(III).

Для растворов, полученных при выпаривании с серной кислотой хлоридов иридия, характерно образование многоядерных комплексных сульфатов, в которых металл находится одновременно в двух

степенях окисления — Ir(III, IV) (см. стр. 107). Окисление иридия в таких растворах до четырехвалентного состояния достигается лишь при помощи сильных окислителей.

В растворах хлорной кислоты, обладающей наименьшими комплексообразующими свойствами, рутений(IV) под действием восстановителей, а также на электроде восстанавливается до рутения(III). В разбавленной хлорной кислоте восстановление рутения(IV) идет через промежуточное образование продуктов с формальной степенью окисления 3,5. Это проявляется в образовании на кривых потенциометрического титрования рутения(IV) сульфатом ванадия(II) двух скачков потенциала [745], а на полярограмме рутения(IV) в 0,1 М HClO₄ — трех волн с $E_{1/2} = 0,59; 0,39$ и $-0,11$ в (отн. нас. к. э.) [136, 745, 1525]. Соединение с формальной степенью окисления 3,5, видимо, как и в серной кислоте, представляет собой димер или полимер, содержащий рутений(III) и рутений(IV).

Отмечено также образование в процессе электрохимического восстановления полимеров со степенью окисления рутения 3,75 [1874]. Формальные редокс-потенциалы систем Ru(IV)/Ru(3,5), Ru(3,5)/Ru(III) и Ru(IV)/Ru(III) в 0,1 М HClO₄, найденные из полярографических и потенциометрических данных, равны соответственно +0,56; +0,42 и +0,49 в [745]. В более концентрированной хлорной кислоте рутений(IV) восстанавливается на электроде сразу до рутения(III), а затем до рутения(II), что подтверждается образованием двух полярографических волн, отвечающих переходам Ru(IV) → Ru(III) → Ru(II) [1525]. Формальный редокс-потенциал Ru(IV)/Ru(III) в 1 М HClO₄, найденный потенциометрическим методом, равен +0,99 в [924].

Соединения рутения(III) в хлорной кислоте очень легко при комнатной температуре окисляются до рутения(IV), восстанавливая хлорную кислоту до хлорид-ионов [1889].

Потенциал системы Ru(III)/Ru(II), определенный в 1 М HClO₄ из полярографических данных, равен $-0,11$ в [745, 1525] и довольно близок к найденному значению потенциала в соляной кислоте (см. табл. 11). Получить рутений(II) в растворе перхлоратов и предохранить его от окисления воздухом можно при действии на растворы рутения(III) в хлорной кислоте большого избытка гидразина [136].

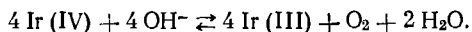
Об окислении родия(III) в перхлоратных растворах см. выше (стр. 43,44).

Иридий(III) в растворах концентрированной хлорной кислоты окисляется до иридия(IV) с образованием красных растворов, в которых он входит в состав аквагидроксокаатиона [471]. Одновременно происходит каталитическое разложение избытка хлорной кислоты с образованием продуктов, титрующихся восстановителем [471, 1261], что послужило причиной ошибочных утверждений о существовании в таких растворах иридия со степенью окисления выше (IV).

В щелочной среде рутений(IV) и осмий(IV) образуют нерастворимые гидратированные окислы $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{OsO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, не склонные к восстановлению до трехвалентного состояния¹.

Светло-желтая гидроокись рутения(III) очень легко окисляется на воздухе до рутения(IV) [650]. Существование гидроокиси осмия(III) вообще подвергается сомнению.

Гидроокись иридия(IV) образуется при приливании щелочи к растворам соединений иридия(IV) только в присутствии окислителей (Cl_2 , Br_2 , O_2). В отсутствие же окислителей в щелочных растворах сначала происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III) с образованием $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, который затем окисляется на воздухе до синего $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [859]. В 0,01 M NaOH иридий(IV) восстанавливается до иридия(III) с выделением кислорода согласно уравнению [1092]:



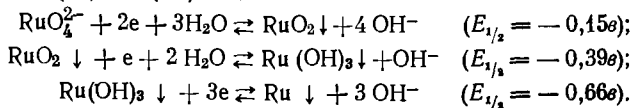
На капельном ртутном электроде в растворах с рН 12 иридий(IV), видимо, в форме хлорогидроксо- или аквогидроксокомплекса восстанавливается до иридия(III) с $E = +0,60 \text{ в}$ (отн. нас. к. э.) [1850].

Родий в щелочной среде находится в виде желтой гидроокиси родия(III). Однако сильными окислителями (гипохлоритом, броматом, хлоратом), а также анодным окислением удается окислить ее до зеленой гидроокиси родия(IV), растворимой в избытке щелочи, и даже до $[\text{RhO}_4]^{2-}$. Приближенный редокс-потенциал системы $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{RhO}_2$, вычисленный в работе [348], превышает +0,9 в. Волна окисления (на Pt-электроде) щелочного раствора родия(III) до родия(IV) использована для полярографического определения родия; $E_{1/2} = 0,51 \text{ в}$ (отн. нас. к. э.) [65].

Окислительно-восстановительные реакции платины и палладия в степенях окисления (II) и (IV) в растворах галогенидов

В аналитической практике с равновесием $\text{M(IV)} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{M(II)}$ встречаются главным образом в растворах соединений платины, реже палладия. Из значений нормальных редокс-потенциалов систем $\text{M(IV)}/\text{M(II)}$ в растворах галоидоводородных кислот (см. табл. 11) видно, что обычно платина может находиться как в виде Pt(II), так и в виде Pt(IV).

¹ При полярографическом и кулонометрическом исследовании процессов восстановления рутения(VI) в щелочной среде [1054] удалось фиксировать последовательные стадии восстановления $[\text{RuO}_4]^{2-}$ на платиновом или графитовом электродах до Ru(IV), Ru(III) и Ru:



Соединения палладия(IV) неустойчивы и могут быть получены в растворе лишь в присутствии сильных окислителей, например свободных галогенов.

Было найдено, что для платины и палладия в системах M(IV)/M(II), содержащих различные галогены, редокс-потенциал падает при переходе от хлора к брому и йоду [223, 228]. В комплексных соединениях типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Hal}_{6-n}]^{2-n}$ и $[\text{Pd}n_2\text{Hal}_{6-n}]^{2-n}$, где Hal—Cl, Br, J, редокс-потенциалы тоже всегда выше в системах хлоридов, чем в системах бромидов, а в последних — выше, чем у иодидов [44, 216].

Гринберг [223], обративший внимание на то, что ряд редокс-потенциалов галоидосодержащих систем совпадает с рядом редокс-потенциалов систем $\text{Hal}_2/\text{Hal}^-$, считал, что эти последние потенциалы и определяют потенциал системы $\text{PtHal}_6^{2-}/\text{PtHal}_4^{2-}$; свободные галогены образуются в результате окислительно-восстановительного взаимодействия между платиной(IV) и лигандами по реакции $\text{PtHal}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{PtHal}_4^{2-} + \text{Hal}_2$ и обнаруживаются в растворах.

Однако давно замечено, что иодиды платины(IV) восстанавливаются до платины(II) легче, чем бромиды, а последние — легче, чем хлориды, что противоречит ряду E° галогенидов платины (см. табл. 11) и ряду потенциалов систем $\text{Hal}_2/\text{Hal}^-$. Напротив, наблюдаемый на практике ряд устойчивости по отношению к восстановлению галогенонитритов платины(IV) совпадает с последовательностью E° в системах этих соединений ($\text{Cl} > \text{Br} > \text{J}$) в том случае, когда потенциалы измеряются в темноте [637]. Видимо, в галогеносодержащих системах окислительно-восстановительные потенциалы, определенные на свету, не являются истинными.

Восстановление PtCl_6^{2-} до PtCl_4^{2-} можно производить солями железа(II), меди(I), щавелевой кислотой, аскорбиновой кислотой, гидразином и др. Систему $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}$ используют при объемном определении платины: в качестве окислителей для Pt(II) применяют перманганат калия или сульфат церия, в качестве восстановителей Pt(IV) — хлорид меди(I), соль Мора.

В сернокислых растворах потенциал системы Pt(IV)/Pt(II) неизвестен. Однако замечено, что многие окислительно-восстановительные реакции в сернокислых растворах протекают иначе, чем в солянокислых. При нагревании растворов комплексных хлоридов платины(II) и (IV) с серной кислотой образуются многоядерные соединения, в состав которых входит одновременно Pt(II) и Pt(IV) [178, 179]. При действии серной кислоты на растворы комплексных нитритов платины (II) образуются синие растворы нитрозокомплексов, видимо, тоже содержащие платину одновременно в степенях окисления (II) и (IV).

Окислительно-восстановительные процессы в сернокислых растворах палладия(II) не изучены.

**Восстановление платиновых металлов
в степенях окисления (IV), (III) (II) до металла.**



Восстановлением комплексных хлоридов М (IV), (III), (II) до элементарного состояния пользуются для отделения платиновых металлов от неблагородных, а также для группового отделения родия и иридия от палладия и платины.

Легче всех из платиновых металлов восстанавливается до металла в солянокислых растворах палладий(II). Из растворов его хлоридов способны с большей или меньшей легкостью вытеснить палладий все элементы, стоящие левее его в ряду напряжений, а также водород и целый ряд реагентов, приведенных в табл. 12. Те же реагенты, но несколько медленнее, восстанавливают до металла платину(II).

Таблица 12

**Реагенты, применяемые для восстановления комплексных хлоридов
Ru(III), Os(IV), Rh(III), Ir(III), Pd(II) и Pt(II) до металла**

Реакция	Реагент
Pd(II)→Pd	H ₂ , Zn, Mg и другие металлы, стоящие перед H ₂ в ряду напряжений; N ₂ H ₄ OH, Hg(I), Cu(I), Cr(II), Sn(II), Na ₂ S ₂ O ₄ , гипофосфит, СО, предельные и непредельные углеводороды, C ₂ H ₅ OH, HCOOH, глицерин и т. п.
Pt(II)→Pt	H ₂ , Zn, Hg(I), Cu(I), Cr(II), Ti(III), аскорбиновая кислота, HCOONa, NH ₂ OH, N ₂ H ₄ OH
Rh(III)←Rh	Cr(II), V(II), Ti(III), Zn, Mg, Cu, Sb, H ₂
Ir(III)→Ir	H ₂ под давлением при высокой температуре; Zn и Mg (не количественно)
Ru(II)→Ru	Zn, Md, Ti(III), H ₂ под давлением
Os(IV)→Os	Fe(II), HCOONa, Cu, Zn

Для восстановления родия(III) до металла требуются жесткие условия. Оно может быть осуществлено только при действии таких сильных восстановителей, как хром(II), ванадий(III) и др. (см. табл. 12). Соли меди(I) и ртути(I) восстанавливают родий(III) только при высокой кислотности раствора. Аскорбиновая кислота и гипофосфит родий(III) не восстанавливают. Однако в присутствии HgCl₂ в растворе происходит сопряженная реакция, в результате которой этими реагентами осаждается металлический родий.

Восстановление иридия(III) до металлического состояния требует еще более жестких условий. Даже продолжительное кипячение кислых растворов иридия(III) с металлическим цинком или магнием не приводит к количественному выделению его в виде металла.

Нормальные окислительно-восстановительные потенциалы систем M^{n+}/M^0 (в)

Система	Среда	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
MO_4/M	Кислая	1,04 [1155] ^г	0,85 [143] ^г				
MO_2/M	•	0,68 [1155] ^г	0,72 [1155] ^г		0,94 [1231] ^а		
MCl_6^{4-}/M	HCl	~0,60 [348] ^х				0,92 [1155] ^г	0,76 [1155] ^г
MBr_6^{4-}/M	HBr					0,48 [1155] ^г	0,66 [1155] ^г
MJ_4^-/M_3^{3-}	HJ				0,86 [1155] ^г	0,33 [1155] ^г	0,33 [1155] ^г
MCl_6^{3-}/M	HCl	~0,4 [348] ^х	(0,71) [346] ^х	0,5 [1155] ^г	0,86 [1155] ^г		
MCl_4^{2-}/M	HCl					0,59 [326] ^а	0,75 [1155] ^г
MBr_4^{2-}/M	HBr						0,67 [203] ^а
MJ_4^{2-}/M	HJ					0,19 [605] ^а	0,40 [203] ^а
M^{3+}/M				0,7 [1155] ^г			
M^{2+}/M		(0,2) [1155] ^х				0,91 [1257] ^а	1,2 [348] ^х
$M(NH_3)_4^{2+}/M$	NH ₄ OH					~0,0 [1155] ^г	0,25 [204] ^а
HMO_5^-/M	Щелочная		0 [1155] ^г				
$MO_2 \cdot xH_2O/M$	•	-0,15 [1155] ^х	-0,15 [348] ^{гх}				
$M(OH)_3/M$	•			0 [1155] ^г		0,07 [1155] ^г	0,2 [1155] ^г
$M(OH)_2/M$	•						

Полного выделения можно добиться только при действии водорода под давлением при высокой температуре.

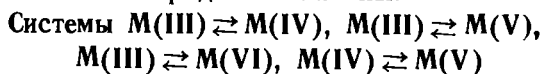
Металлический рутений может быть выделен из раствора хлоридов рутения(III) и (IV) цинком, магнием и другими восстановителями (см. табл. 12).

Для выделения в виде металла осмия достаточно применения довольно мягких восстановителей. Однако свежесаженный металл легко окисляется на воздухе.

Экспериментально найденная последовательность восстановления комплексных хлоридов палладия, платины, родия, иридия как уже упоминалось на стр. 28, не совпадает с рядом окислительно-восстановительных потенциалов систем $[\text{MCl}_6]^{3-}/\text{M}$ и $[\text{MCl}_4]^{2-}/\text{M}$, приведенных в табл. 13. О причинах такого несовпадения говорилось выше. В галоидсодержащих системах $[\text{MNa}_6]^{-(6-n)}/\text{M}$ и $[\text{MNa}_4]^{2-}/\text{M}$ (так же как и в аналогичных системах $[\text{PtNa}_6]^{2-}/[\text{PtNa}_4]^{2-}$) нормальные редокс-потенциалы имеют наибольшую величину у хлоридов и наименьшую у иодидов.

Наблюдаемая на практике легкость восстановления до металла в растворах галогеноводородных кислот увеличивается при переходе от HCl к HBr и HI. В аммиачных растворах восстановление до металла платины(II) и палладия(II) в соответствии со значениями E^0 осуществляется труднее, чем в солянокислых. Потенциалы, найденные для систем M^{n+1}/M (см. табл. 13), реализуются, видимо, в отсутствие комплексующих лигандов в перхлоратных растворах. Для палладия, платины и родия они выше, чем E^0 солянокислых растворов: восстановление из перхлоратных растворов осуществляется легче, чем из солянокислых. Восстановление до металла в щелочных растворах проходит труднее, чем в кислых, вероятно, вследствие полимеризации гидратированных форм.

Окислительно-восстановительные реакции с участием высших степеней окисления родия, иридия и платины.



К необычно высоким степеням окисления родия относят степени окисления более (III), а у иридия и платины более (IV). Соединения металлов в этих степенях окисления встречаются редко. Тем не менее они представляют интерес для аналитической химии. Свойственные им яркие окраски могут быть использованы в спектрофотометрии, а сильные окислительные свойства — при разработке селективных электрохимических методов. С возможностью образования соединений в высших степенях окисления нужно считаться при проведении операций, связанных с прокаливанием, дистилляцией, действием сильных окислителей и т. п.

При действии на сернокислые, перхлоратные и щелочные растворы родия(III) сильных окислителей с потенциалом более 1,8 в

(висмутата натрия, NaClO , NaBrO , Ag_2O), а также при анодном окислении его серно-, азотно- и хлорнокислых растворов образуются красные, синие и фиолетовые растворы, в которых родий, по мнению различных авторов [7, 182, 572, 746, 1177, 1178, 1180, 1561], находится в степени окисления (IV), (V) или (VI). Такие растворы используют при потенциометрическом и спектрофотометрическом определении родия.

Руководствуясь результатами потенциометрического титрования фиолетовых растворов, некоторые авторы [7, 572] считали, что степень окисления родия в них равна 5. Различие в окраске, меняющейся при росте pH от 2 до 12, объясняли образованием в растворе нескольких ионных форм родия(V) — RhO_3^- , RhO_2^+ , RhO^{3+} [746].

По мнению других авторов [1561], исследовавших окисление RhCl_6^{2-} гипобромитом, родий(V) содержится только в синих растворах, а в фиолетовых, имеющих pH 11, находится родий(IV). Эти авторы наблюдали при подкислении синих растворов превращение их в фиолетовые и объяснили этот переход диспропорционированием родия(V) на родий(IV) и родий(III). Степень окисления (V) приписывают также родию в соединении, полученном при окислении перхлоратного раствора родия(III) озоном [831]. Тем не менее существование родия(V) не получило достаточно веского подтверждения. Более того, изучение синих сернокислых растворов методом ЭПР [274] доказало парамагнитность родия и, следовательно, отвергло предположение об образовании родия(V) (см. раздел «Сульфаты», стр. 107).

Не исключено, что результаты потенциометрических титрований, на основании которых были сделаны заключения об образовании родия(V), объясняются присутствием в растворе соединений, содержащих одновременно родий(IV) и родий(VI), возникающих в растворе в результате каталитических окислительно-восстановительных процессов, протекающих в серно- и хлорнокислых растворах.

Грубе с сотр. [1178, 1180] предположили, что фиолетовые растворы, образующиеся при анодном окислении перхлоратных и сернокислых растворов, содержат соединения родия(IV) и (VI). Соединение родия(VI) неустойчиво и разлагается с выделением кислоты.

Определение окислительно-восстановительного потенциала таких систем затруднительно. Тем не менее приближенные значения $E^\circ \text{Rh(IV)/Rh(III)} = +1,40$ и $E^\circ \text{Rh(VI)/Rh(IV)} = 1,46$ в, найденные из значений э.д.с. смеси растворов сульфатов родия(III) и родия(IV) и смеси растворов сульфатов родия(IV) и родия(IV) + родия(VI), близко совпали со значениями E° этих систем, вычисленными из термодинамических данных [348, 1155]. Авторы [1178] считают, что поскольку значения $E^\circ \text{Rh(IV)/Rh(III)}$ и Rh(VI)/Rh(IV) очень близки, родий(IV) должен диспропорционировать на родий(III) и родий(VI).

В растворах, полученных при действии на сульфаты иридия(III) сильных окислителей, допускают образование иридия(VI). На основании химических свойств считают, что окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{IrO}_4^{2-}/\text{IrO}_2$ превышает $+1,3$ в [348].

Трехокись платины (PtO_3), получаемая при анодном окислении платины(IV), очень неустойчива: согласно [348], окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{PtO}_3/\text{PtO}_2$ более $+2,0$ в.

ВАЖНЕЙШИЕ ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ, ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ В АНАЛИЗЕ

Простые и комплексные галогениды

Соединения платиновых металлов с галогенами играют особую роль в аналитической химии этих элементов. Взаимодействие со свободными галогенами, например процесс хлорирования, широко применяется при растворении металлов. Качественный и количественный анализ платиновых металлов основан на использовании химических свойств комплексных галогенидов, главным образом хлоридов, и реакций, протекающих в водных растворах этих соединений. По этой причине рассмотрение таких равновесий, как обмен лигандов на молекулы растворителя, процессы гидролитической полимеризации, кислотно-основные, окислительно-восстановительные равновесия, которыми характеризуется состояние платиновых металлов в растворах галогенидов, представляет особый интерес для аналитической химии.

Сведения о кинетике и термодинамике реакций, протекающих в растворах галогенидов, для большинства металлов группы платины ограничены. Наиболее изучены комплексные хлориды и равновесия в водных растворах соляной кислоты, в которых эти металлы присутствуют только в форме комплексных ионов. Комплексные бромиды и иодиды изучены меньше и применяются реже, однако их использование в гравиметрических и особенно в спектрофотометрических и экстракционно-спектрофотометрических методах определения платиновых металлов расширяется. По комплексным галогенидам платиновых металлов см. монографии [70, 201, 609, 1170, 1280] и обзоры [96а, 461].

Простые хлориды

Все платиновые металлы в мелкоизмельченном состоянии при нагревании реагируют с хлором. В определенных условиях образуются летучие хлориды. Во многих случаях сведения о продуктах реакции платиновых металлов с хлором противоречивы и нуждаются в уточнении [79].

Термодинамические характеристики хлоридов всех платиновых металлов, заимствованные из [1155], приведены в табл. 14.

Термодинамические характеристики простых и комплексных хлоридов платиновых металлов при 298°K [1155]*

Соединение	$\Delta H_{обр}^0$, ккал·моль ⁻¹	ΔG , ккал·моль ⁻¹	S^0 , ккал·град ⁻¹ · моль ⁻¹
RuCl ₃ (тв.)	~-61	~-44	~30
OsCl ₄ (тв.)	-61	-38	37
OsCl ₃ (тв.)	-46	-29	31
RhCl ₃ (тв.)	72	54	27
IrCl ₃ (тв.)	-61	-43	27
PdCl ₂ (тв.)	~-39	~-28	~26
PtCl (тв.)	~-12	~-9	~27
PtCl ₂ (тв.)	~-33	~-23	~28
PtCl ₃ (тв.)	~-48	~-32	~36
PtCl ₄ (тв.)	~-63	~-41	~42
PtCl ₄ · 5H ₂ O	~-426	—	—
K ₂ [OsCl ₆] (тв.)	~-284	—	—
Na ₂ [OsCl ₆] (тв.)	~-265	—	—
[RhCl ₆] ³⁻ (р-р)	-204	(-154)	46
Na ₃ [RhCl ₆] (тв.)	-368	—	—
Na ₃ [RhCl ₆] · 12H ₂ O	-1216	—	—
[IrCl ₆] ³⁻ (р-р)	~-148	~-129	(50)
[IrCl ₆] ²⁻ (р-р)	~-179	~-109	70
K ₃ [IrCl ₆] (тв.)	~-367	—	—
K ₂ [IrCl ₆] (тв.)	~-281	—	—
[PdCl ₄] ²⁻ (р-р)	~-125	-98	56
[PdCl ₆] ²⁻ (р-р)	—	-103	—
K ₂ [PdCl ₄] (тв.)	-259	—	—
K ₂ [PdCl ₆] (тв.)	~-277	-246	~95
[PtCl ₄] ²⁻ (р-р)	-122	-91	(44)
[PtCl ₆] ²⁻ (р-р)	-162	-118	53
H ₂ [PtCl ₆] · 6H ₂ O (тв.)	-568	—	—

* Для комплексных хлоридов рутения данных нет.

Рутений. Рутений образует летучий трихлорид [79, стр. 23]. Согласно [316], хлорирование металлического рутения при 280—540° С приводит к образованию трех модификаций трихлорида рутения, различающихся по свойствам: одна из них растворима в воде, α - и β -модификации нерастворимы [1099, 1170, 1251, 1724, 1725]. При температуре выше 500° С β -форма необратимо переходит в α -форму. При термическом разложении трихлорида рутения происходит распад соединения на металл и хлор.

Растворимый в воде трихлорид рутения получают также при продолжительном взаимодействии четырехоксида рутения с соляной кислотой с последующим выпариванием раствора [658, 883]. В этом случае трихлорид может содержать мономерные и полимеризованные оксо- и гидроксохлороформы [658].

Осмий. Осмий при высокой температуре реагирует с хлором с образованием смеси различных хлоридов. Тетрахлорид осмия OsCl_4 получают хлорированием металла при 600° С под давлением [318, 319], он образуется и при восстановлении OsO_4 концентрированной HCl [958a]. При нагревании в вакууме или токе хлора OsCl_4 возгоняется без плавления. Медленно растворяется в воде с образованием неустойчивого в растворе соединения, разлагающегося с выделением гидратированной двуокиси осмия. Есть упоминание о нерастворимой в воде форме OsCl_4 [609], а также о соединении состава Os_2Cl_7 [1170], но существование этих форм требует дополнительных доказательств.

При термическом разложении тетрахлорида осмия получают трихлорид OsCl_3 [317—319] — гигроскопический порошок, растворимый в воде. При нагревании в вакууме до 500° С OsCl_3 переходит в нерастворимый в воде темно-коричневый порошок. При исследовании системы $\text{Os} - \text{Cl}_2$ и $\text{Os} - \text{O}_2 - \text{Cl}_2$ методом химических транспортных реакций были найдены соединения типа $\text{OsCl}_{3,6}$, $\text{OsO}_{0,6}\text{Cl}_3$ и OsOCl_2 [1710].

При пропускании смеси хлора и кислорода над металлическим осмием при 700° С образуется соединение состава OsOCl_4 . Оно диамагнитно и, как полагают, полимеризовано за счет образования хлормостиков [1221].

Родий. Данные о температурах начала взаимодействия родия с хлором, так же как и о продуктах распада образующегося хлорида родия, неоднозначны и противоречивы.

Взаимодействие родия с хлором при $\sim 550^\circ \text{C}$ приводит к образованию трихлорида родия по реакции $\text{Rh} + \frac{3}{2} \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RhCl}_3 + +52 \text{ ккал/моль}$. При 680—700° С RhCl_3 плавится, а при более высокой температуре частично возгоняется, давая при охлаждении малиново-красные кристаллы RhCl_3 . При 920—950° С трихлорид родия разлагается по реакции $2 \text{RhCl}_3 \rightarrow 2 \text{Rh} + 3 \text{Cl}_2$. При содержании в смеси с хлором кислорода (80% по объему) взаимодействие родия с хлором прекращается [290].

Взаимодействие с хлористым водородом и четыреххлористым углеродом при высоких температурах протекает аналогично реакции с хлором.

Параметры кристаллической решетки RhCl_3 приведены в работе [791]. Гидратированный $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ можно приготовить выпариванием раствора гидроксида родия в соляной кислоте [95, 733]. При 105°C соединение плавится, вода удаляется полностью при нагревании до 140°C . Дальнейшее повышение температуры ($440\text{--}500^\circ\text{C}$) приводит к взаимодействию безводного RhCl_3 с кислородом воздуха по реакции: $2\text{RhCl}_3 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Rh}_2\text{O}_3 + 3\text{Cl}_2$ [290]. Безводный RhCl_3 можно также получить нагреванием гидрата трихлорида родия в токе хлористого водорода при 180°C [1170]. Существование RhCl_2 и RhCl сомнительно, хотя в газовой фазе при хлорировании металлического родия и допускают нахождение RhCl_2 [791].

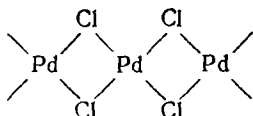
Иридий. При действии хлора на порошкообразный иридий при 600°C образуется трихлорид иридия IrCl_3 по реакции: $\text{Ir} + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 \rightarrow \text{IrCl}_3 + 176\text{кдж/моль}$ [290]. В замкнутой системе в атмосфере хлора IrCl_3 получают в виде двух модификаций: $\alpha\text{-IrCl}_3$ [892] и $\beta\text{-IrCl}_3$ [766, 890, 891]. $\alpha\text{-IrCl}_3$, подобно RhCl_3 , изоморфен AlCl_3 .

Процесс хлорирования иридия ускоряется в присутствии окиси углерода, его катализирует также УФ-облучение. Хлор не должен содержать кислорода, так как в присутствии в газовой фазе $\sim \frac{1}{3}$ по весу последнего хлорирование прекращается, и идет процесс окисления иридия до двуокиси IrO_2 .

При нагревании в атмосфере хлора IrCl_3 разлагается до металла по схеме: $\text{IrCl}_3 \rightarrow \text{IrCl}_2 \rightarrow \text{IrCl} \rightarrow \text{Ir}$ [290]. По другим данным [815], наличие IrCl_2 в смеси при нагревании IrCl_3 в токе хлора не подтверждается, существование IrCl также требует дополнительных доказательств [1565]. В присутствии кислорода протекает процесс: $\text{IrCl}_3 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{IrO}_2 + \frac{3}{2}\text{Cl}_2 + 41,9\text{кдж/моль}$. Поведение иридия при хлорировании в присутствии сравнительно небольших количеств кислорода существенно отличается от поведения платины, что создает возможность отделения платины от иридия хлорированием.

Имеются сведения о существовании IrCl_4 [1565], $\text{Ir}(\text{OH})_3\text{Cl}$ и IrO_2Cl [815, 1170].

Палладий. Палладий, начинает взаимодействовать с хлором при сравнительно низкой температуре ($\sim 260^\circ\text{C}$) по реакции: $\text{Pd} + \text{Cl}_2 = \text{PdCl}_2 + 184\text{кдж/моль}$. Полное превращение палладия в PdCl_2 происходит при 525°C . При более высокой температуре наблюдается плавление, а затем испарение PdCl_2 . При медленном нагревании в токе хлора можно полностью перевести PdCl_2 в парообразное состояние [290]. В парообразном состоянии молекулы PdCl_2 полимеризованы в цепочки



и отвечают составу $\text{Pd}_5\text{Cl}_{10}$. Расстояние Pd — Cl равно 2,31 Å. Вычислены энтальпии и изменения энтропии образования и испарения твердого и расплавленного PdCl_2 [416]. Если при хлорировании в смеси с хлором присутствует кислород и его содержание составляет ~ 90%, процесс образования PdCl_2 прекращается.

При температуре ~ 800° С PdCl_2 взаимодействует с кислородом по реакции $\text{PdCl}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{PdO} + \text{Cl}_2 - 92 \text{ кдж/моль}$. PdO при более высокой температуре распадается.

Хлорид палладия можно получить и другим путем — обработкой металлического палладия концентрированной соляной кислотой и хлором с последующим выпариванием раствора [552]. В этом случае из раствора выделяется соединение состава $\text{PdCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в виде красных легкорастворимых в воде кристаллов. Соединение легко восстанавливается до металла водородом на холоду, а этиленом — при нагревании.

Последняя реакция специфична для палладия и позволяет отделять его от других платиновых металлов.

Платина. В процессе хлорирования металлической платины наблюдается образование летучих хлоридов [79]. Нагревание металлической платины в токе сухого хлора приводит при ~ 265° С к медленному образованию тетрахлорида платины. При дальнейшем нагревании в токе хлора происходит термическое разложение PtCl_4 по схеме: $\text{PtCl}_4 \rightarrow \text{PtCl}_3 \rightarrow \text{PtCl}_2 - \text{PtCl} \rightarrow \text{Pt}$.

Впервые определены области образования хлоридов платины [1565], а в дальнейшем существование всех четырех хлоридов платины подтверждено рентгеноспектральным и химическим методами [289, 694].

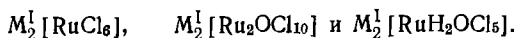
Галогениды низких степеней окисления платины диспропорционируют в водном растворе. Так, PtCl_2 при растворении в разбавленной соляной кислоте разлагается на Pt и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$. Кристаллы PtCl_4 хорошо растворимы в воде и кристаллизуются из раствора с различным содержанием воды. В присутствии соляной кислоты образуется $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, из которой при нагревании до 360° С в токе хлора получают PtCl_4 .

Комплексные хлориды

Почти вся аналитическая химия платиновых металлов, методы их разделения и определения, в особенности физико-химические, основаны на взаимодействиях, протекающих в водных растворах комплексных хлоридов. Они служат также исходными соединениями для приготовления стандартных растворов. Ниже приводятся сведения о комплексных хлоридах каждого из шести платиновых металлов и рассмотрены равновесия в водных растворах этих соединений.

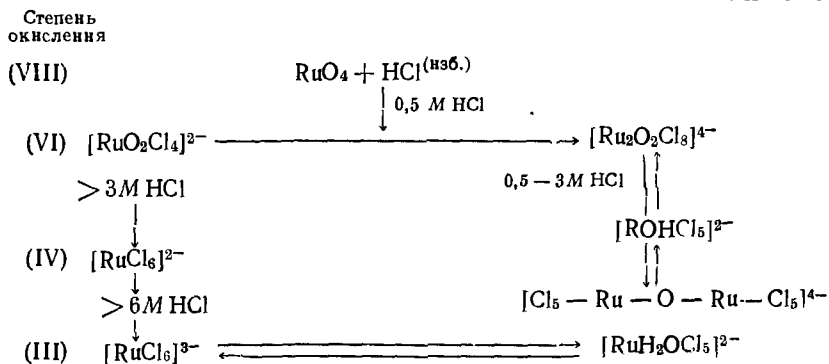
Термодинамические характеристики комплексных хлоридов платиновых металлов приведены в табл. 14.

Рутений. Важнейшими соединениями, используемыми в анализе, являются комплексные хлориды рутения(IV) и рутения(III) типа



Обычно комплексные хлориды рутения получают при поглощении RuO_4 соляной кислотой. В зависимости от концентрации соляной кислоты и времени ее взаимодействия с RuO_4 происходит образование различных соединений, в которых рутений может присутствовать в степенях окисления (VI), (IV), (III) (см. схему [1931]) и в разных ионных формах. Некоторые из них были выделены в твердую фазу и охарактеризованы.

С Х Е М А 1



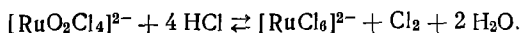
Чем выше концентрация соляной кислоты, тем до более низкой степени окисления восстанавливается рутений [1931].

В растворе 0,5—3,0 М HCl рутений(VIII) восстанавливается до рутения(VI) по реакции:



В присутствии хлорида щелочного металла образуются соли типа $M_2^I [RuO_2Cl_4]$. Изучены свойства соли $Cs_2 [RuO_2Cl_4]$ [274, 1931]. При нагревании соли разлагаются с выделением хлорорутенатов и хлора. Получена и свободная кислота $H_2 [RuO_2Cl_4]$.

При поглощении четырехоксида рутения в соляную кислоту более концентрированную (> 3 М) или при восстановлении диоксидтетрахлорида рутения(VI) образуется в основном гексагалогенид рутения $[RuCl_6]^{2-}$ по схеме



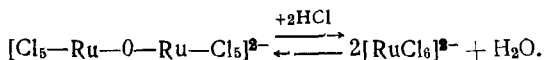
Однако получить комплексные хлориды типа $M_2^I [RuCl_6]$ таким способом в чистом виде трудно, так как они могут быть загрязнены комплексными хлоридами рутения(III) и гидроксосолями рутения(IV).

Известны гексагалогениды аммония, калия, натрия, рубидия, цезия. Все соединения окрашены в цвета от темно-коричневого до зеленовато-черного. $K_2[RuCl_6]$ получают при пропускании хлора через раствор $K_2[RuH_2OCl_5]$ или при сплавлении рутения с хлористым калием [274, 482, 483, 883]. Это — черные кристаллы с кубической решеткой. Расстояние Ru—Cl равно $2,29 \pm 0,04 \text{ \AA}$ [713]. Измерен ИК-спектр [712]. Изучены магнитные свойства соединения [1052, 1277, 1897]. Термическое разложение соединений типа $M_2^I[RuCl_6]$ начинается при $\sim 500^\circ \text{C}$ [522a].

В водных и солянокислых растворах такие соединения легко гидролизуются с образованием аква-, гидроксо- и оксосоединений, этому способствует и повышение температуры раствора.

Соединение типа $K_2[Ru_2OCl_{10}]$ было получено в кристаллическом состоянии при поглощении RuO_4 3 M HCl и выпаривании раствора в присутствии хлористого калия. Оно растворимо в воде и в соляной кислоте. Термическое разложение $K_2[Ru_2OCl_{10}]$ начинается при 275°C . Рентгеноструктурным методом [1441] и методом ИК-спектроскопии [1227, 1931] доказано его двуядерное строение. Измерены электронные спектры поглощения [1285, 1288].

В водном растворе соли при концентрации соляной кислоты более 2 N димер превращается в мономер по схеме



С равновесием этих двух ионных форм очень часто приходится встречаться в анализе. Продажный «трихлорид рутения», часто используемый в качестве исходного препарата для синтетических целей, представляет собой смесь различных по составу полимерных оксо- и гидроксохлоридных комплексов рутения(IV) с возможной примесью полимерных нитрозилхлоридных комплексов $[Ru(NO)Cl_3]_n$ [1099, 1502, 1555].

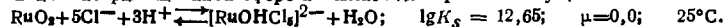
Равновесия в растворах хлоридных комплексов рутения(IV). Равновесия в хлоридных растворах рутения(IV) явились предметом исследования работ [86, 421, 661, 664, 713, 714, 715, 1100, 1106, 1464, 1468, 1647, 1890]. Полученные данные весьма противоречивы, так как ионное состояние рутения(IV) в исходных для исследования растворах различно и в ряде случаев не идентифицировано. С помощью ионного обмена [421] в солянокислых растворах при $\mu = 1,0$ (H^+) (ClO_4^- , Cl^-) обнаружены комплексы $[Ru(OH)_2(H_2O)_4]^{2+}$, $[Ru(OH)_2Cl_2(H_2O)_2]$, $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$, $[RuCl_5]^{2-}$ и рассчитаны соответствующие константы образования (табл. 15).

В работах [714, 715, 1103] показано, что комплексный анион $[RuCl_5]^{2-}$ в сильно солянокислых растворах ($> 3 \text{ M}$) достаточно быстро подвергается акватации. Продукты акватации $[RuH_2OCl_5]^-$ и $[Ru(H_2O)_2Cl_4]$ быстро ионизируются, образуя при этом мономерные гидроксохлоридные формы $[RuOHCl_5]^{2-}$ и $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$, которые димеризуются с образованием $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ [664, 715] и

Константы образования хлоридных комплексов рутения (IV)

Процесс комплексообразования*	Концентрационные условия ([HCl], M)		K_p ступенчатая	β общая	Внешние условия и метод исследования	Литература
	доминирования	сосуществования				
$\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$	—	$>0,001$	—	$6,25 \cdot 10^3$	$\mu=1,0$ (H^+) (ClO_4^- , Cl^-), ионный обмен	[421]
$\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^{2-}$	—	$>0,17$	0,23	$1,4 \cdot 10^3$		
$\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_3^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_4^{2-}$	—	0,1—0,6	$2,28 \pm 0,08$	—	$\mu=6,2$ (Na^+ , H^+) (ClO_4^- , Cl^-), 25°C, $C_M=1,18 \cdot 10^{-4}$, спектрофотометрия	[1890]
$\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+} + 3\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_3^-$	0,04—0,15	0,0—0,04	—	$(1,0 \pm 0,2) 10^6$	$\mu=4,0$ (H^+) (ClO_4^- , Cl^-)	[664]
$\text{Ru}(\text{OH})_3\text{Cl}_2^- + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{Ru}(\text{OH})_3\text{Cl}_4^-$	5,3—5,8	0,15—4,0 4,0—5,3	$1,7 \pm 0,2$	$(1,7 \pm 0,2) 10^6$	$(90 \pm 5)^\circ\text{C}$, $\mu=(0,6-1,0) 10^{-4} M$, спектрофотометрия	

* Вода в координационной сфере комплекса для простоты опущена:



(зв.)

$[\text{Ru}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{4-}$. Димер $[\text{Ru}_2\text{O}_2\text{Cl}_8]^{4-}$ доминирует в достаточно разбавленных растворах соляной кислоты [714, 1100, 1103]. Следует отметить, что в сильносолянокислых растворах после достижения равновесия идентифицирован моноядерный комплекс $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ [715], продукты же гидролиза существуют в основном в виде димера $[\text{Ru}_2\text{OCl}_6]^{4-}$ [715]. С возрастанием концентрации соляной кислоты доля димера в растворе уменьшается [714, 1103].

Определены константа скорости хлоридного обмена в комплексе $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ в концентрированной соляной кислоте ($K = 0,084 \text{ мин}^{-1}$ [715]) и константа скорости аквакации $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ в 0,25 М НСl при 21°C ($K = 0,0049 \text{ мин}^{-1}$ [1103]).

Процесс образования хлоридных комплексов рутения(IV) из гидроксоаквокомплексов изучен в ряде работ спектрофотометрически [86, 661, 664, 1890]. Указанный процесс в силу кинетической инертности комплексов рутения(IV) (d^4) протекает во времени, причем в зависимости от концентрационных (концентрации хлорид-ионов, водородных ионов и ионов металла) и внешних условий (температура, ионная сила, природа ионов); время установления состояния равновесия изменяется от нескольких минут до нескольких месяцев [664, 1890].

Отмечено, что при 25°C , $\mu = 6,2$ (H^+ , Na^+) (ClO_4^- , Cl^-), концентрациях хлорид-иона $> 0,1 \text{ M}$ и водородных ионов $> 0,4 \text{ M}$ в растворах в процессе замещения образуется ряд хлоридных комплексов рутения(IV): первоначальные желтые комплексы предполагаемого состава $[(\text{OH})_3\text{ClRu}-\text{OH}-\text{RuCl}(\text{OH})_2]$, $[(\text{OH})_2\text{ClRu}-\text{OH}-\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}]^+$ и $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ [1890], переходящие во времени в фиолетовую форму.

Природа фиолетовой формы, обладающей интенсивной полосой переноса заряда в видимой области спектра ($\lambda = 562 \text{ нм}$, $\epsilon = 16 \text{ 000}$), до настоящего времени остается невыясненной. В работе [1890] дан ее предполагаемый состав $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$. Более вероятным является ее полимерный состав, например $[\text{Ru}_3\text{O}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})_6]$ [1100] с линейной системой $\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}$, в которой рутений находится в различных степенях окисления [1100]. Оптимальными концентрационными условиями доминирования в растворах фиолетового комплекса при 25°C и $\mu = 6,2$ (H^+ , Na^+) (ClO_4^- , Cl^-) являются следующие: $C_{\text{H}^+} = 0,87 \text{ M}$, $C_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ M}$ и $C_{\text{Ru(IV)}} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ [1100].

С течением времени фиолетовый комплекс при любых концентрациях хлорид-иона и водородных ионов превращается в желтую форму $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]$ [86, 661, 1890]. Показано, что при $C_{\text{Cl}^-} = 0,1-0,6 \text{ M}$, $C_{\text{H}^+} = 1,0 \text{ M}$ и при $C_{\text{Cl}^-} = 0,2 \text{ M}$ и $C_{\text{H}^+} = 0,1-6,2 \text{ M}$ при 25°C и $\mu = 6,2$ (H^+ , Na^+) (ClO_4^- , Cl^-) кинетическое уравнение превращения фиолетового комплекса в желтую форму может быть записано следующим образом:

$$\frac{dC_{\Phi}}{dt} = -K [\text{H}^+][\text{Cl}^-] C_{\Phi},$$

где величина $K = 0,023 \text{ мин}^{-1} \cdot \text{M}^{-2}$. Скорость этой реакции существенно зависит от температуры, ионной силы, катионного состава среды [86, 664, 1890]; скорость реакции резко возрастает по ряду $\text{H}^+ > \text{Li}^+ > \text{Na}^+$ для ионных сил $\mu = 2,0; 3,0; 4,0; 5,0$ при 30°C [86].

Наибольший интерес для аналитической химии представляет исследование условий доминирования, равновесного сосуществования и физико-химических характеристик комплексов предполагаемого состава $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_3\text{H}_2\text{O}]^-$ и $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ [664]. Для упомянутых комплексов в ряде работ предполагается их полимерный состав [1099, 1102, 1555]. При более высоких концентрациях соляной кислоты изучение электронных спектров позволило заметить появление новой хлоридной формы рутения(IV); вероятно, это $[\text{RuOHCl}_5]^{2-}$ [664, 1890] или $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{2-}$, однако количественные данные отсутствуют. Электронные спектры $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ и $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ в растворах соляной кислоты представлены в работах [1285, 1288].

Комплексные хлориды рутения(IV) в разбавленных растворах довольно легко восстанавливаются с образованием хлоридов рутения(III) [482, 483].

Для аналитической химии рутения представляют интерес комплексные хлориды рутения(III) типа $\text{M}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$, где $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$. $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ получают в чистом виде при восстановлении четырехоксида рутения спиртом в соляной кислоте в присутствии хлористого калия или восстановлением $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]$ [274, 962, 1350] с последующим выпариванием раствора. Это — красные кристаллы, устойчивые до 140°C , хорошо растворимые в воде.

При поглощении четырехоксида рутения соляной кислотой, более концентрированной, чем $6N$, частично также образуется $[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$. Хлор окисляет $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ до $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$, водород под давлением восстанавливает до металлического рутения. При действии соляной кислоты и хлористого калия на $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ получают $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$ [650]. Красные кристаллы $\text{K}_3[\text{RuCl}_6]$ изоморфны соответствующим соединениям родия(III) и иридия(III). Определена магнитная восприимчивость $\text{Na}_3[\text{RuCl}_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [922].

Соединения такого типа известны и с некоторыми органическими катионами. Определена кристаллическая структура $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ [629, 630] и $\text{Cs}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ [1242]. Есть упоминание о солях $\text{M}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$, где $\text{M} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ [274]. Изучена кристаллическая структура $(\text{AsPh}_4)[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ [1244].

Свободную кислоту получают при действии спирта на солянокислый раствор четырехоксида [1170]. С рядом органических катионов получены соли $[\text{RuCl}_5]^{2-}$ и $[\text{RuCl}_7]^{4-}$. Строение этих соединений не установлено. Предполагают, что они построены либо по типу соединений с хлор-мостиками, либо являются кристаллическими агрегатами типа $(\text{R}_4\text{N})_3[\text{RuCl}_6]$ с хлоридом органического основания [1170].

Подобные соединения образуются и при термическом разложении других комплексных хлоридов. Так, $K_2[RuCl_5]$ — коричневые кристаллы — получают нагреванием $K_2[RuH_2OCl_5]$ до $200^\circ C$ или нагреванием $K_2[RuCl_6]$ до $600^\circ C$ в токе HCl [274]. Они хорошо растворимы в воде и медленно акватируются с образованием аквопентахлорида. Измерена магнитная восприимчивость $K_2[RuCl_5]$ [1051].

Равновесия в растворах хлоридных комплексов рутения(III). В хлоридных растворах рутения(III) в зависимости от концентрационных условий образуются аквохлоридные комплексы типа $[Ru(H_2O)_nCl_{6-n}]^{3-n}$ [925, 961, 962, 1762]. Комплексы $[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$, $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$ и $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$ существуют в виде *цис*- и *транс*-изомеров.

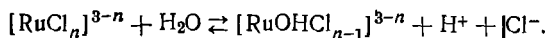
В 3—5 М HCl в заметных количествах при комнатной температуре присутствуют комплексы $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$, $[RuH_2OCl_5]^{2-}$ и $[RuCl_6]^{3-}$ [1207, 1393]. С увеличением концентрации соляной кислоты до 6,0—6,5 М в растворах доминирует координационно насыщенный по хлорид-иону комплекс $[RuCl_6]^{3-}$ [1207, 1393].

Т а б л и ц а 16

Приближенные значения констант образования хлоридных комплексов рутения (III) ($t = 25^\circ C$) [961]

Равновесие	Константа равновесия	μ
$[Ru(H_2O)_5Cl]^{2+} + Cl^- \rightleftharpoons [Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$	$\approx 3,0$	0,1
$[Ru(H_2O)_4Cl] + Cl^- \rightleftharpoons [Ru(H_2O)_3Cl_3]$	2,7	0,1
$[Ru(H_2O)_3Cl_3] + Cl^- \rightleftharpoons [Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$	0,8	3,0
$[Ru(H_2O)_2Cl_4] + Cl^- \rightleftharpoons [RuH_2OCl_5]^{2-}$	$\approx 0,14$	5,0
$[RuH_2OCl_5]^{2-} + Cl^- \rightleftharpoons [RuCl_6]^{3-}$	$\approx 0,1$	5,0
<i>транс</i> - $[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+ \rightleftharpoons$ <i>цис</i> - $[Ru(H_2O)_4Cl_2]^+$	$\approx 1,0$	0,1
<i>транс</i> - $[Ru(H_2O)_3Cl_3] \rightleftharpoons$ <i>цис</i> - $[Ru(H_2O)_3Cl_3]$	0,3	0,1
<i>транс</i> - $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^- \rightleftharpoons$ <i>цис</i> - $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^-$	4,0	3,0

Отмечено, что в растворах < 3 М HCl возможно протекание гидролитических реакций типа



Определены ступенчатые константы образования хлоридных комплексов рутения(III), а также константы равновесия между *цис*- и *транс*-изомерами (табл. 16). Хлоридные комплексы рутения(III) обладают гораздо меньшей термодинамической устойчивостью, чем хлоридные комплексы рутения(IV).

В кинетическом отношении хлоридные комплексы рутения(III) инертны, однако лабильнее соответствующих комплексов рутения(IV) [715]. Это подтверждено изучением кинетики и механизма обмена хлорид-иона в комплексе $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ [715] и кинетическими данными процессов акватации комплексов $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ ($K_8 \approx 4 \text{ мин}^{-1}$ при 25°C ; $\Delta H_8 = 27,1 \pm 1,5 \text{ ккал/моль}$, $\Delta S_8 = 27 \pm 5 \text{ эн. ед.}$) и $[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$ ($K_5 = 0,114 \text{ мин}^{-1}$ при 25°C и $\Delta H_5 = 21,4 \pm \pm 0,8 \text{ ккал/моль}$ и $\Delta S_5 = 2 \pm 3 \text{ эн. ед.}$ [715]).

С уменьшением числа хлорид-ионов в координационной сфере хлораквокомплекса константа скорости акватации уменьшается [961]: если акватация $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ и $[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ происходит за несколько секунд, то период полубыстрого обмена хлорид-иона на воду в $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ происходит более чем за год [961]. Определены кинетические характеристики процессов акватации и изомеризации комплексов *транс*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, *цис*- $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ при 25°C [961].

Данные по электронным спектрам поглощения аквохлоридных комплексов приведены в [925, 961, 962, 1103, 1285, 1762].

Хлорид рутения(II). Хлорид рутения(II) образуется при электролитическом восстановлении соединений рутения(IV) и (III), восстановлении последних амальгамами или гипофосфитом [1399] и другими восстановителями.

Синие растворы рутения(II) устойчивы в 2 М НСl. Наличие рутения(II) в синих растворах, полученных электролитическим восстановлением $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ в 4 М НСl, доказано кулонометрически [1646]. Обзор литературы по синим растворам рутения(II) приведен в [1281].

После выпаривания этих растворов в атмосфере водорода выделяется голубовато-черный RuCl_2 , растворимый в воде. При концентрации соляной кислоты в растворе менее 2 М происходит во времени диспропорционирование $\text{Ru(II)} : 3\text{Ru(II)} \rightarrow \rightarrow \text{Ru} + 2\text{Ru(III)}$. В водных растворах рутения(II) протекает реакция: $\text{Ru(II)} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ru(III)} + \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{OH}^-$. Рассчитана константа скорости этой реакции; при рН 1,5, 30°C в 2,5 М по Cl^- растворе $K = 4 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ [1646a]. Но все же ионные формы, образующиеся в синих растворах, требуют дополнительного изучения так же, как соли, выделенные из них [274, 714].

Существование рутения(I) в солянокислом растворе, о котором упоминается в [274, стр. 81], также требует подтверждения.

Осмий. Комплексные хлориды осмия напоминают соответствующие соединения рутения. Их получают путем восстановления четырехоксида осмия(VIII) соляной кислотой или поглощением OsO_4 соляной кислотой, содержащей хлорид щелочного металла.

Так же как и в случае рутения, характер продуктов реакции и степень окисления осмия определяется концентрацией соляной кислоты. Для соединений осмия в большей степени, чем для рутения, характерны хлориды осмия — оксихлориды осмия(VI) общей формулы $\text{M}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$, где $\text{M} = \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Cs}^+$ [552].

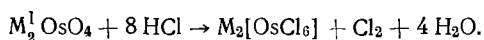
Соединения $K_2[OsO_2Cl_4]$ и $(NH_4)_2[OsO_2(OH)_2Cl_2]$ [1170] получают осторожной обработкой OsO_4 соляной кислотой в присутствии KCl или NH_4Cl соответственно. Соединения диамагнитны.

Измерены их ИК-спектры [1169]. Показано, что атомы кислорода находятся друг к другу в *транс*-положении. Расстояние $Os - O$ равно $1,75 \pm 0,02 \text{ \AA}$, а $Os - Cl$ равно $2,38 \pm 0,0005 \text{ \AA}$ [1363].

Получают соединения такого типа и при действии соляной кислоты на осматы по реакции: $M_2^I OsO_4 + 4HCl \rightarrow M_2^I [OsO_2Cl_4] + 2H_2O$ или при действии соляной кислоты на нитритные соли оксоосмила по схеме: $K_2[OsO_2O(NO_2)_2] + 4HCl \rightarrow K_2[OsO_2Cl_4] + 2HNO_2 + H_2O$. Реакция проходит при $50-60^\circ C$. При более высокой температуре образуется $M_2^{II} OsCl_6$.

Наиболее изученными и важными для аналитической химии осмия являются комплексные хлориды осмия(IV) общей формулы $M_2^I [OsCl_6]$. Получаются они либо хлорированием смеси тонкоизмельченного металла с хлористым калием, либо восстановлением OsO_4 концентрированной соляной кислотой с последующим выпариванием раствора над фосфорным ангидридом, а также восстановлением OsO_4 в растворе соляной кислоты спиртом или солями железа(II) [552, 1839]. Известны соли Na^+ , NH_4^+ [552, 1040, 1170], Rb^+ , Cs^+ , Ag^+ , а также свободная кислота, выделенная в виде гексагидрата $H_2[OsCl_6] \cdot 6H_2O$ [1170].

Комплексные хлориды осмия(IV) можно получить и при взаимодействии избытка соляной кислоты с осматами и нитритами осмила при нагревании по реакции



Последним способом получают не только комплексные хлориды, но и комплексные бромиды и иодиды. Окраска солей в твердом состоянии меняется в зависимости от природы катиона. Соли калия и аммония красные, цезия — желтые, таллия — оливково-зеленые [1283]. Кристаллическая решетка $K_2[OsCl_6]$ кубическая. Соединение изоморфно соответствующим соединениям платины(IV), иридия(IV) и палладия(IV).

Изучены ИК- и Раман-спектры [1933]. Расстояние $Os-Cl$ равно $2,36 \text{ \AA}$ [1170] и мало отличается от расстояния $Ru-Cl$ в $K_2[RuCl_6]$. Есть данные по магнитной восприимчивости $K_2[OsCl_6]$ [72].

В разбавленных водных растворах все упомянутые комплексные хлориды осмия мало устойчивы. Известна соль $(NH_4)_4[Os_2OCl_{10}]$ [1042, 1474], ИК-спектр которой указывает на наличие в ней линейной группировки $O-Os-O$ [1227] и двудерное строение, подобное строению $K_4[Ru_2OCl_{10}]$.

Соединения осмия(III) значительно менее изучены, чем соответствующие соли рутения(III), родия(III) и иридия(III). Известно соединение $K_3[OsCl_6]$ безводное и в виде тригидрата. Получают его длительной обработкой $K_2[OsCl_6]$ соляной кислотой [312]. Это —

красные кристаллы, растворимые в воде и спирте. В водном растворе при хранении соль легко разрушается.

В спиртовом растворе $K_2[OsCl_6]$ предполагают наличие осмия(II) в виде фиолетового иона $[OsCl_6]^{4-}$ [312]. О комплексных хлоридах осмия(I) сведений нет.

Равновесия в растворах хлоридных комплексов осмия(IV) и (III). В водных растворах хлоридных комплексов осмия(IV) в зависимости от концентрации хлорид-иона, водородных ионов, температуры и времени протекания процесса образуется ряд хлороаквокомплексов осмия(IV) общей формулы $[Os(H_2O)_nCl_{6-n}]^{2-n}$. С помощью спектрофотометрии в растворах обнаружены комплексы $[OsCl_6]^{2-}$, $[OsH_2OCl_5]^-$ и $[Os(H_2O)_2Cl_4]$. Предполагают, что последний может представлять собой восстановленную форму $[Os(H_2O)Cl_4]^-$ или двухядерный комплекс $[Os_2OCl_8(H_2O)_2]^-$. Отмечено также, что гидроксохлоридный комплекс осмия $[OsOHCl_5]^{2-}$ может быть, как и соответствующая соль рутения(IV), двухядерным комплексом $[Os_2OCl_{10}]^{4-}$ [1474].

В кинетическом отношении комплекс $[OsCl_6]^{2-}$ является наиболее инертным из всех гексахлоридов платиновых металлов [1474]. При $50^\circ C$ в течение 63 дней почти не было обнаружено обмена между хлорид-ионами и $[OsCl_6]^{2-}$ [1366]. При $80-100^\circ C$ в $8,8 M HCl$ определена скорость и константа скорости хлоридного обмена в $[OsCl_6]^{2-}$ [1021].

В температурном интервале $70-89^\circ C$ в среде азотной и соляной кислот исследована аквагация $[OsCl_6]^{2-}$; при $80^\circ C$, $\mu = 0,5-1,32$ рассчитаны количественные характеристики процесса аквагации: константа скорости $K_6 = 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ сек}^{-1}$, энергия аквагации $E_{a6} = 33,1 \pm 0,6 \text{ ккал/моль}$ [1474]. Константа скорости процесса анионирования $[OsH_2OCl_5]$, по данным той же работы, составляет $K_6 = 2,10^{-6} \text{ м}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ при $80^\circ C$ и $3,3-3,8 M HCl$. Электронные спектры поглощения $[OsCl_6]^{2-}$ и некоторых хлороаквокомплексов осмия(IV) приведены в [858, 1285, 1474].

Хлоридные комплексы $[OsCl_6]^{3-}$ в водных растворах неустойчивы. При стоянии выделяется гидратированная окись [1170]. Приведены электронные спектры поглощения $[OsCl_6]^{3-}$ [1285] в водных растворах.

Родий. В аналитической химии обычно имеют дело с комплексными хлоридами родия(III) общей формулы $M_3[RhCl_6] \cdot nH_2O$, где $M = NH_4^+$, Na^+ , K^+ , Li^+ , Rb^+ , Cs^+ . Известны соединения с органическими основаниями в качестве катионов.

Получают гексахлорородиаты(III) хлорированием порошкообразного металлического родия в присутствии хлорида щелочного металла, методом обменного разложения при взаимодействии гексанитритов родия $[Rh(NO_2)_6]^{3-}$ соляной кислотой или другими путями [552, 1301]. Все соли окрашены в красный цвет и хорошо растворимы в воде.

Натриевая соль кристаллизуется в виде гидрата $Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$ [609]. Вода удаляется при $120^\circ C$. При $650^\circ C$ соль разлага-

ется. Термическое разложение протекает по схеме $2\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \rightleftharpoons 2\text{Rh} + 6\text{NaCl} + 3\text{Cl}_2$ [609].

Исследованы инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния гексахлорида родия [1218, 1225, 1229, 1358], электронные спектры поглощения (отражения) кристаллических солей гексахлорида родия [40, 42, 73], хлоридных комплексов родия(III) в расплавах $\text{LiCl} - \text{KCl}$ [1010, 1534]. При выпаривании трихлорида родия с соляной кислотой получают гидратированную форму гексахлорородиевой кислоты $\text{H}_3[\text{RhCl}_6]$ [1176]. При перекристаллизации $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ из воды выделен аквохлорид $\text{K}_2[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]$ в виде темно-красных кристаллов. Известны также соли аммония, рубидия, цезия и др. [609].

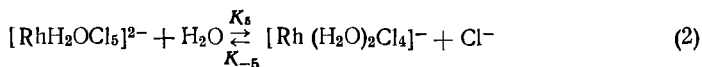
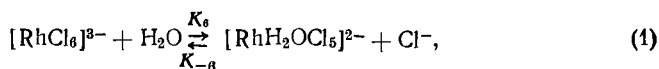
Синтезы соединений типа $\text{M}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $\text{M}_2[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]$ (где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$) и $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ приведены в [1898]. При нагревании $\text{K}_2[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]$ до 250°C образуется соединение состава $\text{K}_2[\text{RhCl}_5]$ [609], плохо растворимое в воде. Это, вероятно, димер с двумя хлор-мостиками. Синтезированы соединения со многими органическими основаниями необычного состава, например $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4[\text{RhCl}_7]$, $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2[\text{RhCl}_5]$ и др. [609], но их строение требует уточнения. Предполагают наличие соединений с тремя хлор-мостиками типа $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ [1929].

В водных растворах при обычных условиях во времени комплексные хлориды переходят в аквохлориды.

Хлориды родия низших степеней окисления неизвестны. При взаимодействии $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_6]$ с $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$, в азотнокислой среде, насыщенной хлором, образуется хлорид родия(IV). Эта соль имеет зеленую окраску. $\text{Cs}_3[\text{RhCl}_6]$ кристаллизуется в гранецентрированной кубической системе: изоморфна $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$. Расстояние $\text{Rh} - \text{Cl}$ равно $2,3 \text{ \AA}$ [1047]. Измерена ее магнитная восприимчивость [1898]. $\text{Cs}_2[\text{RhCl}_6]$ — сильный окислитель и при растворении в воде разлагается с выделением хлора и образованием $\text{Cs}_2[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]$.

Равновесия в растворах комплексных хлоридов родия(III). В водных растворах хлоридных комплексов родия(III) в зависимости от концентрационных и других условий в результате процессов аква-тации, гидролиза и анионирования образуются различные по составу аквохлоридные и гидроксоаквохлоридные комплексы. Комплексный анион $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ подвергается аква-тации при концентрации хлорид-иона, меньшей 6 M [354, 1281, 1458, 1620, 1851].

Изучена кинетика аква-тации комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$ при $\mu = 4,0 \text{ M}$ (H^+) ($\text{ClO}_4^-, \text{Cl}^-$) [1660, 1661]. Кинетические уравнения процессов



представляют соответственно

$$\frac{d[\text{RhCl}_6^{3-}]}{dt} = K_6 [\text{RhCl}_6^{3-}] - K_{-6} [\text{RhH}_2\text{OCl}_5^{2-}] [\text{Cl}^-],$$

$$\frac{d[\text{RhH}_2\text{OCl}_5^{2-}]}{dt} = K_5 [\text{RhH}_2\text{OCl}_5^{2-}] - K_{-5} [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-] [\text{Cl}^-],$$

где $K_6 = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$ (25°C), $K_5 = 4,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (30°C) — константы скоростей акватации; $K_{-6} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ (25°C) и $K_{-5} = 3,84 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ (30°C) — константы скоростей анионирования. Энергия активации прямой и обратной реакции (1) и энтальпия указанного процесса составляют соответственно 25, 17 и 8 ккал/моль, а для реакции (2) они равны 25,8; 21,9 и 3,9 ккал/моль [1661].

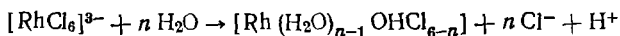
Детали механизма реакции акватации гексахлорородиата остаются невыясненными [1660]. Сравнение констант скоростей реакции акватации двух указанных комплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и $[\text{RhH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$ приводит к выводу об уменьшении скорости акватации хлоридных комплексов родия(III) с уменьшением числа хлорид-ионов в координационной сфере комплекса [1660, 1661].

Процесс акватации трихлорида родия(III) $\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в 0,1 M HClO_4 при 25°C протекает более 250 дней, при 55°C — более 300 час.; по достижении состояния равновесия в растворе сосуществуют $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$ [74, 147, 1176, 1296, 1471, 1473, 1764].

Для процесса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+} + 2\text{Cl}^-$ определены константы равновесия при 25– 85°C , $\mu = 0,1$ (HClO_4): $K = 0,56 \cdot 10^{-4}$ (25°C); $K = 0,77 \cdot 10^{-4}$ (40°C); $K = 0,88 \cdot 10^{-4}$ (55°C); $K = 2,23 \cdot 10^{-4}$ (85°C) и тепловой эффект, равный 4,8 ккал/моль [74].

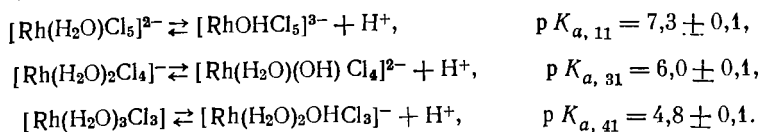
Трихлорид родия в растворах соляной кислоты или хлорида натрия (до 2 M) по достижении состояния равновесия существует в виде катионных, нейтральных и анионных хлорокомплексов [858]. При растворении его в 6 M HCl образуется первоначально 70% $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ [1360], при нагревании в течение 1 часа при 110°C содержание $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в растворе повышается до 95%; могут образовываться и полиядерные формы [1268].

Хлороаquoкомплексы родия(III) обладают кислотными свойствами [74, 76, 467, 469, 632, 701], по данным [1851], процесс гидролиза начинается при $\text{pH} > 2,9$. В нейтральных и кислых средах процесс идет через акватацию исходной частицы:



и характеризуется небольшими скоростями и высокими значениями энергии акватации [74, 467], в щелочных растворах происходит быстрое замещение хлорид-иона на гидроксильный ион [74]. Высказаны предположения о механизме гидролиза в кислых и щелочных средах [74].

Рассчитаны при $\mu = 0,1 \text{ M}$ и 55° C константы кислотной диссоциации хлороаквокомплексов родия(III) [74, 76]:



Процесс замещения воды на хлорид-ион в координационной сфере аквокомплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ протекает чрезвычайно медленно; при 90° C и $4,0 \text{ M}$ ($\text{HClO}_4 + \text{HCl}$) система приходит в состояние, близкое к термодинамическому равновесию в течение 8—9 недель [266, 670]. Идентифицирован весь ряд хлороаквокомплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{3-n}$, образующийся в процессе замещения [266, 887, 1929]. Для комплексов $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ и $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ обнаружены *цис*- и *транс*-изомеры [887, 1929].

Высказаны предположения о механизме процессов анионирования гексааквокомплекса родия [958, 1589, 1807], отмечено увеличение скорости анионирования с увеличением числа хлорид-ионов в координационной сфере [1807].

Рассчитанные различными авторами ступенчатые константы устойчивости хлороаквокомплексов родия представлены в табл. 17. Полученные результаты нельзя сравнивать из-за различных внешних условий их определения, из-за отсутствия надежных сведений о приближении исследуемых систем к состоянию термодинамического равновесия и из-за недостаточной надежности метода исследования [973]. Наиболее достоверными, по-видимому, являются данные работ [73, 75, 266, 670]. Отмечено, что существенный вклад в величину свободной энергии образования хлороаквокомплексов родия(III) вносит энтропийный фактор [73, 1144, 1870].

Имеются многочисленные данные об электронных спектрах поглощения различных хлороаквокомплексов родия(III) в водных растворах (табл. 18). Наиболее надежные данные по спектральным характеристикам комплекса $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ в водных растворах [12, 73, 266, 1281, 1285]. Суммарный спектр поглощения $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ состоит из полосы переноса заряда при $\lambda \sim 250 \text{ нм}$ ($\epsilon \sim 10\,000$) [1281, 1285] и полос, отвечающих $d-d$ -переходам при $\lambda = 412 \text{ нм}$ ($\epsilon = 82$) и $\lambda = 518 \text{ нм}$ ($\epsilon = 102$) [1268, 1360, 1890]. Проведен гауссов анализ электронного спектра поглощения в растворе $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ и сделано отнесение полос [12, 73, 266, 1281].

Иридий. Наибольшее значение для анализа имеют комплексные хлориды иридия(IV) и иридия(III) типов $M_2[\text{IrCl}_6]$, $M_3[\text{IrCl}_6]$ и $M_2[\text{IrH}_2\text{OCl}_5]$, где $M = \text{NH}_4^+$, Na^+ , K^+ и др.

Комплексные хлориды иридия(IV) обычно получают хлорированием мелкоизмельченного металла в присутствии хлоридов щелочных металлов и спеканием или сплавлением металлического иридия с окислителями с последующей обработкой спека или сплава соляной кислотой. Способы получения описаны в [552, 883].

Константы устойчивости хлоридных комплексов родия (III)

K ₁	K ₂	K ₃	K ₄	K ₅	K ₆
280	120	24	14	17	0,48
—	—	—	24,5	3,5	0,59
—	—	—	21,9	3,2	0,57
—	—	49,4	2,9	0,31	—
>10 ³	>10 ³	~10 ³	250±120	28±8	0,56±18
310±40	90±10	50±3	29	3,2±0,2	0,51±0,05
—	—	—	—	—	0,117

Растворимость Na₂[IrCl₆] в воде при 20° С составляет 40 г на 100 мл воды, а солей аммония, калия, рубидия и цезия в тех же условиях — 1,5; 1,0; 0,06 и 0,01 г/100 мл соответственно [1170]. Структура K₂[IrCl₆] кубическая, а комплексного аниона — октаэдрическая; расстояние Ir — Cl равно 2,47 Å [91].

При нагревании K₂[IrCl₆] на воздухе в интервале 480—840° С идет разложение по схеме: K₂[IrCl₆] → Ir + 2KCl + 2Cl₂ [1170], а в присутствии хлорида калия протекает реакция: 2K₂[IrCl₆] + 2KCl → 2K₃[IrCl₆] + Cl₂.

Измерен ИК-спектр поглощения K₂[IrCl₆] [712]. Изучались магнитные свойства соединений K₂[IrCl₆] и (NH₄)₂[IrCl₆] [1170]. При пропускании хлора в водную суспензию (NH₄)₂[IrCl₆] при комнатной температуре или при действии смеси азотной и соляной кислот на эту соль получают кислоту H₂[IrCl₆] — черные иглы, кристаллизуются в виде гексагидрата.

Соединения типа M₂[IrCl₆] изоморфны подобным соединениям платины(IV) и близки им по свойствам. В водных разбавленных растворах комплексные хлориды иридия(IV) при продолжительном хранении или при нагревании легко гидролизуются с выделением нерастворимых продуктов.

Равновесия в растворах хлоридных комплексов иридия(IV). В хлоридных растворах иридия(IV) в зависимости от концентрации хлорид-иона и водородных ионов образуются различные по составу хлораквокомплексы и гидроксохлоридные комплексы типа [Ir(H₂O)_nCl_{6-n}]²⁻ⁿ и [Ir(OH)_nCl_{6-n}]²⁻ (табл. 19). Изучалось влияние катионного состава среды на кинетику акватации [IrCl₆]²⁻ [329]. При концентрации HCl > 3 М в растворе доминируют [IrCl₆]²⁻; в нейтральном растворе хлоридных комплексов иридия(IV), по данным [859], сосуществуют два гидроксохлоридных комплекса

Таблица 17

μ	Температура, °С	Время достижения равновесия	Метод исследования	Литература
1,0	25	Не указано	Полярография	[973]
0,1	25	Мгновенно	Потенциометрическое титрование Hg^{2+}	[73, 75]
0,1	25	"	Потенциометрическое титрование $HgCl^+$	[73, 75]
Непостоянна	60	1 неделя	Высоковольтный электрофорез	[858]
6,0	120	2 недели	Спектрофотометрия, ионный обмен	[1929]
4,0	90	8—9 недель	Спектрофотометрия	[266, 670]
4,0	25	—	"	[1660]

Таблица 18

Суммарные оптические характеристики хлороаквокомплексов родии (III) в растворах

Комплекс	I		II		III	IV	Литература
	λ, нм	ε	λ, нм	ε	λ, нм	λ, нм	
$[Rh(H_2O)_6]^{3+}$	393	47	305	55	—	—	[1281]
	393	—	310	—	—	—	[956]
	395	62	300	69	—	—	[1108]
	396	62	311	67,4	—	—	[1929]
$[Rh(H_2O)_5Cl]^{2+}$	426	50,4	335	50	—	—	[1929]
$[Rh(H_2O)_4Cl_2]^+$	446	—	348	—	220	201	[858]
	450	64,9	349	49,5	—	—	[1929]
$[Rh(H_2O)_3Cl_3]$	469	—	369	—	223	201,5	[858]
	471 ^{1*}	77	370 ^{1*}	71,6	—	—	[1929]
	474 ^{2*}	68	376 ^{2*}	93,5	—	—	[1929]
$[Rh(H_2O)_2Cl_4]^-$	488	72	384	54	—	—	[1929]
	489	—	385	—	223	201	[858]
	484 ^{1*}	99,6	384 ^{1*}	78,2	—	—	[887]
	492 ^{2*}	101	392 ^{2*}	113	—	—	[887]
$[Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$	503	—	398	—	242	201	[858]
	507	72,8	402	73,4	—	—	[1929]
$[RhCl_6]^{3-}$	518	111,5	411	93,8	—	—	[1979]
	518	102	412	82	255	—	[1281, 1285]

^{1*} Данные для *транс*-изомера.

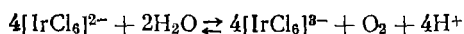
^{2*} Данные для *цис*-изомера.

Состав продуктов акватации и гидролиза хлоридных комплексов иридия (IV) и иридия (III) при 25°С

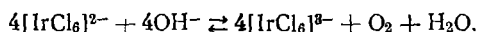
Среда	Ir(IV)	Ir(III)
>3M HCl	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{IrCl}_6]^{3-}$
3—0,1 M HCl	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{3-}$ или
0,05—0,01 M HCl	$[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-}$
	$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	$[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{3-}$ или
pH 7	$[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$	$[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{-}$
pH 7	$[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$	$[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{3-}$
pH 13	$[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	или хлороакво- комплексы
>0,1 M NaOH	Восстановление до Ir(III)	$\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

$[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$ и $[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$. Согласно [299a], в области pH 2,5—6,5 образуются $[\text{IrOHCl}_5]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{OH})_3\text{Cl}_3]^{2-}$, $[\text{Ir}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]^{2-}$. При pH 13 выделяется гидратированная двуокись иридия $\text{IrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [859], при pH > 13 происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III) [859] (см. табл. 19).

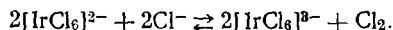
В слабокислой и слабощелочной средах происходит спонтанное восстановление хлоридного комплекса $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ до $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ по следующим схемам [923, 1092]:



И



Предполагается также, что возможен и следующий путь восстановления [1616]:



Количественные термодинамические характеристики хлоридных комплексов иридия(IV) в растворах отсутствуют. По кинетической инертности комплекс $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ из октаэдрических гексагалогенидных комплексов платиновых металлов уступает только $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ [1474]. Константа акватации $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ $K_a = (1,01 \pm 0,03) \cdot 10 \text{ сек}^{-1}$, определенная [1474] при $\mu = 1,32—4,91$ и при 50°С, является, по-видимому, завышенной, а величина энергии активации $E_{a8} = 20,2 \pm$

$\pm 0,9$ ккал/моль заниженной вследствие каталитического влияния восстановленной формы $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ [1474]. Электронный спектр поглощения $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ в растворах приведен в [858, 1285, 1715а, 1821].

Соединения типа $M_3^I[\text{IrCl}_6]$ получают восстановлением солей $M_2^I[\text{IrCl}_6]$, например щавелевой кислотой. Известны соли калия, аммония, рубидия, цезия, растворимость которых в воде при 20 °С (в г/100 мл) составляет соответственно: 9,5; 1,0; 0,5. Калийная соль гексагалогенида иридия(III) изоморфна $K_3[\text{RhCl}_6]$. Моногидрат ее имеет ромбическую структуру [1170]. Измерен ИК-спектр поглощения [712, 1225, 1358].

В водных растворах соединение типа $M_3^I[\text{IrCl}_6]$ легко переходит в $M_2^I[\text{IrH}_2\text{OCl}_5]$. Соль $K_2[\text{IrH}_2\text{OCl}_5]$ — зеленые кристаллы, выделена в твердом состоянии при действии $K_2C_2O_4$ на $K_3[\text{IrCl}_6]$ [552]. Растворимость в воде солей калия, аммония, рубидия и цезия-типа $M_2^I[\text{IrH}_2\text{OCl}_5]$ при 19° С составляет 9,2; 15,4; 1,05 и 0,83 г/100 мл соответственно [1170]. Гидратированная кислота $H_2[\text{IrH}_2\text{OCl}_5] \cdot nH_2O$ может быть получена при действии щавелевой кислоты на $H_2[\text{IrCl}_6]$.

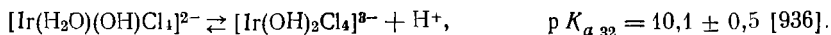
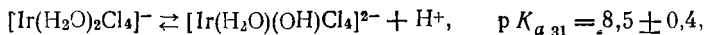
При нейтрализации растворов комплексных хлоридов иридия(III) щелочью происходит (при $\text{pH} \approx 5$) образование нерастворимых продуктов гидролиза [467]. Окислители (хлор, азотная кислота и др.) переводит соли иридия(III) в соединения иридия(IV).

Равновесия в растворах комплексных хлоридов иридия(III). В хлоридных растворах иридия(III) в зависимости от концентрации хлорид-иона и водородных ионов присутствуют следующие комплексы: хлороаквокомплексы $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-n}$ [327, 859, 923, 936, 1015, 1056, 1616, 1853], гидроксохлоридные комплексы $[\text{Ir}(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$ [859, 923], гидроксоаквохлоридные комплексы $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-n-m}]$ [859, 923, 1853] (см. табл. 6), а также целый ряд полиядерных форм $[\text{Ir}_2(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_7]^-$, $n = 2, 3, 4$; $[\text{Ir}_2(\text{H}_2\text{O})_m\text{Cl}_3]^{2-}$, $m = 1, 2, 3$; $[\text{Ir}_2\text{Cl}_{10}(\text{H}_2\text{O})_p]^{4-}$, $p = 0, 1$; $[\text{Ir}_2\text{Cl}_9(\text{H}_2\text{O})_q]^{3-}$, $q = 0, 1, 2$ [923].

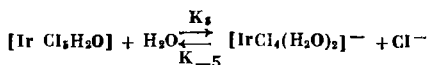
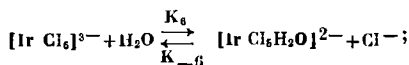
Для комплексов $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ и $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ показано образование *транс*- и *цис*-изомеров [1056]. Хлороаквокомплексы иридия(III) в присутствии окислителей обратимо окисляются до соответствующих комплексов иридия(IV) [486, 859, 936, 1056].

Из термодинамических характеристик определены ступенчатая константа устойчивости $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ $K_6 = 0,118$ при $\mu = 2,2$ и 50° С [1616]; ступенчатая константа устойчивости иона $[\text{IrH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$ $K_5 = 4,6$ при $\mu = 3,70$ —3,75 и 50° С [936].

Аквохлоридные комплексы иридия(III) проявляют слабокислые свойства; определены константы диссоциации $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ при 25° С:



Кинетические характеристики процессов:



$K_6 \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$E_6, \text{ккал/моль}$	$K_{-6} \cdot 10^5, (\text{моль} \cdot \text{сек})^{-1}$	$E_{-6}, \text{ккал/моль}$	$K_5 \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$E_5, \text{ккал/моль}$	$K_{-5} \cdot 10^5, \text{моль} \cdot \text{сек}^{-1}$	$E_{-5}, \text{ккал/моль}$
$9,4 \pm 0,6$	$30,4 \pm 2$	—	—	$\leq 0,1 \cdot K_6$	—	—	—
4,0	—	4,9	—	$\leq 0,1 \cdot K_6$	—	—	—
—	—	—	—	$1,26 \pm 0,05$	$29,4 \pm \pm 0,06$	$6,7 \pm 0,4$	$27,8 \pm \pm 0,6$
640	—	—	—	—	—	—	—
$34 \pm 0,5$	$28,11 \pm \pm 0,57$	$0,133 \pm \pm 0,003$	$28,4 \pm \pm 1,03$	$0,119 \pm \pm 0,003$	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—

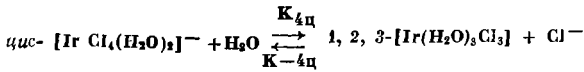
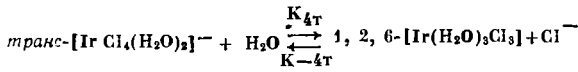
Не учтена *цис-транс*-изомерия.

В кинетическом отношении хлоридные комплексы иридия(III) более лабильные, чем хлоридные комплексы иридия(IV) [327, 1773].

Рассчитаны константы скоростей и энергии активации процессов акватации и анионирования различных по составу хлоридных комплексов иридия(III) (табл. 20), рассматривается механизм процессов [42, 1015, 1853]. Исследовано влияние различных внешних условий: температуры [936, 1015, 1056, 1616, 1853], ионной силы [327, 936, 1015, 1056, 1616] и состава ионной среды [329] на величины констант скоростей акватации и анионирования.

Электронные спектры поглощения хлоридных комплексов иридия(III) в водных растворах приведены для $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ в [1285]; *транс*- и *цис*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]$ и *транс*- и *цис*- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ в [1056].

Палладий. Для палладия наиболее характерны соли комплексных кислот $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и $\text{H}_2[\text{PdCl}_6]$, которые получают при растворении палладия в смеси азотной и соляной кислот в присутствии из-



$K_{4\text{T}} \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	$E_{4\text{T}}, \text{ккал/моль}$	$K_{-4\text{T}} \cdot 10^5, (\text{моль} \cdot \text{сек})^{-1}$	$E_{-4\text{T}}, \text{ккал/моль}$	$K_{4\text{Ц}} \cdot 10^5, \text{сек}^{-1}$	τ	Температура, °С	Метод исследования	Литература
—	—	—	—	—	2,2	25	Спектрофотометрия	[1616]
—	—	—	—	—	2,2	50	—	[1616]
$0,29 \pm \pm 0,01^*$	—	—	—	—	3,72	50	Потенциометрия	[936]
—	—	—	—	—	—	50	Спектрофотометрия	[936]
—	—	—	—	—	2,0	50	Потенциометрия	[327]
—	—	—	—	—	0,13	25	Электрофорез	[1015]
$0,051 \pm \pm 0,02$	$30,5 \pm \pm 0,9$	$2,2 \pm 0,2$	$28,8 \pm \pm 0,6$	$2,56 \pm \pm 0,07$	3,7	50	Спектрофотометрия	[1056]
—	—	—	—	—	—	50	Потенциометрия	[1056]

бытка хлор-ионов и хлоридов щелочных металлов [552]. Их можно приготовить и путем хлорирования металлического палладия в присутствии хлорида натрия или сплавлением металла с окислителями с последующей обработкой соляной кислотой.

Комплексные хлориды палладия(IV) устойчивы лишь в присутствии окислителя. В кристаллическом состоянии соединение $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ — кирпично-красные октаэдрические кристаллы, плохо растворимые в воде, изоморфны соответствующим соединениям платины(IV). При нагревании соединение разлагается по схеме: $\text{K}_2[\text{PdCl}_6] \rightleftharpoons \text{K}_2[\text{PdCl}_4] + \text{Cl}_2$, а при действии восстановителей легко переходит в $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$ [637]. При кипячении водных растворов, а также при взаимодействии с соляной кислотой при нагревании $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ разлагается с выделением хлора и образованием $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$. Такое же поведение характеризует и аммонийную соль $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$. Соединение $\text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$ в твердом виде неизвестно, но его можно получить в растворе окислением $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ хлором.

Наибольший практический интерес для аналитической химии представляют комплексы типа $M_2^I[PdCl_4]$, где $M = NH_4^+, Na^+, K^+$. $Na_2[PdCl_4]$ гигроскопичен, легко растворяется в воде. $K_2[PdCl_4]$ кристаллизуется в виде четырехугольных призм или игл золотисто-коричневого цвета, хорошо растворяется в воде, мало растворим в этаноле при комнатной температуре, но растворяется в нем при нагревании. Измерена магнитная восприимчивость этой соли [209]. Комплексные хлориды палладия в водном растворе гидролизуются легче, чем все остальные платиновые металлы [467].

Равновесия в растворах комплексных хлоридов палладия. В водных растворах хлорида палладия(II) при $pH < 1,0$ и концентрации металла 10^{-6} — 10^{-2} M в зависимости от концентрации хлорид-иона образуются плоскостные комплексы $[Pd(H_2O)_{4-n}Cl_n]^{2-n}$, состав которых и значения констант устойчивости установлены различными физико-химическими методами (табл. 21).

Ступенчатое образование комплексных хлоридов палладия(II) в растворах не сопровождается какими-либо существенными изменениями в структуре комплексов, кроме *цис* — *транс*-изомерии комплекса $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$ [80, 691].

Кривые распределения [663, 691] отмечают отсутствие доминирования в хлоридных растворах палладия каких-либо комплексов, кроме формы $[PdCl_4]^{2-}$ при концентрации хлорид-иона $\geq 1,0$ M . В области концентраций хлорид-иона 0,1—0,5 M сосуществуют комплексы $[PdH_2OCl_3]^-$ и $[PdCl_4]^{2-}$ [82, 605, 662]. Равновесие между этими двумя формами явилось предметом исследования ряда работ [80, 326а, 351, 662, 663], так как оно представляет наибольший интерес для аналитической химии палладия(II).

Процесс равновесного сосуществования указанных форм экзотермичен: $\Delta H_{3-4} = -2,8$ ккал/моль при $\mu = 1,0$ [663] и при $\mu = 2,0$ [351] и сопровождается небольшим отрицательным изменением энтропии $\Delta S_{3-4} = -2,9$ эн. ед. при $\mu = 1,0$ [663] и $\Delta S_{3-4} = -2,1$ эн. ед. при $\mu = 2,0$ [351]; позднее, по-видимому, связано с доминированием ассоциационной составляющей энтропии на четвертой ступени координации.

Равновесие между этими комплексами смещается в сторону образования $[PdCl_4]^{2-}$ с возрастанием ионной силы раствора в интервале значений $\mu = 1,0$ — $4,0$: $\lg K_4 = 1,45$ ($\mu = 1,0$); $\lg K_4 = 1,59$ ($\mu = 2,0$); $\lg K_4 = 1,77$ ($\mu = 3,0$); $\lg K_4 = 2,01$ ($\mu = 4,0$) [351]. Общее увеличение устойчивости хлоридных комплексов палладия наблюдается также с уменьшением диэлектрической постоянной среды [190], например при переходе от водных к водно-оксидным средам [195].

Общий тепловой эффект замещения четырех молекул воды в аквокомплексе на хлорид-ионы $[Pd(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [PdCl_4]^{2-} + 4H_2O$ составляет $\Delta H_{1-4} = -(5,50 \pm 0,01)$ ккал/моль при $25^\circ C$ и $\mu = 0,1$ [1258].

Электронный спектр поглощения комплекса $[PdCl_4]^{2-}$ в 1,0 M растворе $NaCl$ состоит из трех полос переноса заряда: $\lambda = 328$ nm

Константы устойчивости комплексов палладия (II) типа $[Pd(H_2O)_nCl_{4-n}]^{2-n}$

lgK_1	lgK_2	lgK_3	lgK_4	$lg\beta_4$	μ	σ_{H+}	Температура, °C	Метод исследования	Литература
—	—	—	—	12,3	1,0	0,8	25	Потенциометрия	[1821]
$6,2 \pm 0,1$	$4,7 \pm 0,1$	$2,5 \pm 0,1$	$2,6 \pm 0,1$	$16,0 \pm 0,4$	0,440	0,208	25	Спектрофотометрия	[1023]
—	—	—	0,8	—	1,0	1,0	25	"	[1286]
4,34	3,54	2,68	1,68	12,24	0,8	0,6	20	"	[691]
5,1	—	—	—	12,2	0,1; 1,0	0,1	20	Потенциометрия, растворимость	[205]
4,00	3,45	$2,28 \pm 0,8$	$1,4 \pm 0,02$	$11,12 \pm 0,16$	1,0	0,8	25	Спектрофотометрия	[82, 662, 663]
3,88	$3,06 \pm 0,04$	$2,14 \pm 0,05$	$1,34 \pm 0,05$	$10,42 \pm 0,2$	1,0	1,0	25	Потенциометрия, растворимость, спектрофотометрия	[901]
4,40	3,34	2,38	1,38	11,46	1,0	1,0	25	Спектрофотометрия	[1888]
—	—	—	—	11,8	1,0	—	25	Потенциометрия	[605]
—	—	—	—	$11,45 \pm 0,15$	3,4	0,01—1,0	25	"	[352]
—	—	—	1,43	—	1,0	—	25	Спектрофотометрия	[351]
4,7	3,0	2,6	1,62	11,9	—	—	—	Потенциометрия	[155]

($\epsilon = 500$); $\lambda = 280$ нм ($\epsilon = 10\ 000$); $\lambda = 222$ нм ($\epsilon = 28\ 200$) и широкой полосы, отвечающей $d - \bar{d}$ -переходам при $\lambda = 476$ нм ($\epsilon = 145$) [793, 1256, 1439].

В литературе приведен гауссов анализ электронного спектра $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ в водных растворах и сделано отнесение полос к определенным электронным переходам [321, 362, 793, 1205, 1256, 1439].

Гидролитические равновесия в хлоридных растворах палладия (II) были предметом исследования работ [212, 295]; выделение малорастворимых продуктов гидролиза из $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ начинается при pH 3. Рассчитано приближенное значение константы равновесия $[\text{PdCl}_4]^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{PdOHCl}_3]^{2-} + \text{Cl}^-$. Величина константы $K_1 = 5 \cdot 10^5$ сохраняется почти постоянной в интервале ионных сил 0,1—1,0 М и температур 19—50° С [295], но существенно зависит от концентрации хлорид-иона; $K_1 = 5,8 \cdot 10^5$ при 0,1 М NaCl и $K_1 = 5 \cdot 10^6$ при 1,0 М NaCl. Такое изменение константы авторы [295] связывают с протеканием побочных процессов полимеризации гидролизованых форм.

В кристаллическом состоянии методами рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии [711], а также в некоторых органических растворителях с помощью криоскопии [1206], электронной спектроскопии [711, 1439] обнаружены двудерные мостиковые комплексы $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$, X = Cl⁻, Br⁻, J⁻. На основании квантово-химических расчетов и детальных спектроскопических исследований показано различие в электронных спектрах комплексов $[\text{Pd}_2\text{X}_6]^{2-}$ и $[\text{PdX}_4]^{2-}$ [998, 1439].

В водных растворах равновесными методами не было обнаружено доминирования двудерных комплексов палладия в интервале концентраций металла 10^{-6} — 10^{-1} М [80, 352, 663]. Хлоридные комплексы палладия обладают заметной кинетической инертностью, однако процесс замещения хлорид-иона на другой лиганд протекает гораздо быстрее, чем у соответствующих комплексов платины (II).

Об устойчивости гексагалогенидных комплексов палладия (IV) в водных растворах см. [244a].

Платина. Платина образует два ряда комплексных хлоридов: производные платины (IV) общей формулы $\text{M}^I[\text{PtCl}_6]$ и производные платины (II) типа $\text{M}_2^I[\text{PtCl}_4]$, где M — водород или щелочные, щелочноземельные элементы, органические основания.

Соединения платины (IV) получают главным образом растворением металла в смеси соляной и азотной кислот [552], при этом наряду с $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (оранжево-красные кристаллы, распыляющиеся на воздухе) образуется и нитрозосоли $(\text{NO})_2[\text{PtCl}_6]$, которую можно перевести в платинохлористоводородную кислоту повторной обработкой раствора горячей водой и соляной кислотой.

При реакции обмена $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с солями калия, рубидия, цезия и аммония (карбонатами и галогенидами) получают характерные желтые малорастворимые хлороплатинаты. Кристаллы хлороплатинатов имеют форму октаэдров. Растворимость в воде при 20° С (в %): $\text{K}_2[\text{PtCl}_6] - 1,12$; $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6] - 0,14$; $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6] - 0,08$.

Растворимость $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ при 25°C составляет 0,77%. В насыщенном растворе NH_4Cl растворимость $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ незначительна и соответствует 0,003%. Соль натрия $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворима в воде (39,7%) и абсолютированном спирте и плохо растворима в спирте, разбавленном водой.

При действии восстановителей на растворы хлороплатинатов образуются комплексные хлориды платины(II) — хлороплатиниты — красные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, но нерастворимые в спирте и органических растворителях.

В водных и солянокислых растворах $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и ее солей могут протекать реакции аквакации и аквогидроксоакции, причем соли более устойчивы к гидролизу, чем кислота. Preparативным путем выделен ряд гидроксохлоридных комплексов платины(IV) [43].

Таблица 22

Состав продуктов аквакации и гидролиза хлоридных комплексов платины (IV) в состоянии равновесия [859]

Концентрационные условия	Состав комплекса
$> 3 \text{ M HCl}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$
$0,1-3 \text{ M HCl}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$, начало гидролиза
$0,05 \text{ M HCl}$	20% $[\text{PtOHCl}_5]^{2-}$; 80% $[\text{PtCl}_6]^{2-}$
$0,01 \text{ M HCl}$	$[\text{PtOHCl}_5]^{2-}$, $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_4]^{2-}$
pH 7—13	$[\text{Pt}(\text{OH})_5\text{Cl}]^{2-}$
$0,1 \text{ M HCl}$	$[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$

В отличие от остальных платиновых металлов все продукты гидролиза платины(IV) растворимы в воде, даже при кипячении щелочного раствора. Это свойство используется в анализе для отделения платины(IV) от других платиновых металлов (Pd, Rh, Ru, Ir), которые в тех же условиях образуют нерастворимые продукты гидролиза. Нерастворимая двуокись $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ выделяется в твердую фазу только при нейтрализации растворов $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ уксусной или серной кислотой.

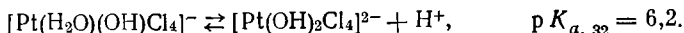
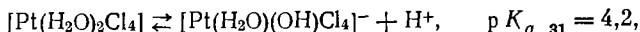
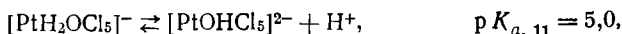
Равновесия в растворах комплексных хлоридов платины(IV). Показано, что в процессе аквакации и гидролиза могут образовываться различные по составу аквохлоридные $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}]^{2-n}$ ($n = 1, 2$) [245, 325, 328а, 408, 683, 997, 1022, 1145], гидроксоаквохлоридные $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m-k}]^{2-}$ ($m = 1, 2$; $n = 1, 2$) [408], гидроксохлоридные $[\text{Pt}(\text{OH})_m\text{Cl}_{6-m}]^{2-}$ ($m = 1-6$) [408, 859, 1020, 1022], а также двуядерные комплексы $\text{Pt}_2\text{Cl}(\text{OH})_7(\text{H}_2\text{O})_2$ [1020, 1022]. В табл. 22 приведены основные продукты аквакации и гидролиза хлоридных комплексов платины(IV) в зависимости от концентрационных условий.

Константы устойчивости хлоридных и бромидных комплексов платины (IV)

(Метод исследования—потенциометрический)

Комплекс	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₁ K ₂	μ	Температура, °С	Литература
[Pt(H ₂ O) _n Cl _{6-n}] ²⁻ⁿ	—	—	5,60	0,8	25	[683]
	2,22	3,70	—	0,5	25—55	[408]
	1,49	—	—	0,4	50	[997]
	1,54	—	—	3,0	60	[1145]
	2,78	—	—	3,0	25	[325]
[PtBr ₆] ²⁻	3,24	—	—	0,1	25	[245]
	2,85	—	—	0,8	50	[997]

В ряде работ рассматривается механизм гидролиза и обмена хлорид-иона в хлоридных комплексах платины(IV) [226, 859, 1019, 1022, 1657] и влияние некоторых факторов [УФ-облучения и присутствия соединений платины(II)] на скорость гидролиза и обмена [215, 337, 738, 859, 1657], а также радиолиза [709]. Для хлоридных комплексов платины(IV) определены ступенчатые константы устойчивости комплексов [PtCl₆]²⁻ и [PtH₂OCl₅]⁻ (табл. 23), а также константы кислотной диссоциации аквохлоридных комплексов при 25—50° С [408]:



По данным [997], величина $pK_{a,11} = 3,8$ для [Pt(H₂O)Cl₅]⁻ при 50° С и $\mu = 0,4$. Количественные кинетические характеристики процессов акватации в литературе отсутствуют. Показано, что акватация хлоридных комплексов платины(IV) идет гораздо медленнее, чем платины(II) [215, 408].

Электронный спектр поглощения комплекса [PtCl₆]²⁻ в растворе приведен в [1196].

Количественно исследовано окислительно-восстановительное равновесие Pt(0) + [PtCl₆]²⁻ + 2Cl⁻ ⇌ 2[PtCl₄]²⁻ [1145]. Определена константа равновесия при различных внешних условиях [1145]; изучены также кинетика и механизм окисления платины(II) иридием(IV): [PtCl₄]²⁻ + 2[IrCl₆]³⁻ + 2Cl⁻ ⇌ [PtCl₆]²⁻ + 2[IrCl₆]³⁻ [1196]. Предполагается образование в подобных системах хлоридных комплексов платины(III) [1196].

При восстановлении комплексных хлоридов платины(IV) некоторыми восстановителями, например щавелевой кислотой или ее

солями, образуются комплексные хлориды платины(II). Получение $K_2[PtCl_4]$ описано в [552]. Хлороплатиниты, как и соли платины(IV), принадлежат к наиболее изученному классу соединений платиновых металлов [201].

Комплексные хлориды платины(II) в растворе легче подвергаются гидролизу, чем соединения платины(IV). Гидролиз соединений при комнатной температуре начинается при pH 5—7, а при кипячении — при pH 3 [467] и приводит к образованию нерастворимых продуктов. В связи с этим для количественного отделения платины от других металлов этой группы гидролитическим методом [1135, 1142] необходимо полное окисление платины до платины(IV).

Равновесия в растворах хлоридных комплексов платины(II). В зависимости от концентрации хлорид-ионов и водородных ионов, а также температуры в водных растворах комплексных хлоридов платины(II) образуются различные по составу соединения: хлороаквокомплексы $[Pt(H_2O)_nCl_{4-n}]^{2-n}$, гидроксоаквохлоридные комплексы $[Pt(H_2O)_k(OH)_lCl_{4-l-k}]^{2-(l-k)}$ и гидроксохлоридные комплексы $[Pt(OH)_nCl_{4-n}]^{2-n}$.

С помощью различных физико-химических методов рассчитаны общая константа устойчивости комплекса $[PtCl_4]^{2-}$ и ступенчатые константы устойчивости $[PtCl_4]^{2-}$ и $[Pt(H_2O)Cl_3]^-$ (табл. 24), а также кинетические характеристики акватации этих комплексов и кинетические характеристики процессов анионирования комплексов $[PtH_2OCl_3]^-$ и $[Pt(H_2O)_2Cl_2]$ (табл. 25).

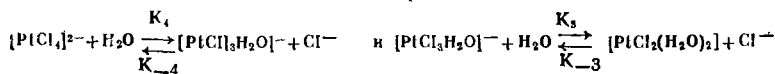
Хлоридные комплексы платины(II) обладают большей термодинамической устойчивостью, чем соответствующие соединения пал-

Таблица 24

Константы устойчивости хлоридных комплексов платины (II):
 $[PtCl_4]^{2-}$ и $[PtCl_3H_2O]^-$

lg K_s	lg K_i	lg β_i	μ	Температура, °С	Метод исследования	Литература
—	1,74	—	0,318	25	Потенциометрический	[683]
—	1,77	—	0,1	17—18	"	[408]
—	1,74	—	0,1	25	"	[997]
3,27	1,82	—	0,318	25	"	[1145]
3,00	1,52	—	0,00	25	"	[1145]
—	1,57	—	0,1	25	"	[325]
2,96	1,89	—	0,500	25	Спектрофотометрический	[245]
3,00	—	—	0,500	25	Ионный обмен	[245]
—	1,89	—	0,500	25	Кинетический	[1022]
3,30	1,82	—	0,32	25	Химический анализ	[859]
—	—	16,6 ± 0,6	1,0	18	Потенциометрический	[1020]
—	—	16,0	—	—	Термохимический	[43]
3,30	1,82	—	—	25	—	[215, 1196]

Кинетические характеристики процессов:



$K_3 \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$E_3, \text{ккал/моль}$	$\Delta H_3, \text{ккал/моль}$	$\Delta S_3, \text{эн. ед.}$	$K_4 \cdot 10^6, \text{сек}^{-1}$	$E_4, \text{ккал/моль}$	$\Delta H_4, \text{ккал/моль}$	$\Delta S_4, \text{ккал/моль}$
—	—	—	—	3,89	—	21	—8
—	—	—	—	3,9	—	—	—
—	—	—	—	4,0	—	—	—
—	—	—	—	3,3	—	20	—9,5
—	—	—	—	1,7	—	—	—
—	—	—	—	$3,69 \pm 0,20$	—	—	—
3,04	—	53,4	90,2	11 ± 4	—	21,5	—12,7
—	—	—	—	$3,7 \pm 0,2$	22,2	21,6	—6,4
—	—	—	—	3,9	—	—	—

ладия(II); образование $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtH}_2\text{OCl}_3]$ сопровождается большим экзотермическим эффектом, чем образование соответствующего комплекса палладия(II): $\Delta H_4 = 5,35 \text{ ккал/моль}$ [325], $\Delta H_4 = 5,1 \text{ ккал/моль}$ [1166], $\Delta H_4 = 4,4 \text{ ккал/моль}$ [1057]; в работе [1057] приведена также величина $\Delta S_4 = 6 \text{ эн. ед.}$, — более отрицательная, чем для комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$.

По данным ступенчатых констант устойчивости комплексов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtH}_2\text{OCl}_3]^-$ (см. табл. 24), рассчитано распределение комплексов $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n \text{Cl}_{4-n}]^{2-n}$ ($n = 2, 3, 4$) в зависимости от концентрации хлорид-иона [1058]; обсуждается вопрос о *цис*- и *транс*-изомерии комплекса $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ [1058] и в связи с этим различие в величине ступенчатой константы $\lg K_3$ [1058, 1434, 1685].

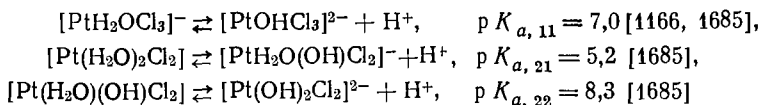
Комплексы $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{OCl}_3)]^-$ обладают большей кинетиче-

Таблица 25

$K_{-4} \cdot 10^8$ (моль/сек) ⁻¹	E_{-4} , ккал/моль	ΔH_{-4} , ккал/моль	ΔS_{-4} , эн. ед.	Темпера- турный интервал, °С	Температура, °С	μ	Метод исследо- вания	Литература
2,14	—	15	—18	15—30	25	0,318	Потенциометрия	[1166]
—	—	—	—	—	25	0,1	„	[215]
2,2	—	—	—	—	25	0,1	„	[227]
—	—	—	—	0—50	25	0,1	Полярография	[1335]
—	23,4	—	—	20—40	20	—	Спектрофотометрия	[41]
$2,81 \pm 0,15$	—	—	—	—	25	0,500	„	[1057]
—	22,1	—	—	35—55	25; 35	0,1	Потенциометрия	[407]
$2,8 \pm 0,1$	17,8	17,2	—12,4	15—35	25	0,500	Спектрофотометрия	[1024]
2,6	—	—	—	—	25	—	—	[737, 966]

ской инертностью в процессах замещения хлорид-иона на молекулы воды, чем соответствующие комплексы палладия(II). По данным [1058], равновесие в растворах $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в 0,5 М HClO_4 при 25°С устанавливается в течение 3—4 недель. Первой стадией процесса акватации является образование $[\text{PtH}_2\text{OCl}_3]^-$ [225], затем образуется *цис*-изомер $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$, медленно переходящий в *транс*-изомер $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ [1058]. Полные кинетические характеристики процессов $[\text{PtCl}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PtH}_2\text{OCl}_3]^- + \text{Cl}^-$ и $[\text{PtH}_2\text{OCl}_3]^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2] + \text{Cl}^-$ представлены в табл. 25. Величины констант скоростей акватации уменьшаются с уменьшением числа хлорид-ионов в координационной сфере платины(II), соответственно увеличиваются величины энергии активации и энтальпии активации. Образующиеся в процессе акватации аквохлоридные комплексы

платины(II) являются слабыми кислотами, процессы диссоциации которых протекают мгновенно



при $\mu = 0,318$ и 25°C . По данным работы [407], $pK_{a,11} = 7,44$ при 25°C и $\mu = 0,1$. Лимитирующей стадией гидролиза хлоридных комплексов платины(II) является аквагидратация [215, 709, 776, 1057].

Определены приближенные значения констант гидролиза хлоридных комплексов платины(II) при 25°C и $\mu = 1,0$: $K_{1,2} = 2,2 \cdot 10^{-9}$; $K_{2,2} = 3 \cdot 10^{-10}$; $K_{3,2} \approx 1 \cdot 10^{-10}$; $K_{4,2} \approx 3 \cdot 10^{-11}$ [429].

На примере галогенидных комплексов платины(II) $[\text{PtX}_4]^{2-}$ ($X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{SCN}^-$) изучены закономерности изотопного обмена [219, 220, 1820], показано соотношение между устойчивостью комплекса и кинетикой обмена [219]; высказаны предположения о механизме изотопного обмена [219, 220, 1820].

Электронный спектр поглощения комплекса $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в 2 M HCl состоит из полос переноса заряда при 262 нм ($\lg \epsilon = 2,6$); 228 нм ($\lg \epsilon = 3,9$); 215 нм ($\lg \epsilon = 4,02$) и полос, отвечающих области $d-d$ -переходов при 476 нм ($\lg \epsilon = 1,18$); 381 нм ($\lg \epsilon = 1,78$) и 324 нм ($\lg \epsilon = 1,80$) [1256].

В литературе приведен гауссов анализ электронного спектра поглощения $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ в водных растворах и сделаны отнесение полос поглощения [314, 939].

Простые бромиды

Бромиды платиновых металлов можно получить непосредственным взаимодействием между элементами. При этом образуются соединения, малорастворимые в воде, минеральных кислотах и органических растворителях. Растворимые в воде бромиды получают обычно при взаимодействии гидратированных окислов металлов с бромистоводородной кислотой [950, 1764].

Известны следующие типы простых бромидов: MBr_4 для Ru, Pt; MBr_3 для Os, Ru, Rh, Ir и Pt [18256], а также MBr_2 для Ru, Pd, Pt. Есть сведения о полибромидах Os_2Br_9 , Os_2Br_7 [539, 1764], Ir_2Br_7 [1223].

Комплексные бромиды

Для комплексных бромидов некоторых платиновых металлов в равной мере характерно образование как одноядерных комплексных ионов, так и многоядерных. В последних бром играет роль мостика. Известны мостиковые бромиды родия, иридия, палладия и платины. Эти соединения выделены из водных растворов, что указывает на их устойчивость в водной среде [1205, 1764]. Наиболее полно изучены мостиковые соединения платины и палладия [950, 1204, 1820]. Бромиды родия изучены недостаточно, хотя известны соеди-

нения следующего состава: $[\text{Rh}_2\text{Br}_7]^{3-}$, $[\text{RhBr}_5]^{2-}$, $[\text{Rh}_2\text{Br}_{11}]^{5-}$ [1472, 1764]. Есть указания на существование полибромидов для иридия типа $[\text{Ir}_3\text{Br}_4]^{6-}$ [1005, 1283].

Комплексные бромиды платиновых металлов обычно получают растворением простых бромидов в бромистоводородной кислоте. Они могут быть также получены взаимодействием соответствующих комплексных хлоридов платиновых металлов с бромистоводородной кислотой. Считают, что из соединений платины и палладия полностью удалить хлор таким образом не удастся и рекомендуют вначале нагревать хлориды с хлорной кислотой и после этого проводить обработку бромистоводородной кислотой [177, 759].

Рутений. Комплексные бромиды рутения наиболее характерны для рутения в степенях окисления (III) и (IV). Известны комплексы рутения(III) типа $M[\text{RuBr}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где $M = \text{Cs}^+$, Rb^+ , NH_4^+ [274, 899], которые устойчивы на воздухе и растворимы в воде. Высказано предположение, что эти соединения являются производными кислоты $\text{H}[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$. Получены соли состава $M_2[\text{RuH}_2\text{OBr}_5]$ и $M_3[\text{RuOHBr}_5]$, где $M = \text{K}^+$, Rb^+ , Cs^+ [274, 888, 937, 1151], которые при окислении парами брома переходят в производные рутения(IV) состава $M_2[\text{RuBr}_6]$ [274].

Данные о равновесиях в бромидных растворах рутения(IV) немногочисленны [86, 543, 1559]. Исследовано влияние природы катионного состава ионной среды и ионной силы на кинетику образования некоторых бромидных комплексов рутения(IV) [86].

Приведены электронные спектры поглощения $[\text{RuBr}_6]^{2-}$ и $[\text{RuBr}_6]^{3-}$ [1285].

Данные о равновесии в бромидных растворах рутения(III) и рутения(II) отсутствуют.

Известны соли состава $M_2^I[\text{RuBr}_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [274].

Осмий. При выпаривании растворов OsO_4 в 20%-ной HBr в присутствии спирта [1138] образуется кислота $\text{H}_2[\text{OsBr}_6]$. Известен ряд солей этой кислоты [101, 1170, 1764], они легко гидролизуются. Изучалось влияние концентрации бромистоводородной кислоты в растворе на гидролиз $(\text{NH}_4)_2[\text{OsBr}_6]$. Отмечено, что получение $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ из продуктов гидролиза действием HBr довольно затруднительно, несмотря на обратимость этого процесса [1038]. Описаны гидрособромобромидные комплексы состава $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_2[\text{OsOHBr}_5]$ и смешанные комплексы типа $[\text{OsCl}_x\text{Br}_{6-x}]^{2-}$ [1355].

Комплексные бромиды осмия(III) состава $M_3^I[\text{OsBr}_6]$ получают электролитическим восстановлением производных осмия(IV) в растворе 3*N* HBr в атмосфере CO_2 [981]. Растворы солей крайне неустойчивы как вследствие окисления осмия(III) до осмия(IV), так и из-за гидролитического разложения.

Из производных высших степеней окисления осмия описаны только оксидобромиды осмия(VI) типа $M_2^I[\text{OsO}_2\text{Br}_4]$ и $M_2[\text{OsO}_3\text{Br}_2]$ [1170]. Равновесия в комплексных бромиды осмия(IV), (III), (II) не исследованы. Изучена кинетика изотопного обмена бромид-иона

в $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ [1717]; определены константы скоростей обмена и энергия активации обмена при 75°C в $1,5\text{--}7,5 \text{ M}$ HBr [1717]; сделаны предположения о механизме обмена [1717]. Приведены электронные спектры поглощения $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ [858, 1285] и $[\text{OsBr}_6]^{3-}$ [1283] в водных растворах.

Идентифицированы в растворах методами спектрофотометрии, высоковольтного электрофореза и химического анализа смешанные хлоридо-бромидные комплексы $[\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}]^{2-}$ ($n = 1\text{--}5$) [858, 1501, 1619].

Родий. Комплексные бромиды родия характерны для степеней окисления (III). Соль $\text{Na}_3[\text{RhBr}_6]$ и кислота, соответствующая этой соли, известны только в растворе. В кристаллическом состоянии получен ряд полиядерных комплексов родия(III) [609].

Качественные данные о равновесии в бромидных растворах родия(III) [971, 1375] показывают, что при взаимодействии гексахлорородиата с HBr и NaBr образуется несколько бромидных комплексов при $C_{\text{Br}^-} < 6 \text{ M}$, при $C_{\text{Br}^-} > 6 \text{ M}$ доминирует высший бромидный комплекс с максимальным числом бром-ионов во внутренней координационной сфере, равным 5 [971]. При $\mu = 0,1\text{--}7$ и 25°C рассчитаны из полярографических данных константы устойчивости бромидных комплексов родия(III): $\lg \beta_1 = 14,3$; $\lg \beta_2 = 16,3$; $\lg \beta_3 = 17,6$; $\lg \beta_4 = 18,4$; $\lg \beta_5 = 17,2$ [971], однако их нельзя считать достоверными из-за недостаточности сведений об обратимости и механизме электронного процесса [1144, 1870].

Отмечено, что в концентрированной бромистоводородной кислоте родий(III) находится в виде иона $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ [1281]. Измерен электронный спектр поглощения $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ в растворе 2 M $\text{HBr} + 6,5 \text{ M}$ LiBr , проведено выделение гауссовых компонентов и сделано отнесение полос [12, 266, 1281]. Суммарный спектр поглощения комплекса $[\text{RhBr}_6]^{3-}$ состоит из двух полос $d-d$ -переходов при $\lambda = 555 \text{ нм}$ ($\epsilon = 210$) и $\lambda = 451 \text{ нм}$ ($\epsilon = 187$) [12, 266, 971, 1280, 1281] и двух полос переноса заряда при $\lambda \sim 295 \text{ нм}$ и $\lambda = 355 \text{ нм}$.

Сведения о существовании полиядерных бромидных комплексов родия(III) в водных растворах отсутствуют [609].

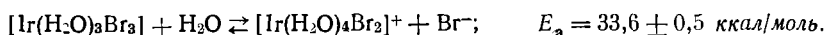
Иридий. Наиболее характерны соединения иридия(III) типа $\text{M}_3^+[\text{IrBr}_6]$. В присутствии окислителя можно получить производные иридия(IV) состава $\text{M}_2^+[\text{IrBr}_6]$ [1005, 1280]. Получены соли типа $\text{M}_3[\text{IrBr}_6]$, где $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ag}^+, \text{Hg}^+$. Известен ряд производных комплекса $\text{M}_2^+[\text{IrH}_2\text{OBr}_5]$ [1005, 1170, 1764].

Соли состава $\text{M}_3^+[\text{IrBr}_6]$ имеют вид сине-черных кристаллов; получены соли $\text{Na}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}, [\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, а также соли органических оснований [102, 819, 1280].

В работе [858] отмечено, что в термодинамическом отношении $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ в 170 раз более устойчив по сравнению с $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Исследован изотопный обмен ^{82}Br между Br^- и $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ [1717], рассчитана константа скорости обмена и энергия активации обмена [1717]. Электронные спектры поглощения $[\text{IrBr}_6]^{2-}$ в растворах приведены

в [858, 1069, 1284, 1285]. Определена общая константа равновесия реакции: $[\text{IrCl}_6]^{2-} + 6\text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{IrBr}_6]^{2-} + 6\text{Cl}^-$, $\beta_6 = 169,5 \pm 35,1$ [858].

Равновесия в бромидных растворах иридия(III) изучены очень мало. С помощью электрофореза исследован гидролиз $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ при 25—110° С и рН 3 [1853], показано, что в процессе аквазации образуются комплексы $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_4]$, $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}_3]$; рассчитаны [1853] константы скоростей и энергии активации процессов:



Отмечено, что скорость процессов аквазации увеличивается для гексагалогенидов иридия(III) в ряду $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ [1542, 1853]. Электронный спектр поглощения $[\text{IrBr}_6]^{3-}$ в водном растворе представлен в [1285].

Палладий. Для палладия известны два ряда солей: плоскокватратные комплексные соли $\text{M}_2^1[\text{PdBr}_4]$ и октаэдрические $\text{M}_2^1[\text{PdBr}_6]$, синтез которых аналогичен синтезу соответствующих хлоридных комплексов [552]. Соответствующие кислоты в свободном виде не выделены. Соли палладия(IV) устойчивы только в присутствии окислителя. Их можно получить и действием паров брома на насыщенные растворы солей палладия(II) [1565, 1764].

Наибольший интерес для аналитической химии палладия представляют соединения типа $\text{M}_2^1[\text{PdBr}_4]$. В бромидных растворах при рН < 1,0 и концентрации металла 10^{-6} — 10^{-2} М в зависимости от концентрации бромид-ионов палладий(II) существует в виде комплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}\text{Br}_n]^{2-n}$.

В отличие от хлоридного комплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$ бромидный комплекс $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]$ обладает малой растворимостью в воде и при соответствующей концентрации бромид-иона выпадает в осадок, однако в присутствии избытка бромид-ионов растворяется с образованием $[\text{PdH}_2\text{OBr}_3]^-$ и $[\text{PdBr}_4]^{2-}$. Сведения о существовании комплексов $[\text{PdBr}_5]^{3-}$ и $[\text{PdBr}_6]^{4-}$ [212] в водных растворах не подтвердились [80, 82, 205, 450, 662, 663].

Данные о составе бромидных комплексов палладия(II) в растворах в указанных концентрационных условиях получены спектрофотометрически [80, 81, 84, 662, 663, 692] методом растворимости [450], а для малорастворимого соединения $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Br}_2]^-$ с помощью химического анализа [80, 450]. На основании результатов упомянутых работ можно считать идентифицированными в водных растворах все бромидные комплексы общей формулы $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O}_{4-n}\text{Br}_n)]^{2-n}$.

Расчету констант устойчивости бромидных комплексов палладия(II) посвящен ряд работ [205, 213, 450, 662, 663], выполненных с применением различных физико-химических методов (табл. 26), однако в большинстве работ с большей или меньшей степенью надежности определена общая константа устойчивости $[\text{PdBr}_4]^{2-}$

Константы устойчивости бромидных комплексов
палладия (II) $[\text{PdBr}_4]^{2-}$

$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg \beta_4$	μ	$[\text{H}^+], \text{M}$	Температура, °C	Метод исследования	Литература
—	—	—	—	13,1	0,0	—	25	Расчетный	[348]
4,37	4,08	3,79	3,50	$15,7 \pm 0,5$	0,8	0,6	20	Спектрофотометрия, расчетный	[84]
—	—	—	2,14	13,4	0,6	—	20	Растворимость	[450]
—	—	—	2,30	—	1,0	0,8	25	Спектрофотометрия	[662, 663]
6,8	—	—	—	16,1	0,1; 1,0	0,1	20	Потенциометрия, растворимость	[205, 1851]
—	—	—	—	13,1	1,1	0,1	25	Спектрофотометрия	[84]
—	—	—	—	14,2	1,0	—	20	Потенциометрия	[605]

[84, 205, 348, 450, 605, 692]. Несомненно, что термодинамическая устойчивость тетрабромопалладата выше термодинамической устойчивости тетрахлоропалладата.

Ступенчатая константа устойчивости $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Br}]^+$ определена экспериментально только в двух работах [84, 205] (см. табл. 26), причем величина, найденная спектрофотометрически [84] ($\lg K_1 = 4,37$), слишком занижена. Константы второй и третьей ступеней координации экспериментально не определены, имеются только расчетные данные [84]. Равновесие между формами $[\text{PdH}_2\text{OBr}_3]^-$ и $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ изучены более подробно. Эти комплексы сосуществуют в интервале концентраций бромид-иона от 10^{-2} до 10^{-1} M при общей концентрации палладия $1 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-5}$ M [80, 84, 662, 663].

Процесс равновесного сосуществования указанных форм более экзотермичен, чем хлоридных комплексов [$\Delta H_{3-4} = -4,3$ ккал/моль, [80, 662, 663]; $\mu = 1,0$ (H^+ , Na^+) (ClO_4^- , Br^-) $t = 25^\circ \text{C}$], сопровождается более отрицательным изменением энтропии [$\Delta S_{3-4} = -3,5$ эн. ед., $\mu = 1,0$ (H^+ , Na^+) (ClO_4^- , Br^-)], чем у хлоридных комплексов [80, 662, 663]. Найденный калориметрический общий тепловой эффект реакции замещения $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 4\text{Br}^- \rightleftharpoons [\text{PdBr}_4]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$, $\Delta H_{1-4}^0 = -(13,11 \pm 0,05)$ ккал/мол при $\mu = 0,1$ [1258] в 2 раза выше по абсолютной величине соответствующего значения для хлоридного комплекса $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [1258].

Электронный спектр поглощения комплекса $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ состоит из четырех полос переноса заряда: $\lambda = 417$ нм ($\epsilon = 790$), $\lambda = 364$ нм ($\epsilon = 3990$), $\lambda = 330$ нм ($\epsilon = 10\,700$), $\lambda = 247$ нм

($\epsilon = 28\ 850$) [1256] и широкой полосы при $\lambda = 495\text{--}505$ нм ($\epsilon = 360$), отвечающей области $d - d$ -переходов [1256].

В литературе имеются данные о предполагаемом отнесении некоторых полос поглощения [1256]. Гидролитические равновесия в бромидных растворах палладия(II) явились предметом исследования работы [295]. Малорастворимые продукты гидролиза в бромидных растворах палладия(II) начинают образовываться при рН 7,5 в интервале 23—30° С [467], в то время как для хлоридных растворов в тех же температурных условиях они появляются при рН 3,3 [467]. Константа равновесия реакции $[\text{PdBr}_4]^{2-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{PdOHBr}_3]^{2-} + \text{Br}^-$, равная $1,7 \cdot 10^4$ [295], примерно на два порядка ниже соответствующей константы для хлоридных комплексов палладия(II). Это различие в константах количественно подтверждает меньшую склонность к гидролитическим процессам бромидных комплексов палладия(II) по сравнению с хлоридными.

Платина. Для платины наиболее характерны производные, отвечающие степени окисления(IV). Выделена кислота $\text{H}_2[\text{PtBr}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и ее соли со щелочными металлами и органическими основаниями [1151, 1565]. Описаны соли состава $\text{M}_2[\text{PtBr}_4(\text{OH})_2]$, где $\text{M} = \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Pb}^{2+}, \text{Hg}^{2+}$ [1764]. Бромидный комплекс платины(IV) $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ обладает большей термодинамической устойчивостью в растворе [1749] по сравнению с $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Об этом свидетельствует большая ступенчатая константа устойчивости $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ по сравнению с $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ (табл. 27).

Таблица 27

Константы устойчивости бромидных комплексов платины (II)

(Метод исследования—потенциометрический)

$\lg K_4$	$\lg \beta_4$	μ	Температура, °С	Литература
—	$20,4 \pm 0,8$	1,0	18	[203]
2,52	—	0,1	17—18	[255]
2,62	—	0,1	17—18	[41, 255]
2,52	—	0,1	25	[41, 255]
2,55	—	0,1	25	[1820]

Аквобромидные комплексы платины(IV) более слабые кислоты, чем соответствующие аквохлоридные: $\text{p}K_{a,11} = 4,4$ для $[\text{PtH}_2\text{OBr}_5]^-$ при $\mu = 0,6$ и 50° С [997]. Исследование кинетики гидролиза гексбромоплатеата и обмена бром-иона в нем показывает его большую кинетическую лабильность по сравнению с гексахлороплатеатом [226, 716, 738, 997].

В ряде работ исследованы кинетика и механизм изотопного обмена бромид-иона в $[\text{PtBr}_6]^{2-}$, рассчитаны некоторые кинетические

характеристики обмена [226, 1717]. Электронный спектр поглощения $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ в растворах представлен в [1196].

Комплексные соли платины(II), отвечающие формуле $M_2^I[\text{PtBr}_4]$, получают восстановлением соответствующего соединения платины(IV). Кислота в свободном состоянии не выделена.

В водных растворах бромидных комплексов платины(II) в зависимости от концентрации бромид-ионов и концентрации водородных ионов, а также температуры образуются комплексы следующего состава: $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Br}_{4-n}]^{2-n}$, $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_k(\text{OH})_i\text{Br}_{4-i-k}]^{2-(i-k)}$ и $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Br}_{4-n}]^{2-}$.

Рассчитаны общая и ступенчатая константы устойчивости комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ (см. табл. 27). Отмечена большая термодинамическая устойчивость бромидных комплексов платины(II) по сравнению с хлоридными комплексами платины(II) и бромидными комплексами палладия(II).

Ступенчатое образование комплекса $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ из $[\text{PtH}_2\text{OBr}_3]^-$ сопровождается более отрицательным изменением энтальпии и энтропии по сравнению с изменением соответствующих величин в процессе образования хлоридных комплексов платины(II) и бромидных комплексов палладия(II): $\Delta H_4 = -6$ ккал/моль и $\Delta S_4 = -8$ эн. ед., по [1820], и $\Delta H_4 = -7,8$ ккал/моль, по [1024]. Следует, однако, оговориться, что такое сравнение проводится с величинами ΔH , полученными не путем прямых калориметрических измерений, а из температурной зависимости [1024, 1820]; ошибки измерений ΔH_4 и ΔS_4 в работах [1024, 1820] не указаны.

В кинетическом отношении комплекс $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ обладает большей кинетической инертностью по сравнению с бромидными комплексами палладия $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, однако более лабилен по сравнению с хлоридным комплексом $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Рассчитанные кинетические характеристики процесса акватации $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ по уравнению $[\text{PtBr}_4]^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons [\text{PtH}_2\text{OBr}_3]^- + \text{Br}^-$ представлены в табл. 28.

Таблица 28

Кинетические характеристики первой ступени процесса акватации $[\text{PtBr}_4]^{2-}$

(Метод исследования—потенциометрический)

$K \cdot 10^4$, сек ⁻¹	E_4 , ккал/моль	ΔH_4 , ккал/моль	ΔS_4 , эн. ед.	$K_{-4} \cdot 10^4$ (моль · сек) ⁻¹	E_{-4} , ккал/моль	Температур- ный интервал, °C	Температура, °C	Φ	Литература
1,6	—	—	—	5,3	—	—	25	—	[227]
2,2	—	19	-10	—	—	15—40	25	0,1	[1820]
0,7	—	19	-10	—	—	15—40	15	0,318	[1820]
11,5	—	19	-10	—	—	15—40	40	0,318	[1820]
—	22,2	—	—	—	14,4	—	—	—	[1024]

Отмечается уменьшение констант скоростей по сравнению с соответствующими величинами хлоридных комплексов платины(II). Обсуждается механизм процесса акватации и изотопного обмена в бромидных комплексах платины [219, 220, 226, 1820]. Рассматривается роль двуядерного комплекса $[\text{Pt}_2\text{Br}_6]^{2-}$ в указанных процессах [1820].

Определены приближенные константы гидролиза бромидных комплексов платины при 25°C и $\mu = 0,1\text{ M}$ КВг: $K_{12} \approx 7 \cdot 10^{-9}$; $K_{22} \approx 1 \cdot 10^{-10}$; $K_{32} \approx 2 \cdot 10^{-11}$; $K_{42} \approx 7 \cdot 10^{-12}$ [406].

Электронный спектр поглощения $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ в $0,2\text{ M}$ КВг состоит из полос переноса заряда при 319 нм ($\lg \epsilon = 2,6$); 296 нм ($\lg \epsilon = 3,2$); 263 нм ($\lg \epsilon = 3,82$); 248 нм ($\lg \epsilon = 3,8$) и полос, отвечающих $d-d$ -переходам, при 400 нм ($\lg \epsilon = 2,1$); 500 нм ($\lg \epsilon = 1,4$) [1256]. Проведен гауссов анализ электронного спектра $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ в водных растворах и сделано отнесение полос поглощения [314, 793, 1256, 1439].

Простые иодиды

Платиновые металлы, за исключением самой платины, непосредственно с иодом не взаимодействуют. Платина [1764] в тонкоизмельченном состоянии при $240-300^\circ\text{C}$ образует с иодом соединение. Простые иодиды характерны для низших степеней окисления платиновых металлов. Известны соединения следующих типов: MJ_4 для Ir и Pt [892a]; MJ_3 для Ru, Os, Ir, Rh (Pt); MJ_2 — для (Ru), Os, Ir, Rh, Pd [1825a] Pt и MJ для (Ru), Os, (Ir).

Общим методом получения этих соединений является действие КJ на растворы комплексных хлоридов и бромидов. В соответствующих условиях этим же способом можно получить и комплексные иодиды некоторых платиновых металлов [406].

Иодиды осмия получают и иным путем. Так, OsJ_3 образуется при разложении комплексных иодидов осмия(III), а OsJ_2 — при нагревании раствора OsJ_4 в концентрированной HJ в присутствии этанола [1089]. Для палладия(II) известно соединение PdJ_2 , выпадающее в виде черного осадка при добавлении стехиометрических количеств иодистого калия к раствору хлоридов палладия(II).

Простые иодиды — темно-коричневые или черные вещества, устойчивые на воздухе, плохо растворимы в воде, кислотах и органических растворителях. Однако PtJ_4 растворяется в спирте с образованием $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{J}_4]$. Известны соли этой кислоты с Tl, Ag и Hg [1151] в качестве катионов. Некоторые простые иодиды растворяются в растворах КJ, KCN, щелочей и аммиака. Малую растворимость соответствующих простых иодидов в водных растворах используют для количественного выделения таких элементов, как палладий [1498], родий [609], а также для отделения родия от иридия [609].

Сведения, имеющиеся в литературе относительно комплексных иодидов и равновесий в их растворах, ограничены.

Рутений. Для рутения эти соединения не описаны.

Осмий. Комплексные иодиды осмия получают при взаимодействии оксикомплексов осмия с иодистоводородной кислотой [1170]. Известны соли двух типов: $M_2^I[OsJ_6]$ и $M_3^I[OsJ_6]$. Кроме того, для осмия известен ряд сложных оксо- и гидроксокомплексов. Все они исследованы недостаточно. Предполагают, что они представляют собой одно и то же соединение, содержащее ион $[Os_2OJ_{10}]$ [1088, 1188, 1634].

Приведены электронные спектры поглощения в водном растворе $[OsJ_6]^{2-}$ [1069], $[OsJ_6]^{3-}$ [1283]. Идентифицированы в водных растворах и исследованы с помощью различных физико-химических методов хлоридо-иодидные комплексы $[OsCl_nJ_{6-n}]^{2-}$ [1283, 1621, 1634]. Комплекс $[OsJ_6]^{3-}$ приготовлен в водном растворе восстановлением $[OsJ_6]^{2-}$ порошком серебра [1170]; $[OsJ_6]^{3-}$ чрезвычайно легко окисляется в растворе [1170].

Родий. Комплексные иодиды родия в твердом состоянии не выделены. Предполагается, что при взаимодействии гексахлорородиата с иодистым калием при соотношении $C_{Rh}/C_{KJ} = 1/50\ 000$ образуется комплекс $[RhJ_6]^{3-}$ [504]; снят спектр поглощения такого раствора [504].

Иридий. Соединения иридия вида $M_3^I[IrJ_6]$ и $M_2^I[IrJ_6]$ [1151] хорошо растворяются в воде. $[IrJ_6]^{2-}$ очень легко восстанавливается до $[IrJ_6]^{3-}$ и может существовать в растворе только в присутствии KJ [463].

С помощью электрофореза исследован гидролиз $[IrJ_6]^{3-}$ при 25—100° С и при pH 3 [1853]. Показано, что в процессе акватации образуется комплекс $[Ir(H_2O)_4J_2]^+$.

Палладий. Комплексный иодид палладия получают, растворяя свежесажженный PdJ_2 в избытке KJ [552]. При этом образуется окрашенный комплекс $K_2[PdJ_4]$ [1498], используемый для фотометрического определения палладия. Комплексные иодиды палладия(IV) неустойчивы и легко восстанавливаются.

Достаточно убедительных экспериментальных доказательств существования всех ступенчатых комплексов $[Pd(H_2O)_{4-n}J_n]^{2-n}$ в растворе, кроме $[Pd(H_2O)_2J_2]$ и $[PdJ_4]^{2-}$, не получено. Однако по аналогии с хлоридными и бромидными комплексами можно предполагать существование их в водных растворах в зависимости от концентрации иодид-ионов.

Из ступенчатых констант устойчивости экспериментально определены спектрофотометрически $\lg K_1 = 4,95$ и $\lg K_4 = 3,98$ [693] и методом растворимости $\lg K_1 = 10,0$ [205] (табл. 29). Данные спектрофотометрических исследований для $\lg K_1$ сильно занижены; более вероятны данные метода растворимости [205]. Имеются также

Константы устойчивости иодидных комплексов палладия (II)

$\lg K_1$	$\lg K_2$	$\lg K_3$	$\lg K_4$	$\lg \beta_4$	μ	Температура, °С	Метод исследования	Литература
10,0	—	—	—	24,9	0,1; 1,0	20	Растворимость, потенциометрия	[205]
—	—	—	—	24,1	1,0	20	Потенциометрия	[605]
4,95	4,37	3,78	3,98	16,3±0,8	0,8	20	Спектрофотометрия, расчетный	[693]

расчетные данные для $\lg K_2$ и $\lg K_3$, однако они, как и величина $\lg K_1$, полученная этими же авторами, сильно занижены.

Общая термодинамическая устойчивость комплексного иона $[\text{PdJ}_4]^{2-}$ определена потенциометрически [205, 605]; величины $\lg \beta_4$, найденные в работах [205, 605], близки между собой. Отмечают гораздо более высокую устойчивость комплекса $[\text{PdJ}_4]^{2-}$ по сравнению с $[\text{PdBr}_4]^{2-}$ и $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [см. хлоридные и бромидные комплексы палладия(II)].

В иодидных растворах палладия(II) со временем протекает окислительно-восстановительный процесс, приводящий к выделению металлического палладия, что принципиально затрудняет количественное исследование равновесий по реакции замещения воды в аквокомплексе палладия(II) на иодид-ион.

Калориметрически изучен следующий процесс: $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+} + 3\text{J}^- \rightleftharpoons \text{Pd} + \text{J}_3^- + 4\text{H}_2\text{O}$. Показано, что реакция экзотермична: $\Delta H = -(24,90 \pm 0,07)$ ккал/моль при 25°С и $\mu = 0,1$ [1258].

Электронный спектр поглощения $[\text{PdJ}_4]^{2-}$ в водных растворах состоит из полос переноса заряда: $\lambda = 318$ нм ($\epsilon \sim 15800$); $\lambda = 408$ нм ($\epsilon = 10500$); $\lambda = 490$ нм ($\epsilon \sim 4800$); $\lambda = 532$ нм ($\epsilon \sim 3500$) [80].

Платина. Для платины(IV) известна кислота, соответствующая комплексному иодиду $[\text{PtJ}_6]^{2-}$. Она выделена в виде кристаллогидрата $\text{H}_2[\text{PtJ}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ [406]. Получены соли этой кислоты со щелочными [991, 1764], щелочноземельными металлами [1764], органическими основаниями [991], а также с цинком, марганцем, никелем, кобальтом, железом [1565, 1764].

Реакция, ведущая к образованию $[\text{PtJ}_6]^{2-}$, используется для калориметрического определения платины [577].

Иодидный комплекс $[\text{PtJ}_6]^{2-}$ наиболее устойчив из всех гексагалогеноплатеатов, об этом свидетельствуют, кроме качественных и препаративных данных [1207, 1249, 1553], результаты исследования равновесия: $[\text{PtX}_6]^{2-} + 6\text{J}^- \rightleftharpoons [\text{PtJ}_6]^{2-} + 6\text{X}^-$, где $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ [1596]. Рассчитанные полные термодинамические характеристики указанного равновесия при $\mu = 0,5$ и 25°С следующие: $\lg \beta_{6\text{Cl}^-} = 18,25$; $\Delta H_{6\text{Cl}^-} = -(19 \pm 1)$ ккал/моль; $\Delta S_{6\text{Cl}^-} =$

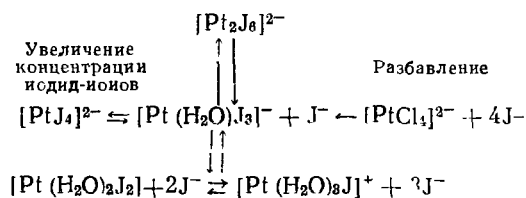
$= 10$ эн. ед.; $\lg \beta_{6\text{Br}^-} = 15,93$; $\Delta H_{6\text{Br}^-} = -(23 \pm 1)$ ккал/моль и $\Delta S_{6\text{Br}^-} = -3$ эн. ед. [1596]. Они свидетельствуют о том, что равновесие сдвинуто при данной ионной силе в сторону образования гексаиодоплатеата.

Для платины(II) известны только комплексные соли; кислота, соответствующая иону $[\text{PtJ}_4]^{2-}$, не выделена. Потенциометрически при $18 \pm 5^\circ \text{C}$ и $\mu = 0,1$ определена общая константа устойчивости комплекса $[\text{PtJ}_4]^{2-}$ ($\lg \beta_4 = 29,6 \pm 0,6$ [203]) и спектрофотометрически ступенчатые константы устойчивости $[\text{PtJ}_4]^{2-}$ ($\lg K_4 = 1,69$ при 25°C и $\mu = 1,0$ [966]) и $[\text{PtH}_2\text{OJ}_3]^-$ ($\lg K_3 = 3,52$ при 25°C и $\mu = 10^{-3}$ [966]).

Однако следует, по-видимому, критически относиться к полученным ступенчатым константам устойчивости; непонятно их уменьшение по сравнению с хлоридными и бромидными комплексами на четвертой ступени координации и близость величины $\lg K_3$ иодидного комплекса к $\lg K_3$ хлоридного комплекса [693] при гораздо большей общей термодинамической устойчивости $[\text{PtJ}_4]^{2-}$ по сравнению с $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtBr}_4]^{2-}$ [203].

В работе [966] приведена схема равновесий, имеющих место в системе $0,2 \text{ M } [\text{PtCl}_4]^{2-}$ с $0,8 \text{ M J}^-$ (схема 2):

С Х Е М А 2



В кинетическом отношении иодидные комплексы платины(II) более лабильны, чем соответствующие хлоридные и бромидные комплексы [966]. Значения констант скоростей процессов аквафикации $[\text{PtJ}_4]^{2-}$ и $[\text{PtH}_2\text{OJ}_3]^-$ соответственно равны: $K_4 = 3 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при 25°C и $\mu = 1$ [966]; $K_4 = 8 \cdot 10^{-4} \text{ сек}^{-1}$ при 25°C и $\mu = 10^{-3}$ [693]; $K_3 \sim 1 \cdot 10^{-3} \text{ сек}^{-1}$ при 25°C и $\mu = 10^{-3}$ [966]. Значения констант скоростей процессов анионирования $[\text{PtH}_2\text{OJ}_3]^-$ и $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2\text{J}_2]$ равны соответственно $K_4 = 15 \cdot 10^{-2} (\text{моль} \cdot \text{сек})^{-1}$ при 25°C и $\mu = 1,0$ [966]; $K_3 \sim 3 \cdot 10^{-1} (\text{моль} \cdot \text{сек})^{-1}$ при 25°C и $\mu = 10^{-3}$ [966].

Определены приближенные значения констант гидролиза иодидных комплексов платины при 25°C и $\mu = 0,1 \text{ M KJ}$: $K_{12} \approx 10^{-10}$; $K_{22} \approx 10^{-11}$; $K_{32} \approx 2 \cdot 10^{-12}$; $K_{42} \approx 10^{-12}$ [406].

По данным работы [966], электронный спектр поглощения $[\text{PtJ}_4]^{2-}$ состоит из полос с $\lambda = 330 \text{ нм}$ ($\epsilon = 7,7 \cdot 10^3$), $\lambda = 386 \text{ нм}$ ($\epsilon = 4,9 \cdot 10^3$) и $\lambda = 445 \text{ нм}$ ($\epsilon = 1,3 \cdot 10^3$). Сделано отнесение полос поглощения электронного спектра $[\text{PtJ}_4]^{2-}$ [314].

Синтезированы комплексы, содержащие $[\text{Pt}_2\text{J}_6]^{2-}$ [966], и измерены электронные спектры поглощения этих комплексов.

Простые фториды

Фториды платиновых металлов образуются обычно при непосредственном взаимодействии элементов. Эти соединения могут встречаться в анализе при вскрытии руд и пород фтористоводородной кислотой для разложения силикатов.

Во фторидах простых и комплексных проявляются высшие и необычные степени окисления платиновых металлов.

Получены соединения следующих типов: MF_7 для Os; MF_6 для Rh, Ru, Os, Ir; MF_5 для Ru, Os, Ir, Rh; MF_4 для Ru, Os, Ir, Rh; MF_3 для Ru, Ir, Rh, Pd, Pt и MF_2 для Pd.

Наиболее характерными и изученными соединениями являются гекса- и пентафториды. Это очень реакционноспособные, легколетучие соединения, растворимые в воде; при нагревании они разлагаются с выделением фтора и образованием низших фторидов. Показано, что RuF_5 является тетрамером [1241].

Эти соединения получают в процессе фторирования металлов при высоких температурах и в некоторых случаях при высоких давлениях (OsF_7 — 500—600° С, 400 атм [1148]; OsF_6 — 250° С [1565]; RuF_5 — 300° С [1220, 1565]; IrF_6 — 270° С [1565]; RhF_5 — 400° С, 6 атм [1240]). Свойства этих соединений изучены [382, 1046, 1202, 1443, 1891].

Фториды низших степеней окисления образуются при восстановлении высших фторидов серой, иодом, углеродом и т. п. [1202]. По свойствам это более инертные соединения с высокой температурой плавления. Так, OsF_4 имеет температуру плавления 230° С [1202]. Трифториды нерастворимы в воде, кислотах и щелочах [1565].

Комплексные фториды

Эти соединения характерны для высших степеней окисления платиновых металлов (III, IV, V). Из галогенидных комплексов комплексные фториды наименее устойчивы. Во всех соединениях координационное число центрального атома равно 6.

Комплексные фториды типа $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6]$ получены для рутения и осмия [1220, 1221, 1892], иридия [1223], родия и платины [1240]. Получают их действием на платиновый металл или на его простые или комплексные галогениды элементарным фтором или такими фторирующими реагентами, как HF, BrF_3 , BrF_5 . Известно много солей типа $\text{M}[\text{M}^{\text{V}}\text{F}_6]$, где M — щелочные и щелочноземельные металлы.

Все эти соли представляют собой кристаллические вещества, имеют светлую окраску (так, $\text{K}[\text{RuF}_6]$ — белого цвета). С водой они реагируют по схеме $4[\text{MF}_6]^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4[\text{MF}_6]^{2-} + 4\text{H}^+ + \text{O}_2$. Соединения рутения и иридия вступают в эту реакцию на холоду. В случае соединений иридия(V) в результате реакции образуется гидратированная четырехокись. С фторидом осмия (V) реакция протекает в нейтральном растворе.

Для соединений рутения(V) и осмия(V) характерно диспропорционирование в водном растворе по уравнению $4[\text{MF}_6]^- \rightarrow \text{MO}_4 + 3[\text{MF}_6]^{2-}$. Окислительный потенциал системы $[\text{OsF}_6]^- / [\text{OsF}_6]^{2-}$ равен 0,6 в [1287].

Комплексные фториды типа $\text{M}^{\text{I}}[\text{M}^{\text{IV}}\text{F}_6]$ характерны для всех шести платиновых металлов. Получают их обычно из комплексных гексафторидов пятивалентных металлов при действии на них воды или из соответствующих хлороплатинатов и газообразного ClF_3 [410]. Наиболее изучены соли платинофтористоводородной кислоты. Это — малорастворимые вещества, диамагнитны, что указывает на ковалентность связи $\text{Pt}-\text{F}$ [1465]. В водном растворе легко гидролизуются по схеме $[\text{PtF}_6]^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pt}(\text{OH})_4 + \text{HF}$ [1749]. Реакция необратима даже в 40%-ной HF и в присутствии избытка щелочных фторидов. В кислой среде соединения легко обменивают фтор-ионы на другой галоген.

Установлена структура $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ [1465] и $\text{Mg}[\text{PdF}_6]$ [1219a]. Гексафториды остальных платиновых металлов по физическим и химическим свойствам подобны производным платины.

По устойчивости к гидролизу их можно расположить в ряд [1223]: $[\text{OsF}_6]^{2-}$, $[\text{IrF}_6]^{2-} > [\text{PtF}_6]^{2-} > [\text{RuF}_6]^{2-} > [\text{RhF}_6]^{2-} > [\text{PdF}_6]^{2-}$. Растворимость $\text{Na}_2[\text{PtF}_6]$ при 25°С составляет 20,49 г/100 г воды, $\text{K}_2[\text{PtF}_6]$ — 0,72 г/100 г воды, $\text{Pb}[\text{PtF}_6]$ — 0,278 г/100 г воды [1578].

С помощью ионного обмена из солей получены гексафторокислоты для осмия, иридия и платины, причем последняя выделена в твердом состоянии [1223].

Электронные спектры поглощения гексафторидов характеризуются максимумами полос при длинах волн для $\text{H}_2[\text{OsF}_6]$ — 200, 308 нм, $\text{H}_2[\text{IrF}_6]$ — 213,316 нм, $\text{H}_2[\text{PtF}_6]$ — 279,318 нм [875, 1223]. Имеются данные, касающиеся отнесения полос поглощения цезиевых солей комплексных гексафторидов иридия, родия, платины и палладия [1557] и ИК-спектры этих соединений [895, 1223, 1573]. Полосы при 568 и 589 cm^{-1} относят соответственно к колебаниям $\text{Ir}-\text{F}$ и $\text{Rh}-\text{F}$.

Комплексы типа $\text{M}_3^{\text{I}}[\text{M}^{\text{III}}\text{F}_6]$ известны только для родия. Они выделены в виде солей калия, рубидия и цезия. Калийную соль получают сплавлением $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ с KNF_2 при 350°С. Порошок коричневого цвета нерастворим в холодной воде, при нагревании раствора соединение гидролизуеться. Соль растворяется в разбавленной соляной кислоте, серной кислоте и 40%-ной фтористоводородной кислоте [1473, 1572, 1573]; с последней образует соединение $\text{RhF}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$.

Приведен спектр отражения $\text{K}_3[\text{RhF}_6]$ [1718].

Оксиды, гидраты окислов, оксосоединения

Все платиновые металлы при прокаливании в токе кислорода и на воздухе образуют окислы различного состава, устойчивые в определенных интервалах температур. При прокаливании соединения

в области 600—800° С обычно образуется смесь окислов и самого металла. По этой причине при гравиметрическом определении всех элементов группы платины, за исключением самой платины [512], прибегают к восстановлению прокаленного осадка в токе водорода и последующему его охлаждению в токе инертного газа [176].

Получение окислов определенного состава с целью их использования в качестве весовой формы в анализе вызывает затруднения вследствие медленного установления состояния равновесия между металлом и кислородом и часто узкими температурными интервалами существования окислов определенного состава [79]. Однако попытка использовать двуокись рутения в качестве весовой формы увенчалась известным успехом [881].

При выборе оптимальной для аналитических целей температуры прокаливания металлов или их соединений на воздухе должна быть учтена, помимо условий образования и диссоциации окислов, также летучесть некоторых окислов почти всех платиновых металлов. Изменение веса металла при прокаливании может быть суммарным эффектом приобретения веса в силу образования окислов [935] и потери веса вследствие улетучивания последних, особенно при температуре свыше 1000 ° С, что обычно должно учитываться при выполнении точных анализов.

В табл. 30 представлена скорость потери в весе образцов фольги платиновых металлов одинакового размера в токе сухого воздуха,

Таблица 30
Скорость потери в весе платиновых металлов
при различных температурах (мг/см²/час)

Металл	Температура, °С		
	1000	1200	1400
Ru	0,58	12	120
Os	(1350)	(810)	1240
Ir	0,67	1,6	3,1
Rh	См. ^{1*}	$8,5 \cdot 10^{-4}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$
Pt	См. ^{2*}	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$9,6 \cdot 10^{-3}$

^{1*} При 1000°С на металлической поверхности родия образуется защитная пленка оксида.

^{2*} Слишком малое изменение в весе.

пропускаемого с определенной скоростью над образцом в вертикальной трубчатой печи при давлении 1 атм при различных температурах [1359]. Очевидно, что абсолютное значение скорости потери веса металла зависит от парциального давления кислорода, скорости протекания воздуха и других факторов.

Характерной формой окислов для большинства элементов группы платины являются окислы типа MO₂. Для осмия и рутения устойчивы также окислы высшей степени окисления MO₄, в то время

как у родия и палладия наиболее стабильны окислы низших степеней окисления M_2O_3 и MO . Окислы $Pd(IV)$, $Ir(III)$ и $Rh(IV)$ устойчивы лишь в гидратированных формах. Окислы типа MO_3 известны для рутения, осмия, иридия и платины. Они обладают кислотными свойствами и устойчивы лишь в щелочных средах, в форме солей со щелочными металлами типа $(M_2O)_n(M^{IV}O_3)_m$.

В работах [71, 416, 967, 1395, 1486, 1530, 1569, 1711, 1818] представлены рентгеноструктурные и спектральные данные и термодинамические константы [1155], характеризующие окислы платиновых металлов, существование которых установлено с достоверностью. Изучена кинетика и термодинамика реакций окисления платиновых металлов в токе кислорода в системе $M_xO_y-O_2$ [1359, 1581]. Устойчивость к окислению пропорциональна энергиям активации окисления, которые составляют (в ккал/моль): для осмия — 10, рутения — 46,1, иридия — 9,2, палладия — 24,2, платины — 24,4, родия — 29,6.

Предполагаемый состав летучих при высоких температурах окислов приведен в табл. 31.

Таблица 31
Состав окислов платиновых металлов, летучих при высоких температурах

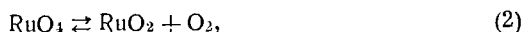
Металл	Состав окислов
Ru	RuO^* или Ru_xO [722], RuO_2 [1581]
Os	OsO_2 [1581], OsO_4
Ir	IrO_2 [722, 1709, 1712], IrO_3 [581]
Rh	RhO_2 [722], Rh_xO_2 [1709, 1712]
Pt	PtO_2 [722, 1581, 1709, 1712]

* Существование сомнительно.

Рутений. Особую роль в аналитической химии рутения играет его высший летучий окисел — RuO_4 . Получают RuO_4 окислением соединений рутения низших степеней окисления в водных растворах при помощи различных окислителей, например окислением рутенатов в щелочной среде хлором, окислением сульфатов рутения броматом или перманганатом и другими окислителями (см. гл. V). Четырехокись рутения образуется также при нагревании металла на воздухе или в токе кислорода при высоких температурах [926]. В этих условиях реакция



обратима и менее экзотермична, чем реакция образования двуокиси рутения:



При температуре выше 1000°C равновесия реакций (2) и (3) смещены в сторону образования RuO_4 [411, 1713]. При температуре ниже 600°C преобладает разложение RuO_4 на двуокись и кислород [274, стр. 53]. Начинается разложение RuO_4 уже при $100 - 110^{\circ}\text{C}$.

До последнего времени считали, что RuO_4 может существовать в двух модификациях — желтой и коричневой [274]. Однако позднее было показано, что обе модификации имеют одинаковые растворимость в воде, давление насыщенных паров [411] и температуру плавления, равную $25,4^{\circ}\text{C}$ [411]. Растворимость RuO_4 в воде составляет (в г/100 г воды) при 0°C — 1,71; при 20°C — 2,03; при 40°C — 2,1 [1170]. Электролиты понижают растворимость RuO_4 .

Предполагают, что в водном растворе четырехокись рутения присутствует в форме моногидрата $\text{RuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2[\text{RuO}_5]$, обладающего кислотными свойствами. ($K_1 = 6,8 \cdot 10^{-12}$) [1436].

Четырехокись рутения легко улетучивается из водного раствора даже при комнатной температуре. Изучение кинетики отгонки рутения с током воздуха из водного раствора RuO_4 при различных температурах показало, что энергия активации этого процесса равна 11 ккал/моль и близка значениям теплоты испарения воды. На основании этих данных авторы приходят к выводу, что скорость отгонки RuO_4 лимитируется скоростью испарения воды [198].

Четырехокись рутения растворима в органических растворителях, таких как четыреххлористый углерод, хлороформ [274, 1436], что находит применение в анализе. Коэффициент распределения RuO_4 между CCl_4 и водой составляет 5,9 [1436].

Четырехокись рутения обладает неприятным запахом, напоминающим озон, ядовита, раздражает дыхательные пути. Она обладает сильными окислительными свойствами. При нагревании в присутствии органических веществ она взрывает. Четырехокись рутения восстанавливается галогеноводородными кислотами с образованием галогенидов Ru(III) и Ru(IV) . В щелочном растворе восстанавливается до рутенатов и перрутенатов [274] типа $\text{M}_2^{\text{I}}\text{RuO}_4$ и $\text{M}^{\text{I}}\text{RuO}_4$.

Рутенаты и перрутенаты образуются также при сплавлении металлического рутения с перекисями щелочных металлов или со щелочью в присутствии окислителей (нитрата калия). Перрутенат калия, выделенный в твердую фазу, имеет структуру типа шеелита, разлагается при нагревании в вакууме при 210°C , на воздухе при 440°C на K_2RuO_4 и RuO_2 [883].

При восстановлении четырехокиси рутения в щелочном растворе или при окислении соединений рутения низших степеней окисления в щелочной среде образуется смесь рутенатов и перрутенатов. Преобладание Ru(VII) или Ru(VI) в растворе зависит от концентрации гидроксильных ионов [963, 1367, 1433, 1931]. Рутенаты, окрашенные в красно-оранжевый цвет, устойчивы в щелочных растворах.

В разбавленных водных растворах или при подкислении растворов происходит диспропорционирование: $\text{Ru(VI)} \rightarrow \text{Ru(VII)} +$

+ Ru(IV) (см. выше). Константа равновесия реакции составляет $6 \cdot 10^{-9}$ [963]. Перрутены окрашены в зеленый цвет, устойчивы в щелочных растворах при pH 12. При более высоком значении pH они восстанавливаются до рутенатов, при меньших значениях окисляются до RuO₄. Изучены кинетика и механизм разложения перрутенов в щелочном растворе [929]. В кислом растворе [963] RuO₄ диспропорционирует $\text{Ru(VII)} \rightarrow \text{Ru(VIII)} + \text{Ru(IV)}$. Константа равновесия реакции $K = 2,5 \cdot 10^{27}$.

Высказано предположение и получены некоторые экспериментальные факты, свидетельствующие об образовании при подкислении раствора перрутената наряду с RuO₄ гидратированной окиси Ru(V) [1531]. Таким образом, в щелочном растворе одновременно могут присутствовать соединения Ru(VIII), Ru(VII) и Ru(VI). Различие их электронных спектров поглощения [1932] позволяет идентифицировать ионные формы рутения различных степеней окисления в таких растворах. В табл. 32 приведены молярные коэффициенты светопоглощения соединений рутения разных степеней окисления [963].

Таблица 32

Молярные коэффициенты светопоглощения соединений рутения высших степеней окисления в щелочном растворе

Степень окисления	Длина волны, мμ		
	460	383	310
Ru (VI)	1820	1030	—
Ru (VII)	283	2275	2445
Ru (VIII)	—	930	2960

Двуокись рутения образуется при окислении металла кислородом воздуха. Скорость окисления металлического рутения с образованием RuO₂ достигает заметной величины лишь при 850° С. Двуокись рутения может быть получена путем прокаливании гидратированной окиси Ru(IV) [1565] и трихлорида рутения в токе кислорода при 600—700° С [1565]. Кислоты и смеси кислот не действуют на двуокись рутения.

Гидратированная двуокись рутения RuO₂·xH₂O образуется при нейтрализации растворов комплексных хлоридов, нитратов и перхлоратов Ru(IV), при восстановлении рутенатов спиртом, а также при разложении рутенатов в кислом растворе [963]. Состав осадков зависит от температуры и скорости осаждения гидратов окиси, а также от концентрации анионов [731, 1889].

Количественное выделение гидратированной двуокиси рутения из солянокислых растворов наблюдается при pH 3,35 [881]. Произведение растворимости RuO₂·xH₂O при 20° С и ионной силе $\mu = (1-5) \cdot 10^{-3}$ составляет $(4,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-23}$ [880].

С помощью радиоактивного изотопа ^{106}Ru было установлено, что при растворении гидратированной двуокиси рутения в разбавленной соляной кислоте образуется катион $\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}$. Моногидрат $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был получен при действии водорода на расплавленную четырехокись рутения в присутствии небольшого количества воды при $45\text{--}50^\circ\text{C}$. Разложение этого соединения протекает с энергией активации, равной $21,5 \text{ ккал/моль}$ [1311].

При прокаливании аморфного осадка гидрата двуокиси рутения, так же как и при прокаливании гидратированных окисей других платиновых металлов, особенно иридия и палладия, наблюдается экзотермическая реакция, протекающая иногда со взрывом, который влечет за собой потери определяемых элементов. Объясняют это явление различными причинами, в том числе тем, что происходит внезапное изменение поверхностного натяжения вещества при увеличении объема в момент испарения воды [881]. Изменения аморфного характера осадка или переход в кристаллическую модификацию в условиях проявления экзотермического эффекта не наблюдались.

Осмий. Летучая четырехокись осмия — наиболее известное соединение этого элемента, подобно четырехокиси рутения, играет особую роль в аналитической химии. Она образуется при окислении металла смесью соляной и азотной кислот, перманганатом калия, кислородом воздуха и другими окислителями. При высоких температурах ($1200\text{--}1400^\circ\text{C}$) осмий окисляется и летит в виде OsO_4 . В интервале $825\text{--}1475^\circ\text{C}$ при давлении кислорода, равном $1,2 \cdot 10^{-5}\text{--}3,5 \cdot 10^{-5} \text{ атм}$, в газовой фазе были обнаружены OsO_4 и OsO_3 [1173]. Трехокись осмия образуется, очевидно, при диссоциации: $\text{OsO}_4 \rightleftharpoons \text{OsO}_3 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ (газ) ($\Delta H = 11,8 \text{ ккал/моль}$).

Обычно четырехокись осмия получают окислением соединений осмия низших степеней окисления, например осматов, в щелочной среде хлором или хлоридов, сульфатов в кислой среде — азотной кислотой.

Четырехокись осмия — летучее белое ядовитое вещество с резким запахом, раздражающее слизистые оболочки глаз и дыхательных путей. Температура кипения ее $131,2^\circ\text{C}$, температура плавления $40,6^\circ\text{C}$ [11,70]. Изучение инфракрасных и электронных спектров поглощения паров OsO_4 привело к выводу о тетраэдрическом строении молекулы [928,1861].

Соединение растворяется в воде без разложения с образованием бесцветного раствора. Растворимость OsO_4 (в 100 г воды) составляет при 0°C — 4,3; при 18°C — 6,47; при 25°C — 7,24 [732, 1170]. OsO_4 обладает значительной растворимостью в органических растворителях, в которых это соединение мономерно. Растворимость в CCl_4 при 24°C $250 \text{ г/}100 \text{ г}$ CCl_4 . Водные растворы обладают значениями pH , близкими к нейтральным, но в присутствии солей в растворе образуются солеподобные соединения осмия (VIII), что позволяет предположить гидратацию окисла с образованием кислоты. Высказывалось предположение, что скорее всего она имеет состав

$\text{OsO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ или $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2$ [1170]. Изучение равновесия диссоциации осмиевой кислоты в водных растворах показало, что присутствующие в растворе ионные формы являются продуктами кислотной диссоциации соединения H_4OsO_6 .

Установлены области рН, в которых предполагается существование различных продуктов кислотной диссоциации этого соединения. Вычислены константы диссоциации осмиевой кислоты: $K_1 = 6,3 \cdot 10^{-3}$; $K_2 = 6,8 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1,1 \cdot 10^{-14}$; $K_4 = 2 \cdot 10^{-15}$ [799]. При нагревании водного раствора OsO_4 улетучивается вместе с парами воды и восстанавливается до двуокиси осмия. Растворимость соединения в воде понижается в присутствии солей щелочных металлов. Четырехокись осмия — сильный окислитель. Ее окислительные свойства используют при органических синтезах и во многих гомогенно-каталитических реакциях, лежащих в основе кинетических методов определения осмия.

В щелочном растворе четырехокись осмия образует нестойкие комплексы Os(VIII) типа $[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ и $[\text{OsO}_4\text{OH}(\text{H}_2\text{O})]^-$ [1116, 1169], которые легко восстанавливаются при нагревании с образованием осматов — соединений осмия(VI). В отличие от K_2RuO_4 осматы, растворы которых окрашены в красный или красно-фиолетовые цвета, являются октаэдрическими комплексами типа $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ [1392].

При нагревании металлического осмия с окисью натрия в токе кислорода при 550°C образуется черное соединение осмия(VII) типа $\text{Na}_5[\text{OsO}_6]$ [1723, 1771].

Двуокись осмия образуется в случае прокаливании металлического осмия в токе NO_2 при 650°C [1926], действием OsO_4 на металлический осмий при 600°C [1171], в процессе обезвоживания гидрата двуокиси осмия и другими способами.

Двуокись осмия может существовать в двух формах — в виде очень реакционноспособного соединения черного цвета, получаемого обычно обезвоживанием дигидрата $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при температуре не выше 200°C , и в виде соединения коричневого цвета, мало реакционноспособного, устойчивого на воздухе, образующегося в случае прокаливании дигидрата при температуре $> 460^\circ\text{C}$ [523, 1170].

При прокаливании в токе кислорода обе модификации окисляются до OsO_4 .

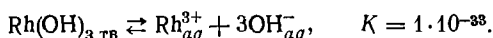
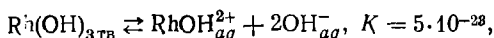
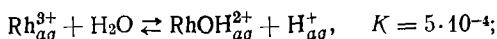
Известны моно- [1170] и дигидрат двуокиси осмия. Последний можно получить восстановлением OsO_4 спиртом в нейтральном водном растворе. Гидратированная двуокись осмия почти не растворяется в соляной и серной кислотах, склонна к образованию коллоидных растворов [176]. При действии щелочей в присутствии окислителей она легко образует осматы.

Родий. При нагревании металлического родия или трихлорида родия в токе кислорода при 600°C [572] образуется Rh_2O_3 — устойчивый окисел родия. Температура разложения окисла родия, при которой давление кислорода достигает 1 атм, составляет 800°C

[886]. Существование низших окислов родия RhO (температура разложения $1120^\circ C$) и Rh_2O ($1127^\circ C$) [609] в системе $Rh-O_2$ не подтвердилось. Распад Rh_2O_3 протекает по следующему уравнению: $\frac{2}{3}Rh_2O_3 \rightleftharpoons \frac{4}{3}Rh + O_2$ [1716]. При $1000^\circ C$ протекают два процесса — растворение кислорода в металлическом родии и появление защитной пленки окисла на поверхности [1642].

Rh_2O_3 проявляет некоторые свойства амфотерного окисла. При сплавлении с окислами других металлов образует соли типа шпинелей $M^{II}Rh_2O_4$ [719, 1668].

Гидратированная окись родия $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ желтого цвета, образующаяся при нейтрализации растворов комплексных хлоридов родия(III), растворима в кислотах и избытке щелочи [609]. Указывается на существование три- и моногидрата окиси родия. Вероятно, соединение, которое считают $Rh(OH)_3$, также образующееся при нейтрализации раствора трихлорида родия, является гидратированной окисью $Rh_2O_3 \cdot xH_2O$. Рассчитаны константы следующих реакций [1108, 1155, 1589]:



Безводная двуокись родия образуется при нагревании $Rh_2O_3 \cdot 5H_2O$ при $1000^\circ C$ и давлении кислорода 20 атм , или даже при атмосферном давлении кислорода и температурах, не превышающих $700^\circ C$ [938]. Ее существование было также подтверждено масс-спектроскопическим методом [1530]. Потери в весе металлического родия при $> 1000^\circ C$ обусловлены летучестью двуокиси родия, образующейся в этих условиях [1359].

Гидрат двуокиси родия $RhO_2 \cdot xH_2O$ или $RhO_2 \cdot 2H_2O$ темно-зеленого цвета, обладающий меньшей растворимостью, чем гидрат окиси родия(III), и используемый в анализе для количественного выделения родия из растворов, получают путем нейтрализации раствора комплексного хлорида родия(III) в присутствии окислителей (бромата натрия, гипохлорита), а также при анодном окислении щелочного раствора, содержащего оксалаты, сульфаты и другие соединения родия [1178, 1565]. Гидрат двуокиси родия обладает окислительными свойствами. Растворение его в HCl сопровождается выделением хлора.

Иридий. При прокаливании порошка иридия в токе кислорода образуется двуокись иридия. Соединение устойчиво в пределах температур $800-1050^\circ C$. При более высоких температурах происходит разложение окисла [816]: $IrO_2 \rightleftharpoons Ir + O_2$.

Изучение равновесия в системе $Ir-O_2$ методом «потока» в интервале $1034-1206^\circ C$ подтвердило существование в газовой фазе летучей окиси иридия состава IrO_3 [1709]. Существование IrO_3 в газовой фазе при $1200^\circ C$ было подтверждено также масс-спектро-

метрическим методом [1529]. Наряду с этим имеются указания и на летучесть IrO_2 в области температур 800—1400° С [1581].

При сплавлении металлического иридия со щелочью в присутствии окислителей образуются нерастворимые в воде соединения состава $\text{IrO}_3 \cdot x\text{M}_2\text{O}$, где $\text{M} \doteq \text{K}^+, \text{Na}^+$. Они окисляют соляную кислоту с выделением Cl_2 и образованием в зависимости от концентрации соляной кислоты комплексных хлоридов иридия(IV) или $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [1170]. С соединениями такого типа обычно встречаются в аналитической практике при переведении металлического иридия в раствор путем спекания с BaO_2 или сплавления с Na_2O_2 .

Гидратированная двуокись $\text{IrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ выделяется при нейтрализации растворов комплексных хлоридов иридия в присутствии окислителей (Cl_2 , NaBrO_3 и др.), так как обычно гидролиз соединений иридия(IV) сопровождается его восстановлением до иридия(III). Ввиду быстрого старения осадка данные о растворимости этого соединения в воде неоднозначны и колеблются в пределах $0,1 \cdot 10^{-4}$ — $0,2 \cdot 10^{-3}$ мл/л воды [176].

Оксид Ir_2O_3 — неустойчивое соединение. Его получают при спекании $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$ с содой. Гидрат окиси $\text{Ir}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ желто-зеленого цвета, может быть получен путем нейтрализации растворов комплексных хлоридов иридия(III) щелочью в атмосфере инертного газа [1170]. Соединение легко окисляется на воздухе с образованием оксидов иридия(IV) синего или сине-зеленого цвета.

Палладий. При нагревании металлического палладия на воздухе в токе кислорода при 800—840° С [1147], а также при сплавлении порошка палладия с KOH и KNO_3 образуется моноокись палладия PdO черно-зеленого цвета — единственный устойчивый оксид палладия [1451]. При температуре $> 820^\circ \text{C}$ начинается его разложение, и образуется смесь Pd и PdO в различных соотношениях (сине-зеленого цвета). При температуре $> 870^\circ \text{C}$ оксид палладия полностью диссоциирует [1617, 1642, 1670], однако при более высоких температурах наблюдается увеличение веса палладия в токе кислорода за счет образования твердого раствора кислорода в палладии. С увеличением температуры растворимость кислорода в палладии увеличивается. При температуре $> 1300^\circ \text{C}$ происходит выделение кислорода [1359]. Тенденции к образованию летучих оксидов у палладия не наблюдается.

Гидрат окиси палладия $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ образуется при гидролизе различных комплексных соединений палладия, при сплавлении металлического палладия с перекисью натрия. Было замечено, что в зависимости от способов получения и количества воды в соединении оно обладает разной окраской (от желто-коричневой до красно-коричневой) и разными свойствами, различной растворимостью в воде, в кислотах, щелочах. Свежеосажденная при комнатной температуре гидратированная окись палладия растворима в кислотах, избытке щелочи. Гидрат окиси, осажденный из растворов комплексных хлоридов и нитратов, при нагревании медленно растворяется в кислотах, но нерастворим даже в кипящей щелочи.

Различные свойства гидрата окиси палладия, полученного разными методами, вызвали интерес к изучению его строения [1147]. Исследование препарата, полученного после сплавления металлического палладия с перекисью натрия, показало, что в этом случае образуется моногидрат палладия, который можно рассматривать как гидроокись $\text{Pd}(\text{OH})_2$. Она растворима в кислотах и не стареет даже после высушивания. Вещество, выделенное при гидролизе нитратов состава $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,48—0,63$, нерастворимо в кислотах, обладает таким же типом решетки, как и PdO , но отличается размерами элементарной ячейки и представляет собой твердый раствор H_2O в PdO .

Из термодинамических данных, полученных при изучении последовательных констант равновесия реакции $\text{Pd}_{\text{aq}}^{2+} + \text{OH}_{\text{aq}}^{-}$, рассчитано произведение растворимости $\text{Pd}(\text{OH})_2$, равное $2 \cdot 10^{-29}$ [1257].

Двуокись палладия черно-коричневого цвета может быть получена лишь в форме гидрата $\text{PdO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Она образуется при гидролизе хлоридов палладия(IV), а также при электролизе раствора нитрата палладия в 2*N* HNO_3 [176]. При высушивании разлагается с выделением кислорода, в воде при нагревании разлагается с выделением кислорода и образованием $\text{PdO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Сильный окислитель, окисляет соляную кислоту.

Платина. Потеря в весе платины, наблюдаемая в случае прокаливания металлической платины на воздухе или в токе кислорода при $1000—1400^\circ \text{C}$, обусловлена образованием летучей в этих условиях двуокиси платины PtO_2 [722, 1581, 1709, 1712]. При низких температурах PtO_2 неустойчива и легко разлагается уже при $380—400^\circ \text{C}$ [921].

Двуокись платины образуется при окислении металла кислородом под давлением, однако обычно при этом получают смесь окислов [1122]. Гидрат окиси $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ образуется при действии избытка щелочи на растворы комплексных хлоридов платины(IV) и последующей нейтрализации раствора уксусной или серной кислотами. Кислотные свойства $\text{PtO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ подтверждаются существованием солей серебра, калия и таллия [176]. Свежеосажденная гидратированная двуокись платины легко растворима в кислотах. По мере дегидратации ее растворимость уменьшается, что сопровождается изменением цвета от белого через желтый и бурый в черный [1151]. Полная дегидратация наступает одновременно с разложением соединения на платину и кислород. Кристаллическая структура $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ была подтверждена рентгеноструктурными исследованиями [1582].

Путем анодного окисления PtO_2 в растворе КОН было получено соединение в виде блестящей желто-зеленой пленки на аноде состава $3\text{PtO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$. Нейтрализацией уксусной кислотой из него была получена красно-коричневая гидратированная окись $\text{PtO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, неустойчивая при комнатной температуре, обладающая сильными окислительными свойствами [1565]. В процессе окисления плати-

новой черни при 430°C и давлении кислорода $8,25\text{ кг/см}^2$ образуется моноокись платины PtO [1151, 1486]. Однако на основании более поздних исследований ставят под сомнение устойчивость этого окисла в безводной форме и приходят к выводу, что единственной устойчивой фазой в системе $\text{Pt}-\text{O}_2$ должен быть окисел Pt_3O_4 [29, 938].

Гидрат моноокиси платины образуется при нейтрализации щелочью растворов комплексных хлоридов платины(II) в атмосфере инертного газа, так как влажная гидратированная окись легко окисляется. В токе двуокиси углерода при $120-150^{\circ}\text{C}$ она имеет состав $\text{PtO}\cdot\text{H}_2\text{O}$, при более сильном нагревании частично разлагается на двуокись платины и металл [512, стр. 369]. Соединение растворимо в соляной, концентрированной серной и азотной кислотах, нерастворимо в щелочах. При взаимодействии с соляной кислотой при нагревании параллельно с реакцией $\text{PtO}\cdot\text{H}_2\text{O} + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}_2[\text{PtCl}_4] + 2\text{H}_2\text{O}$ происходит распад $2\text{PtO}\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{PtO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Pt}$. По этой причине продуктами реакции $\text{PtO}\cdot\text{H}_2\text{O}$ с соляной кислотой является также H_2PtCl_6 и металлическая платина [1565].

Во многих работах, выполненных до 1910 г., было обнаружено существование гидрата окиси платины(III) — $\text{Pt}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [1151], образующейся при действии щелочи на соединения формально трехвалентной платины, например $\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ [178]. Гидрат окиси платины(III), выделяющийся из раствора в виде светлорыжевого осадка, при нагревании теряет воду и становится черным, легко растворим в соляной кислоте с образованием эквивалентных количеств $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$.

В настоящее время известно, что сульфаты платины(III), служившие исходными соединениями для получения $\text{Pt}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, являются многоядерными соединениями платины(II, IV), в которых оба валентных состояния платины представлены в эквивалентных количествах. По-видимому, продукты гидролиза подобных соединений представляют собой мостиковые многоядерные соединения типа $\dots\text{Pt}^{\text{II}}-\text{O}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{O}-\text{Pt}^{\text{II}}\dots$ или $\dots\text{Pt}^{\text{II}}-\text{OH}-\text{Pt}^{\text{IV}}-\text{OH}\dots$ [178].

Перхлораты

Перхлораты сравнительно мало изучены, однако они начали широко применяться в аналитической химии платиновых металлов. Особую роль перхлораты играют при изучении комплексобразования элементов платиновой группы в водных растворах, поскольку малая склонность ClO_4^- к координации позволяет предположить существование в разбавленных водных растворах перхлоратов гидратированных ионов металлов. Перхлораты используются в различных разделах аналитической химии платиновых металлов — спектрофотометрии, при ионообменном разделении, в методах, основанных на окислительно-восстановительных реакциях и т. д.

В кристаллическом состоянии выделены лишь перхлораты родия состава $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$, охарактеризованные с помощью рентгеноструктурного анализа [751], и перхлорат палладия состава $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$, полученный растворением металлического палладия в концентрированной азотной кислоте с последующим нагреванием с хлорной кислотой [1388]. Сведения о перхлоратах осмия, иридия и платины весьма ограничены. Известно, что в растворах концентрированной HClO_4 присутствуют катионы типа $[\text{Ir}_n^{\text{IV}}(\text{H}_2\text{O})_{6n-m}\text{OH}_m]^{4n-m}$ [471] и что при выпаривании $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с хлорной кислотой образуется желтое, быстро темнеющее вещество, вероятно, $\text{PtO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

Равновесия в растворах перхлоратов

Рутений. В литературе имеются данные о свойствах перхлоратных растворов рутения(IV) и рутения(III). В перхлоратных растворах рутений(IV) при концентрации металла 10^{-3} — 10^{-5} М и хлорной кислоты 1,0—4,0 М и соответствующем выборе метода приготовления раствора [622, 1525, 1889, 1915, 1938], по мнению [136, 1163], доминирует форма рутения $[\text{RuO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а по мнению [421, 1890], мономерные гидроксоаквакомплексы $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$, а также $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ или $[\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ [622]. В перхлоратных растворах рутения(IV) в указанных пределах концентрации с помощью химических методов [622, 984, 1163], а также полярографически [346, 1525, 1938] идентифицирована степень окисления рутения, равная 4; методом ионного обмена установлена степень полимеризации, равная 1, и заряд, равный 2 [136, 622, 744, 1163, 1525]. Установлена минимальная тенденция рутения(IV) к образованию коллоидных полимерных форм [622, 880] в том же концентрационном интервале.

Спектры поглощения перхлоратных растворов рутения(IV) в растворах HClO_4 имеют плечо в УФ-области при 290—200 нм и широкую полосу поглощения при 480 нм. Положение полос поглощения с изменением степени полимеризации практически не изменяется, однако значения молярных коэффициентов светопоглощения увеличиваются с возрастанием доли полимерных форм рутения в растворе от $\epsilon_{480} = 600$ —735 для мономерного гидроксоаквакомплекса до $\epsilon_{480} = 800$ —1300 для полимерных форм рутения [622, 744, 1163], так что величина молярного коэффициента светопоглощения является определенным критерием доминирования мономерных или полимерных форм рутения(IV) в растворах.

С повышением концентрации рутения полимеризация становится заметнее [622, 744, 889, 1163]; в растворах 3,0—4,0 М HClO_4 при концентрации металла 10^{-2} М было обнаружено присутствие димера, содержание которого составляло 10—15% от общей концентрации металла [622]. Полимерные формы рутения(IV) деполимеризуются на ионообменной смоле [744], и после деполимеризации перхлоратные растворы рутения обладают спектральными свой-

ствами, аналогичными свойствам мономеров [622, 744]. Отмечено также образование в перхлоратных растворах гидролизованных мономеров [622], а также тетрамеров [1872, 1874].

Количественные термодинамические данные о равновесиях в перхлоратных растворах рутения(IV) отсутствуют, за исключением формального окислительного потенциала пары $\text{RuO}_4/\text{Ru(IV)}$, равного $1,40 \pm 0,05$ в (1 М HClO_4); $1,43 \pm 0,05$ в (6 М HClO_4) и $1,51 \pm 0,05$ в (9 М HClO_4) [1889], и величин произведений растворимостей, равных $(4,9 \pm 1,2) \cdot 10^{-28}$ для $[\text{Ru}(\text{OH})_2]^{2+}[\text{OH}]^{2-}$ [880] и 10^{-49} для $\text{Ru}(\text{OH})_4$ [885].

Гидроксоаквокомплексы рутения(IV) обладают сильно выраженной кинетической инертностью, что прежде всего проявляется в процессах анионирования [1890].

Перхлоратные растворы рутения(III) [1889] получены электролитическим восстановлением рутения(IV) в 1,0 М и 6,0 М HClO_4 в токе инертного газа и при низких температурах (0—10° С). Растворы рутения(III) в хлорной кислоте неустойчивы даже при пониженной температуре и в токе инертного газа: рутений(III) окисляется до рутения(IV). Авторы полагают, что рутений(III) в перхлоратных растворах существует в виде нескольких гидролизованных форм, между которыми устанавливается равновесие. При 0° С в 1,0 М HClO_4 равновесие достигается в течение 10—15 час. Электронный спектр такого раствора в состоянии равновесия характеризуется полосой поглощения при 300 нм и $\epsilon \approx 2500$.

В процессе электрохимического восстановления рутения(IV) образуются димеры и полимеры со степенью окисления Ru (+3,75), Ru (+3,5) [1874].

Родий. Данные ионного обмена по определению заряда и степени полимеризации форм родия в перхлоратных растворах [267, 957, 1929], изотопного разбавления [1589] и криоскопии [957] указывают на существование в растворах хлорной кислоты от 0,1 до 4,0 М и в интервале концентраций металла от $5,5 \cdot 10^{-4}$ до $5,5 \cdot 10^{-2}$ М при определенном методе приготовления перхлоратного раствора [267] [751, 831, 1761] мономерного гексааквокомплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

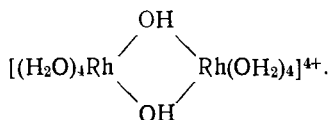
Электронные спектры гексааквокомплекса родия в растворах хлорной кислоты характеризуются двумя полосами поглощения при 300—312 нм ($\epsilon = 55$ —69) и 393—396 нм ($\epsilon = 47$ —67) [267, 956, 957, 1108, 1281, 1923], соответствующим области $d - d$ -переходов. Родий(III) в форме аквокомплекса является достаточно сильным окислителем, приближенное значение потенциала пары Rh(III)/Rh составляет $\pm 0,8$ в [1155].

При уменьшении концентрации водородных ионов, увеличении общей концентрации металла, а также с течением времени в растворе образуются гидроксоакво- и оксоаквокомплексы родия. Спектрофотометрически показано [956, 1108, 1589, 1807], что при рН 1,5—2,5 при 25° С образуется $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$. В табл. 33 приведены экспериментально определенные значения констант диссоциации $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$. Считают, что с увеличением рН, кроме мономер-

Константа кислотной диссоциации $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

рК	Условия определения		Метод определения	Литература
	μ , М	температура, °С		
2,92	1,0	20—25	Спектрофотометрия	[956]
3,43	Переменная	20—25	Потенциометрия	[1108]
3,20		20—25		[1589]
3,40	"	25	"	[1807]
3,20	"	45	"	[1807]
3,08	"	60	"	[1807]

ного гидроксокомплекса $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, возможно образование димерных и тримерных продуктов [956, 1108], например:



В более жестких условиях возможен также процесс оксоляции и образование более сложных по составу полимерных форм [11].

Количественные характеристики процессов образования полимерных гидроксокомплексов родия(III) в литературе почти отсутствуют [1179]. В кинетическом отношении аквакомплексы являются чрезвычайно инертными к процессам замещения. Методом изотопного обмена показано, что водный обмен в перхлоратных растворах родия(III) осуществляется по диссоциативному механизму S_N1 [1589]. Лимитирующими стадиями является диссоциация гексаакво- и гидроксопентааквокомплексов родия(III). При $64,4^\circ\text{C}$ и $\mu = 12$ время полуреакции водного обмена составляет 33 часа, значения констант скоростей диссоциации гексаакво- и пентааквогидроксокомплексов соответственно равны $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ и $2 \cdot 10^{-1} \text{ мин}^{-1}$, энергия активации процесса водного обмена в $2,12 \text{ М HClO}_4$ и при $\mu = 12$ равна 33 ккал/моль [1589].

Подтверждением значительной кинетической инертности гексааквокомплекса родия(III) в реакциях лигандного замещения являются результаты изучения кинетики реакции $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ с хлорид-ионом [958, 1807].

С помощью ионного обмена и спектрофотометрии установлено образование в растворах хлорной кислоты иона родия(III) состава $[\text{Rh}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{4+}$ [1083]. При рН 8—13 и температуре $+1^\circ\text{C}$ родий(III) в перхлоратных растворах окисляется озоном до степени окисления пять, однако состояние родия в таких растворах не изучено [831].

Палладий. Перхлорат палладия в виде чрезвычайно гигроскопичного кристаллического тетрагидрата $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4](\text{ClO}_4)_2$ получен растворением металлического палладия в концентрированной азотной кислоте с последующим нагреванием с 72%-ной хлорной кислотой [1388]. Состав этой соли подтвержден данными химического анализа; рентгеноструктурные исследования в литературе отсутствуют.

В перхлоратных растворах в зависимости от концентрации водородных ионов, металла и способа приготовления раствора [80, 833, 1023, 1257, 1388, 1641, 1801] палладий может существовать в виде мономерного аквакомплекса $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$; гидроксоаквакомплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_{4-n}(\text{OH})_n]^{2-n}$ и полимерных гидроксо- и оксоформ [11, 1388, 1641].

Спектрофотометрически показано, что при концентрации хлорной кислоты 0,5 М и концентрации металла $1 \cdot 10^{-4}$ — $76 \cdot 10^{-8}$ М доминирующей формой в растворе является аквакомплекс $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ [80, 662, 1257]. Спектры поглощения аквакомплекса палладия в интервале концентраций металла $(1,0$ — $76) \cdot 10^{-8}$ М и в $1,0$ — $5,8$ М HClO_4 характеризуются широкой полосой поглощения при 380—390 нм с $\epsilon = 84$, отвечающей области $d-d$ -переходов [80, 662, 1257, 1641] и полосой переноса заряда в УФ-области при $\lambda \approx 170$ нм [1641].

В водных растворах палладий в форме аквакомплекса является достаточно сильным окислителем: в присутствии иодид-иона [1258], окиси углерода [140] происходит в конечном счете восстановление его до металла. Значение стандартного и реальных потенциалов пары $\text{Pd}(\text{II})/\text{Pd}$, определенные в растворах с различной ионной силой, по данным [352, 1257, 1821], лежат в пределах от 0,91 до 0,99 в.

В области рН 0,5—2,3 и концентрации металла $(1,0$ — $6,0) \cdot 10^{-3}$ М методами потенциометрии и спектрофотометрии [1257] обнаружено ступенчатое образование комплексов $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_3\text{OH}]^+$ и $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2]$, рассчитаны соответствующие константы равновесий [398, 1257] (табл. 34).

Предположение о существовании в указанных концентрационных условиях полиядерных комплексов $[\text{Pd}_2\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ и $[\text{Pd}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ не подтверждено количественно [1257]. При дальнейшем увеличении рН выпадает гидроокись палладия и образуются комплексы $[\text{Pd}(\text{OH})_3\text{H}_2\text{O}]^-$ и $[\text{Pd}(\text{OH})_4]^{2-}$, появлением которых объясняется растворение гидроокиси палладия в щелочах.

Образование в растворах полимерных гидроксо- и оксокомплексов палладия происходит, по-видимому, в результате полимеризации и поликонденсации гидроксоформ при повышении общей концентрации металла, рН раствора и времени протекания гидролитических процессов, количественные характеристики указанных процессов в литературе отсутствуют.

В кинетическом отношении аквакомплекс палладия $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

Константы равновесия процессов образования моноядерных гидроксоаквокомплексов палладия

Равновесие	Условия определения	Константы равновесия	Литература
$\text{Pd}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{PdOH}^+$	$\mu=0,0$ (25°C)	$\lg\beta_1=13,0 \pm 0,4$	[1257]
	$\mu=0,1$ (17–18°C)	$\lg\beta_1=12,4 \pm 0,6$ $\lg\beta_1=12,3$	[398]
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{OH})_2$	$\mu=0,0$ (25°C)	$\lg\beta_2=25,8 \pm 0,4$ $\lg\beta_2=26,5 \pm 0,7$	[1257]
$\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{тв.}) \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{OH})_2(\text{в})$	$\mu=0,1$ (17–18°C)	$\lg\beta_2=24,4$	[398]
$\text{Pd}(\text{OH})_2(\text{тв.}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\mu=0,0$	$\lg K_s = -(2,6 \pm 0,09)$	[1257]
$\text{PdO}(\text{тв.}) + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	$\mu=0,0$	$\lg K_s = -2,35$ $\lg K_s \pm -3,02$	[1766]

и моноядерные гидроксоаквокомплексы $[\text{Pd}(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_{4-n}]^{2-n}$ достаточно лабильны [11, 80].

Сведения о состоянии палладия (IV) в перхлоратных растворах отсутствуют.

Сульфаты

При определении платиновых металлов в растворах сложного состава обычно не удается избежать образования сульфатов. Между тем присутствие серной кислоты или сульфатных ионных форм в растворе вызывают значительное осложнение в анализе, так как большинство аналитических методов разделения и определения платиновых металлов разработаны для хлоридных систем и неприменимы для сернокислых растворов. Это объясняется присутствием в сернокислых растворах платиновых металлов многообразных ионных форм, лабильных гидратированных ионов, весьма устойчивых полимерных аквагидроксоформ и комплексных многоядерных аквагидроксосульфатов.

Особые осложнения в химию сульфатов и в изучение равновесий в этих системах вводят окислительно-восстановительные реакции, протекающие в таких растворах, и склонность платиновых металлов к образованию мостиковых соединений, содержащих металл одновременно в двух степенях окисления. Такие соединения были обнаружены в растворах иридия, родия, рутения и платины и были выделены и изучены в твердых фазах. Для родия и иридия получены комплексные сульфаты, содержащие максимально 3 координированные сульфатогруппы. В известных комплексных сульфатах платины (II, IV)

отношение $Pt : SO_4$ не превышает 1 : 2, у сульфатов палладия $Pd : SO_4 = 1 : 1$, у сульфатов рутения $Ru : SO_4 = 2 : 3$. Сведения о сульфатах осмия отсутствуют.

Число работ, посвященных изучению комплексобразования и состояния платиновых металлов в серноокислых растворах, ограничено.

Рутений. В твердую фазу выделены соединения, в которых предполагают степени окисления $Ru(VI)$, состава $RuO_2S_2O_7$ [1222], легко разлагающееся во влажном воздухе с образованием $RuOSO_4$, и многоядерные сульфаты рутения с формальной степенью окисления (+3,5). Последние образуются при выпаривании различных соединений рутения(IV) с серной кислотой при высоких температурах [187]. Было установлено, что в растворе серной кислоты при 170—190° С присутствует комплексный анион состава $[Ru_3(SO_4)_5(OH)_2(O_2)_2]^{3-}$, который был выделен в твердую фазу в виде соли калия и изучен при помощи различных физико-химических методов [187]. Формальная степень окисления рутения в этом соединении оказалась равной (+3,5); установлено также, что в состав соединения входит перекисная O_2^{2-} - или супероксидная O_2^- -группа, играющая, по-видимому, роль мостиковой группы. При повышении температуры раствора до 250—300° С зеленый сульфат переходит в бурый, который также был выделен в твердую фазу. Состав и свойства этого соединения не отличаются от состава и свойств зеленого сульфата рутения(III, IV) с формальной степенью окисления +3,5, однако перекисная группа в соединении не была обнаружена.

Спектры поглощения зеленого сульфата $Ru(VI)$ и $Ru(III, IV)$ обладают характерной полосой с максимумом при 630—640 нм; бурые сульфаты характеризуются полосой поглощения с максимумом при 485—500 нм.

Большинство исследований касаются определения степени окисления рутения, изучения равновесий и ионных форм в водных серноокислых растворах, обычно получаемых после поглощения RuO_4 в раствор серной кислоты, содержащей восстановителя [H_2O_2 , SO_2 , $NaNO_2$, $Fe(II)$]. Установлено, что на первых стадиях реакции образуется уже упомянутый зеленый сульфат рутения(VI) [1437]. Помимо этого соединения, в таких серноокислых растворах рутений может присутствовать в виде $Ru(IV)$, $Ru(III)$, $Ru(III, IV)$ (+3,5) [889], или в других промежуточных степенях окисления, а также в виде рутения(II). Ионные формы в промежуточных стадиях окисления охарактеризовать трудно, так как, подобно ионным формам рутения, с формальной степенью окисления $Ru(III, IV)$ (+3,5) [которые нужно рассматривать как дву- или полиядерные комплексные соединения с мостиками, содержащими металл в двух степенях окисления $Ru(III) : Ru(IV) = 1 : 1$] в растворе могут присутствовать многоядерные соединения с разным соотношением атомов металла в нижней и высшей степенях окисления. По-видимому, этим объясняются нецелочисленные значения формальной валентности металла в таких сульфатах.

Электронные спектры поглощения сульфатных ионных форм рутения в различных степенях окисления (в 1 М H₂SO₄), полученные при различных окислительно-восстановительных реакциях с участием RuO₄, приведены в работе [889].

В водных растворах в широком интервале концентраций [H⁺] (2,7—6,0 г-ион/л) Ru (IV) находится в форме рутенила RuO²⁺ [745, 1890] и полимеризованных аквогидрокомплексов. При сорбции на катионите, так же как и в растворах HClO₄, наблюдается деполимеризация последних с образованием мономерной формы RuO²⁺ [744].

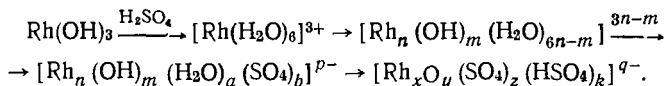
Методом катионного обмена изучено комплексообразование RuO²⁺ с SO₄²⁻ в интервале концентраций [HSO₄]⁻ 7,7·10⁻³ — 1 М. Определена константа устойчивости RuOSO₄ в широких пределах ионной силы и при различных температурах [137]. Термодинамическая константа устойчивости сульфатного комплекса в расчете на бесконечное разбавление lgβ₁⁰ = 2,16—2,24. Эти данные получены с учетом константы диссоциации HSO₄⁻, равной 7,5·10⁻² [136].

В присутствии сильных восстановителей или избытка H₂O₂ четырехокись рутения восстанавливается до соединений рутения (III) [1915]. Полярнографическим методом определены 1- и 2-я константы устойчивости сульфатных комплексов Ru (III) при разных концентрациях SO₄²⁻ в предположении, что Ru (III) образует комплексы с двумя координированными сульфатогруппами [345]. При μ = 2, [H⁺] = 0,1 г-ион/л, t° = 25° С значение β₁ = (1,10 ± ± 0,23)·10²; β₂ = (3,7 ± 1,5)·10³. Эти величины близки к константам устойчивости сульфатных комплексов других переходных металлов в степени окисления (III).

Методом катионного обмена определены константы устойчивости сульфатного комплекса рутения(II) при различных ионных силах и температурах [136, 137]. Термодинамическая константа устойчивости RuSO₄ при бесконечном разбавлении и 25° С равна (5,3 ± ± 0,3)·10². Рассчитаны ΔZ и ΔS. Отмечено, что ΔH = 0.

Осмий. Сведения о сульфатах осмия отсутствуют.

Родий. При растворении гидрата окиси родия в серной кислоте и выпаривании серноокислых растворов, содержащих гидратированные формы родия, до паров SO₃ происходит постепенное изменение его ионных форм. По мере повышения температуры и дегидратации раствора родий взаимодействует с SO₄²⁻ по следующей схеме [180]:



В настоящее время известны и выделены в твердую фазу соединения, образующиеся почти на всех стадиях реакции, протекающей в соответствии с этой схемой. Соединения родия типа квасцов, в которых родий находится в виде гидратированного акваиона [609] M₂SO₄·Rh₂(SO₄)₃·24H₂O, где M = K⁺, Rb⁺, Cs⁺, желтый сульфат,

содержит преимущественно аквагидроксокацион родия $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ [1760], зеленый дисульфат родия содержит анион $[\text{Rh}(\text{OH})\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ [181].

К соединениям анионного типа относится красный сульфат родия $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [1760] и комплексный трисульфат родия, выделенный в виде соли цезия, состава $\text{Cs}_2\text{H}_4[\text{Rh}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4(\text{HSO}_4)_2]$ [180]. Изучены ИК-спектры всех перечисленных дву- и многоядерных сульфатов [248].

С помощью методов хроматографии на бумаге и электрофореза было обнаружено присутствие в растворе желтого сульфата родия нескольких катионных форм. „Быструю“ полосу относят к движению иона $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [1760]. „Медленные“ полосы обусловлены либо полимерными аквагидроксоионами, либо комплексообразованием с SO_4^{2-} или HSO_4^- . В растворе красного сульфата была найдена смесь различных ионных форм как катионных, так и анионных. Лишь после нагревания сульфата родия до 250°C раствор давал на электрофореграмме одну анионную полосу.

Характер электронных спектров поглощения всех сульфатов родия, за исключением зеленого дисульфата, одинаков; они имеют одну полосу поглощения в видимой области с максимумом при $412\text{--}415 \text{ нм}$. Зеленый дисульфат родия характеризуется также полосой поглощения при 630 нм , которая исчезает при хранении водных растворов.

Полярограмма раствора зеленого сульфата имеет две волны восстановления при $-0,1$ и $-0,45 \text{ в}$, указывающие, вероятно, на присутствие родия в этом соединении в двух степенях окисления $[\text{Rh}(\text{III}, \text{IV})]$ [181].

В случае взаимодействия комплексных хлоридов родия с серной кислотой и ее солями при нагревании выделяются в твердую фазу нерастворимые гидроксохлориды родия, состав и свойства которых меняются по мере повышения температуры. Образование растворимых соединений типа трисульфатов из этих гидроксохлоридов родия протекает лишь при температуре кипения серной кислоты. При сплавлении $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$ и KHSO_4 образуется несколько соединений. Одно из них было выделено в твердую фазу и имеет состав $\text{K}[\text{Rh}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$.

Спектр поглощения соединения в водных серноокислых растворах характеризуется полосой с $\lambda_{\text{max}} = 350$ и $380\text{--}390 \text{ нм}$ и отличается от спектров всех других известных сульфатов родия(III). Устойчивость к гидролизу этого соединения выше, чем у других сульфатов [633].

Окрашенные в синий цвет серноокислые растворы родия, образующиеся при его окислении сильными окислителями или при электролитическом окислении [7], используются в аналитической химии для спектрофотометрического [7] и объемного определения родия [572]. Данные потенциометрического титрования таких растворов восстановителями указывали на степень окисления родия, равную

5 [572] или 4,5—5,8 [831]. При титровании восстановителями синих растворов, полученных при электролитическом окислении, установлена степень окисления родия, лежащая в пределах значений 4,5—5,8 [1178]. Синие сульфаты родия были выделены в твердую фазу [182]. Изучение их состава и свойств показало, что они могут быть отнесены в равной мере как к соединениям Rh (IV), так и Rh (VI) (конфигурация d^5 или d^9), но не Rh (V). Однако химическое поведение синего сульфата родия позволяет с большей вероятностью считать его соединением Rh (IV).

Иридий. Известны сульфаты Ir(III), легко окисляющиеся на воздухе, сульфаты Ir(IV), образующиеся в присутствии окислителей, и многоядерные сульфаты иридия(III, IV) с разным соотношением атомов иридия, находящихся в различной степени окисления (III и IV). Последние — наиболее устойчивы. При анодном окислении иридия в сернокислых растворах было обнаружено также образование соединения высшей степени окисления иридия(VI), состав которого не установлен [1039]. При сплавлении комплексных хлоридов иридия с кислым гидросульфатом калия, а также при выпаривании соединений иридия с серной кислотой в присутствии солей щелочных металлов образуется соединение, обладающее трехядерным строением и содержащее иридий в степени окисления Ir(III) и Ir(IV) в соотношении 2 : 1. Предполагают, что в растворах присутствует ион $[\text{Ir}_3(\text{SO}_4)_9\text{O}]^{10-}$, строение которого аналогично строению $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ [1282, 1288]. Предполагают также возможность образования соединения $\text{K}_3\text{H}[\text{Ir}_3(\text{SO}_4)_9(\text{OH}_2)]$ или $\text{K}_9[\text{Ir}_3(\text{SO}_4)_9 \cdot \text{OH}(\text{H}_2\text{O})]$ [186].

При взаимодействии концентрированной серной кислоты с H_2IrCl_6 в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ образуются зеленые дисульфаты иридия(III, IV), содержащие ион $[\text{N}\{\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2\}_3]^{8-}$ [1002, 1004], в которых отношение Ir(III) : Ir(IV) составляет 1 : 2. Строение соединений этого типа подобно строению трисульфата и отличается тем, что вместо кислорода атом азота в одной плоскости окружен тремя атомами иридия, связанными друг с другом мостиками SO_4^{2-} .

Спектры поглощения растворов зеленой соли калия и аммония отличаются: зеленая соль аммония характеризуется полосами поглощения $\lambda_{\text{max}} = 276 \text{ нм}$ ($\epsilon = 1220$) и $\lambda_{\text{max}} = 439 \text{ нм}$ ($\epsilon = 1260$); соль калия $\lambda_{\text{max}} = 710 \text{ нм}$ ($\epsilon = 770$) и $\lambda_{\text{max}} = 360 \text{ нм}$ ($\epsilon = 1250$). Наибольшее значение для анализа имеют зеленые трисульфаты иридия(III, IV), не содержащие в своем составе азота.

Окислительно-восстановительные реакции в сернокислых растворах иридия привлекали особое внимание химиков-аналитиков в связи с образованием в присутствии окислителей растворов, окрашенных в малиново-красный, синий или сине-фиолетовый цвета [761].

Изучение соединений, выделенных из таких растворов в твердую фазу, показало, что синяя окраска присуща комплексным сульфатам иридия (IV), состав которых близок составу трисульфата иридия (III, IV) [186]. В малиново-красных растворах присутст-

вуют полимеризованные аквогидроксокомплексы иридия(IV) типа $[\text{Ir}_4(\text{OH})_4 \cdot (\text{H}_2\text{O})_8] (\text{SO}_4)_3$ [472].

Данные потенциометрического титрования последних восстановителями показывают, что иридий в таких соединениях находится в степени окисления (+4,5) [1447]. Вероятно, это объясняется тем, что с восстановителем взаимодействуют побочные и промежуточные продукты каталитической реакции [184], сопровождающей окисление $\text{Ir}(\text{III}) \rightarrow \text{Ir}(\text{IV})$ в процессе образования подобных аквогидроксоформ иридия(IV).

Желтый кристаллический сульфат иридия(III) состава $\text{Ir}_2(\text{SO}_4)_x \cdot \text{H}_2\text{O}$ был получен путем растворения гидрата окиси иридия(III) серной кислотой без доступа воздуха и кристаллизации при последующем выпаривании раствора. С сульфатами щелочных металлов соединение образует двойные сульфаты типа квасцов [1565].

Палладий. Сульфаты палладия образуются при растворении металлосоединения палладия в смеси азотной и серной кислот. Из такого раствора выделены сульфаты состава $\text{PdSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [1500]. В случае удаления избытка серной кислоты выпариванием при 250°C образуется безводный PdSO_4 . Растворимость высушенного в эксикаторе сульфата палладия в водном 1 M растворе Na_2SO_4 составляет 0,442 г/100 мл [1500].

В водных серноокислых растворах при pH 1—2 сульфаты палладия гидролизуются с образованием нерастворимых продуктов гидролиза типа $\text{PdSO}_4 \cdot 7\text{PdO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [339, 469] или гидрата окиси палладия(II).

На основании изучения ИК-спектров сульфатов состава $\text{PdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и PdSO_4 высказано предположение, что первое соединение содержит бидентатные сульфатогруппы, а второе — мостиковые сульфатогруппы [1074]. Оба соединения, вероятно, имеют многоядерное строение.

Платина. Почти все изученные комплексные сульфаты платины, выделенные в твердую фазу, относятся к классу ди- или многоядерных акво- и аквогидроксосульфатов платины(IV) или платины(II, IV), содержащих Pt(II) и Pt(IV), в которых металл имеет формальную степень окисления(III). Известны сульфаты, содержащие две или одну координированные сульфатогруппы. К ним относятся $\text{H}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2]$ и $\text{H}_2[\text{Pt}^{\text{IV}}\text{SO}_4(\text{OH})_4]$ [1151]. При нагревании последнее соединение теряет воду и превращается в растворимый в воде бурый сульфат, которому приписывают состав $\text{H}_2[\text{PtO}_2\text{SO}_4]$ [178].

В случае растворения металлической платины в концентрированной серной кислоте при нагревании или при действии переменного тока образуется желтый дисульфат состава $\text{H}_2[\text{Pt}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 9\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}]$, в котором платина формально трехвалентна. При длительном кипячении с концентрированной серной кислотой это соединение переходит в бурый сульфат состава $\text{Pt}(\text{OH})_2\text{HSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [1151].

Желтый дисульфат платины(II, IV) с соотношением $Pt : SO_4^{2-} = 1 : 2,2$ и моносульфат платины (II, IV) образуется также при взаимодействии $H_2[PtCl_6]$ и ее солей с концентрированной серной кислотой [178].

Электронный спектр поглощения бурых сульфатов характеризуется плечом при 430—430 нм и полосой $\lambda_{max} = 560$ нм. Спектр поглощения соединения сохраняется и в органических растворителях — ацетоне, ледяной уксусной кислоте. Для спектра желтых сульфатов характерны полосы при $\lambda_{max} = 405$ и 380 нм, сохраняющиеся в водных растворах и в концентрированной серной кислоте. Платина в ди- и моносульфатах находится в анионной форме, в состав которой входят координированные сульфатогруппы.

В водных растворах сульфаты платины легко гидролизуются. Образующиеся продукты гидролиза в значительном интервале рН находятся в коллоидном состоянии. Присутствие в растворах сульфатов щелочных металлов вызывает быструю их коагуляцию и выделение в твердую фазу.

При помощи методов тонкослойной хроматографии и спектрофотометрии показано, что в растворах бурого и желтого сульфатов платины в 36 N H_2SO_4 наблюдаются процессы ассоциации ионных форм. По мере разбавления растворов водой ассоциаты разрушаются и во времени протекают процессы гидролиза и гидролитической полимеризации [141].

Нитраты

Нитраты платиновых металлов мало изучены. Известно, что нитратогруппы непрочно связываются с металлом и легко замещаются другими лигандами. Образование сравнительно устойчивых соединений с координированной нитратогруппой характерно только для нитрозорутения(III). Наличие π -связей между атомами рутения(III) и NO-группой ведет к увеличению заряда последней, благодаря чему становится возможным образование ряда устойчивых комплексных нитратов(III) [65, стр. 157]. Эти соединения наиболее подробно изучены, поскольку рутений является одним из основных и наиболее долгоживущих осколков, образующихся при делении ядер урана. В азотнокислых растворах, получаемых при переработке ядерного горючего, он присутствует в форме этих комплексов [1101].

Получение нитратов растворением металлов в азотной кислоте возможно лишь для палладия. Нитраты могут быть получены растворением гидратов окислов в азотной кислоте, либо другими косвенными методами.

Все нитраты платиновых металлов неустойчивы в водных растворах и легко гидролизуются.

Рутений. В азотнокислых растворах рутений существует либо в форме нитрозонитратов рутения(III) типа $[RuNO(NO_3)_n(H_2O)_{5-n}]^{3-n}$ или $[RuNO(NO_3)_{5-n-m}OH_m(H_2O)_n]^{2-}$, либо в форме полимерных акво-гидроксокаатионов рутения(IV) типа $[Ru(OH)_x(H_2O)_{6-x}](NO_3)_{4-x}$.

Растворы, содержащие эти формы Ru(III) и Ru(IV), образуются при растворении гидрата окиси рутения(III) в азотной кислоте или при восстановлении RuO₄ в азотнокислом растворе перекисью водорода.

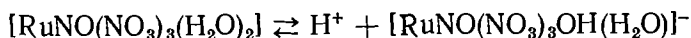
Основным соединением Ru(III), образующимся в азотнокислом растворе при восстановлении RuO₄ перекисью водорода, является нитрозотринитрат рутения(III) [RuNO(NO₃)₃(H₂O)₂], полученный также в твердой фазе [1435]. Это — темно-красное соединение, термически неустойчивое и гигроскопичное.

Наряду с нитрозотринитратом в азотнокислом растворе восстановленной RuO₄ присутствует 5—20% других нитрозонитратных комплексов рутения(III) (анионов и катионов) [1097, 1669, 1706]. Методами ионного обмена и экстракции было показано существование в таких азотнокислых растворах моно-, три- и тетранитратокомплексов нитрозилрутения(III) [1707].

Методом электрофореза на бумаге удалось разделить нитрозилнитратные комплексы рутения(III) типа [RuNO(NO₃)_x(H₂O)_{5-x}], где $x < 4$, присутствующие в азотнокислом растворе при определенной концентрации азотной кислоты [1488].

Показана возможность разделения в 4—8 *N* HNO₃ при помощи метода бумажной хроматографии ди- (*цис*- и *транс*-изомеры) и мононитратных комплексов. Разделить таким путем тетра- и тринитратокомплексы не удастся. При высоких концентрациях HNO₃ (14 *N*) образуется одна анионная форма. В более разбавленных растворах азотной кислоты присутствует ряд катионных форм, состав которых меняется во времени.

В разбавленных водных растворах константа кислотной диссоциации по схеме



оценивается $\approx 10^{-8}$. Дальнейший гидролиз сопровождается изменением розовой окраски раствора в оранжевую, что связано с заменой NO₃⁻ на OH⁻ с образованием ионов типа [RuNO(NO₃)_{3-x}OH_x·(H₂O)₂]^{x-}.

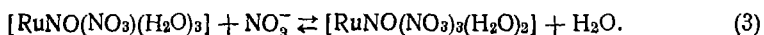
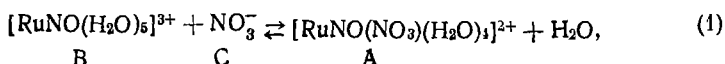
Таблица 35

Относительное содержание различных ионных форм (в молях) в растворах нитрозотринитрата рутения(III) в зависимости от концентрации HNO₃

[HNO ₃] _M	[RuNO(NO ₃) ₃ (H ₂ O) ₂]	[RuNO(NO ₃) ₂ (H ₂ O) ₃] ⁺	[RuNONO ₃ (OH) ₂ (H ₂ O) ₂]	[RuNO(OH) ₃ (H ₂ O) ₂]
0,36	0,0028	0,076	0,20	0,72
1,01	0,0250	0,190	0,31	0,48
8,15	0,5820	0,160	0,24	0,014
10,3	0,709	0,11	0,18	0

В табл. 35 показано относительное содержание в растворе различных ионных форм, образующихся при гидролизе нитрозонитрата в зависимости от концентрации азотной кислоты.

Приближенные значения констант равновесия приведенных ниже реакций (1) — (3) в $3N \text{ HNO}_3$ ($K = \frac{[A]}{[B][C]}$) равны соответственно: $K_1 \cong 0,5$; $K_2 \approx 3,0$; $K_3 \approx 0,12$.



Особое внимание уделялось изучению гидролиза нитрозонитратных комплексов рутения(III) в области значений pH 1, т. е. в условиях, используемых при сорбции этих комплексов на ионообменных смолах. Было установлено, что при $\text{pH} > 2$ нитратные комплексы рутения полностью гидролизуются [1098], при $\text{pH} 5-8$ осаждается гидроокись $\text{RuNO}(\text{OH})_3$, которая полностью растворяется при $\text{pH} > 8,6$ [412]. Отмечено существование также многоядерных комплексов с координированной NO_3^- -группой. Детально изучен гидролиз нитрозонитрата рутения в области $\text{pH} 1-11$ методом потенциометрического титрования щелочью [615].

В чисто катионных формах рутений существует лишь при $\text{pH} \leq 1$. С повышением pH в растворе появляются нейтральные и анионные формы. При 5—8 преимущественно найдены анионные формы. В области $\text{pH} 2-6$ — смесь катионных и анионных форм.

Помимо образования нитрозонитратов рутения(III) и продуктов их гидролиза в азотнокислом растворе могут присутствовать и ионы $\text{Ru}(\text{III})$ в условиях, вызывающих разрыв связи $\text{Ru} - \text{NO}$ (в присутствии гидразина и окисляющих реагентов или при ультрафиолетовом облучении и др.). Спектрофотометрически было установлено, что ионы $\text{Ru}(\text{III})$ в (1—6 M) HNO_3 могут присутствовать в двух формах: моно- и двуядерной [1104]. Последняя $[\dots\text{Ru} - (\text{OH})_2 - \text{Ru}\dots]^{3+}$ преобладает при низких значениях $[\text{H}^+]$ и имеет $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ ($\epsilon_{300 \text{ нм}} = 2500$). Возможно, что и в растворах HNO_3 протекают окислительно-восстановительные реакции, подобные реакциям, наблюдавшимся в растворах хлорной кислоты с образованием ионов со степенью окисления +3,5 [1889].

В случае растворения $\text{Ru}(\text{OH})_3$ в 0,6 M HNO_3 при концентрации рутения 10^{-3} M [1104] образуются нитрозоформа RuNO^{3+} и многоядерные аквагидроксо соединения $\text{Ru}(\text{IV})$. Реакция протекает по следующему уравнению:



Рутений в степени окисления (IV) присутствует в азотнокислых растворах в форме многоядерных аквагидроксокомплексов и не образует соединений с координированной NO_3^- -группой [731].

В 2—5 *N* азотнокислых растворах восстановленной четырехокиси рутения также присутствует ряд катионных форм Ru(IV) типа $[\text{Ru}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}](\text{NO}_3)_{4-x}$, где $x = 1-4$ [744].

В свежеприготовленном азотнокислом растворе отношение Ru(IV) : $\text{NO}_3^- = 2 : 3$, что указывает на преимущественное существование соединений рутения с 2—3 NO_3^- -группами во внешней сфере. При удалении азотной кислоты выпариванием это отношение снижается до 1 : 1. Процесс гидролиза и полимеризации ионов Ru(IV) в азотнокислом растворе протекает по схеме [731]: $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+} \rightleftharpoons [\text{M}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(4-n)+}$.

Нитраты рутения(IV) количественно сорбируются смолой Дау-экс-50 из раствора, содержащего полимерные формы. При этом они переходят в мономеры, что было доказано изучением спектров растворов и смолы при 480 нм: для мономеров $\epsilon_{480} \approx 800$, для полимеров $\epsilon \approx 800-1600$ [744].

Осмий. Вследствие легкой окисляемости осмия его нитраты не были получены. Кипячение раствора хлоридов или сульфатов осмия с азотной кислотой приводит к полному его улетучиванию в виде OsO_4 . На этой реакции основано отделение осмия от всех остальных платиновых металлов.

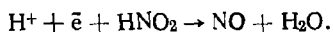
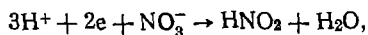
Родий. Нитрат родия состава $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был получен растворением гидрата окиси родия в азотной кислоте и выпариванием раствора на водяной бане досуха. Гигроскопичная аморфная соль темно-желтого цвета. При нагревании разлагается с образованием окиси Rh_2O_3 [1151]. Легко растворима в воде, нерастворима в спирте.

При анодном окислении родия в водном растворе образуется фиолетовый раствор соединения родия высшей степени окисления, вероятно, типа RhO_4^{2-} [1177, 1178].

В растворах гидратированной окиси родия в 1*N* HNO_3 можно обнаружить при помощи электрофореза на бумаге два рода катионов родия неизвестного состава. По предположению автора, равновесными формами родия в этих условиях являются $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6\text{NO}_3]^{2+}$ и небольшое количество других катионных форм, возможно, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ [1375].

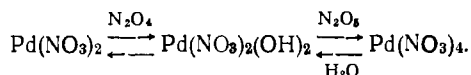
Иридий. Выпаривание раствора комплексного хлорида иридия (III) с небольшим избытком HNO_3 приводит к образованию темнокрасного раствора нитрата иридия неизвестного состава [1151].

Палладий. Палладий — единственный металл группы платины, растворяющийся в азотной кислоте с образованием нитрата палладия. В соответствии с рядом напряжений палладий не замещает H^+ при растворении в кислоте, оно осуществляется за счет деполаризирующего действия азотной кислоты [397]:



Ранее предполагали, что состав соединения, образующегося при растворении металла в HNO_3 , соответствует $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако изучение этого нитрата при помощи различных физических методов показало, что его надо рассматривать как соединение $\text{Pd}(\text{IV})$, и его состав отвечает формуле $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_2(\text{OH})_2]$.

Комплексный нитрат палладия(IV) восстанавливается двуокисью азота с образованием нитрата палладия(II), действие N_2O_5 и обезвоживание соединения приводит к образованию безводного нитрата [717]:



Платина. Простые и комплексные нитраты платины неизвестны. Получены смешанные комплексные соединения четырехвалентной платины с нитрогруппами в сочетании с OH^- , NO_2^- и NH_3 во внутренней сфере [1151].

Сульфиды

Образование сульфидов характерно для всех металлов платиновой группы. Их можно получить сухим путем при взаимодействии тонкораздробленных металлов или простых хлоридов с серой, а также выделить из растворов комплексных соединений платиновых металлов сероводородом или при помощи щелочных сульфидов. Выделение в виде сульфидов широко используется в аналитической химии для группового осаждения платиновых металлов, отделения их от ряда неблагородных металлов, а также для гравиметрического определения отдельных элементов.

Склонность к образованию сульфидов у элементов группы платины различна. Наиболее легко образует сульфиды палладий, труднее всего выделить количественно из раствора сульфид иридия. В порядке убывания растворимости в воде сульфиды можно расположить в ряд: $\text{Ir}_2\text{S}_3 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PtS}_2 > \text{Ru}_2\text{S}_3 > \text{OsS}_2 > \text{PdS}$ [384].

Сульфиды, выделяемые при различных аналитических операциях, часто не имеют определенного состава, загрязнены серой и щелочными металлами, поэтому их не используют в качестве весовых форм, а прокачивают до окислов с последующим восстановлением до металла.

Дисульфиды MS_2 известны для осмия, рутения, родия, иридия, платины; сульфиды типа M_2S_3 — для рутения, родия и иридия; моносulfиды MS — для палладия и платины. Термодинамические характеристики сульфидов приведены в табл. 36 [1155].

При действии сероводорода на растворы комплексных хлоридов платиновых металлов в Na_2CO_3 или NaOH образуются растворимые тиосоединения, которые при подкислении переходят в сульфиды платиновых металлов. Это свойство также используется в анализе [79, 176].

Термодинамические характеристики сульфидов платиновых металлов при 298°K [1155]

Вещество	$\Delta H_{обр}^0$, ккал · моль ⁻¹	$\Delta G_{обр}^0$, ккал · моль ⁻¹	S^0 , кал · град ⁻¹ · моль ⁻¹
OsS ₂	—35	—32	13
RuS ₂	~—53	—50	10
IrS ₂	~—34	—32	15
Ir ₂ S ₃	~—58	—53	23
PdS	~—18	—	—
PtS ₂	—26	—24	17,9
PtS	—20	—18	13,2

В литературе описаны политиосоединения и соединения, содержащие сульфгидрильные группы в качестве лигандов [1586].

Взаимодействие различных комплексных соединений платиновых металлов с сероводородом, сернистым натрием или сернистым аммонием протекает по-разному. Из растворов комплексных хлоридов всех платиновых металлов при действии на них сернистых соединений выделяются плохорастворимые сульфиды. Из растворов комплексных нитритов иридий не осаждается в виде сульфида, что используется для отделения иридия от родия, платины и палладия. При действии щелочных сульфидов на комплексные сульфаты платиновых металлов, полученные при высокой температуре (~300° C), уже не удается полностью выделить в осадок не только сульфид иридия, но и сульфид родия, что позволило отделять родий и иридий от платины.

Методом физико-химического анализа изучалось соосаждение галлия с сульфидами PtS₂, PdS, Ru₂S₃, Rh₂S₃, IrS₃. При соотношении Tl : M = 1 : 1 образуются химические соединения состава TlPtS₃, TlPd₂S₃, TlRu₂S₆, TlRh₂S₄, Tl₃Ir₃S, пригодные в качестве весовых форм при определении платиновых металлов [521].

Рутений. Сульфид рутения состава RuS₂ черного цвета получают при нагревании порошка рутения в парах серы, при действии сернистого натрия на водный раствор сплава рутения с NaOH и Na₂O₂, а также осаждением сероводородом или сернистым аммонием из раствора гексахлоридов рутения(IV) при нагревании [41, 274].

Кристаллическая структура RuS₂ соответствует структуре пирита. Дисульфид рутения легко окисляется, обладает пирофорными свойствами, растворяется в азотной кислоте. При действии NaClO в щелочной среде или KMnO₄ в серной кислоте RuS₂ окисляется до RuO₄, что позволяет отделить его от других платиновых металлов, кроме осмия [1347]. При прокаливании RuS₂ разлагается до металла, не образуя низших сульфидов.

При взаимодействии соединений рутения(III) с сульфидом натрия и последующей обработке раствора уксусной кислотой полу-

чается сульфид состава $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$. Термолиз этого соединения показывает, что полное разложение до металла наступает при $500^\circ C$ [1809, 1810]

Полисульфиды RuS_3 , RuS_6 [1170], по-видимому, представляют собой смеси RuS_2 и серы [274].

Осмий. При действии сероводорода на раствор, содержащий $K_2[OsCl_6]$ или K_2OsO_4 , выделяется осадок дисульфида OsS_2 . Пропускание сероводорода в щелочной раствор $[OsCl_6]^{2-}$ приводит к образованию красного раствора, возможно, содержащего $[Os(SH)_6]^{2-}$, из которого при подкислении выпадает OsS_2 [1586].

Дисульфид осмия аморфен, но при нагревании в вакууме до $570^\circ C$ переходит в кристаллическое состояние [1293]. При высокой температуре соединение диссоциирует на осмий и серу без образования низших сульфидов. Водород при повышенной температуре восстанавливает сульфид осмия до осмия. Сульфид осмия нерастворим в неокисляющих кислотах и щелочах. Растворим в азотной кислоте уже на холоду. При нагревании из азотнокислого раствора отгоняется OsO_4 , благодаря чему можно отделить осмий от всех других платиновых металлов. Смесь соляной и азотной кислот, бромная и хлорная вода окисляют сульфид осмия медленно, добавление $NaClO_3$ ускоряет окисление. Быстро окисляют OsS_2 перманганат калия, хромовый ангидрид в сернокислых растворах.

Родий. Сульфиды родия типов RhS_3 , Rh_2S_5 , RhS_2 получены при взаимодействии порошка металла или трихлорида родия с серой при высокой температуре. Эти соединения мало изучены. RhS_3 обладают полупроводниковыми свойствами [1170]. Высказываются сомнения в существовании RhS_2 [609, 1293].

При действии избытка сероводорода или сульфида натрия на растворы комплексных хлоридов родия при кипячении выделяются черные сульфиды родия $Rh_2S_3 \cdot 3H_2O$ или Rh_2S_3 . Кислый сульфид устойчив только в присутствии избытка сероводорода, при действии воды, соляной кислоты разлагается с образованием Rh_2S_3 , последний сульфид химически инертен, не растворяется в минеральных кислотах, не содержащих окислитель. Измерено давление диссоциации Rh_2O_3 в интервале $953-1083^\circ C$ [1293]. Окислители разлагают соединение.

При осаждении родия сульфидом натрия из растворов, предварительно нейтрализованных до щелочной реакции аммиаком и из ацетатных буферных растворов, получают соединение, отвечающее составу $Rh_2S_3 \cdot 3H_2O$ [1809, 1810]. Существование RhS требует подтверждения [609].

Осаждение родия в виде сульфида очень часто используют в аналитической практике для гравиметрического определения этого элемента и с целью отделения его от других элементов, например от урана.

Иридий. Трисульфид иридия IrS_3 и дисульфид IrS_2 можно получить из элементов или при нагревании трихлорида иридия с серой при высокой температуре [1170]. IrS_3 обладает полупроводниковыми

свойствами. Соединение очень устойчиво к воздействию кислот и даже смеси соляной и азотной кислот. Кристаллическая решетка IrS_2 имеет тип пирита. Нагревание дисульфида IrS_2 в токе CO_2 приводит к образованию IrS , выделяющегося в виде очень инертного синего вещества [1170].

При пропускании сероводорода в раствор комплексного хлорида иридия(IV) вначале происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III) с выделением серы, а затем образуется коричневый Ir_2S_3 . Такое же соединение выделяется и при действии сероводорода на кипящий раствор комплексных хлоридов иридия(III). При осаждении из очень разбавленных растворов получают коллоидные растворы, в которых сульфид иридия коагулируется только при добавлении электролита или животного угля. Добиться количественного осаждения иридия сероводородом в обычных условиях нельзя.

Ir_2S_3 нерастворим в соляной кислоте, но растворяется с разложением в азотной кислоте, смеси соляной и азотной кислот, бромной воде. Предполагают, что в окрашенных в желтый цвет растворах Ir_2S_3 в азотной кислоте иридий содержится в форме сульфитокислоты [489].

Соединение состава $\text{Ir}_2\text{S}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [1033, 1809] получается при действии ацетатного буферного раствора ($\text{pH} \simeq 4$) на раствор тиосоли иридия, полученной при обработке комплексного хлорида иридия избытком сульфида натрия или сульфидом аммония. При взаимодействии полисульфида аммония с $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ получается полисульфид состава $(\text{NH}_4)_3\text{IrS}_{15}$, а при реакции с полисульфидом натрия выделена соль $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{SH})_6]$ [1170].

Палладий. При действии сероводорода или сульфида аммония на раствор комплексного хлорида палладия(II) образуется черный сульфид PdS . Образование осадка происходит на холоду, но количественное осаждение достигается лишь при 80°C . Осадок часто загрязнен серой. Свежеосажденный сульфид палладия окисляется на воздухе, а высушенный довольно устойчив. Сульфид палладия нерастворим в соляной кислоте, сульфиде аммония и разлагается при нагревании на воздухе сначала до окиси палладия, а затем до металлического палладия.

При осаждении PdS из очень разбавленных растворов до $\sim 50^\circ\text{C}$ наблюдается образование коллоидных растворов. Окисление PdS гипохлоритом натрия в щелочном растворе приводит к образованию $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, а перманганатом калия в серной кислоте — к PdSO_4 [1347]. Взаимодействие H_2S с растворами $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ в Na_2CO_3 или щелочи приводит к образованию соединения $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{SH})_4]$, которое при $\text{pH} 0$ разлагается с выделением PdS [1586].

Описаны соединения состава Na_2PdS_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{PdS}_{11} \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ [1586], но существование их требует дополнительных доказательств.

Платина. Черный сульфид платины(II) PtS образуется при взаимодействии сероводорода с хлороплатинитом. Он устойчив на воздухе, пассивен к действию кислот и щелочей. Пропускание серово-

дорода в разбавленный раствор $H_2[PtCl_6]$ при $90^\circ C$ приводит к осаждению платины в виде темно-бурого сульфида PtS_2 [1259].

Осаждение платины в ацетатном буферном растворе сульфидом натрия позволяет [1809] получить, в зависимости от температуры высушивания, два гидратированных сульфида: $PtS_2 \cdot 5H_2O$ и $PtS_2 \cdot 3H_2O$. Термолиз сульфидов показал, что оба гидрата постепенно теряют воду и серу при нагревании. При температуре $> 310^\circ C$ сульфид разлагается с образованием металла [1810].

Соединения состава $(NH_4)_2PtS_x$, где x изменяется от 9,1 до 13,8 [493, 1586], были получены при действии полисульфида аммония. При взаимодействии $NaHS$ с $Na_2[Pt(OH)_6]$ или $[PtCl_6]^{2-}$, после отделения выделившейся серы и выпаривания раствора в вакууме выделено соединение состава $Na_2[PtS_3]$ [1586].

Роданиды

Простые роданиды известны лишь для родия, палладия и платины. Это — нерастворимые в воде и кислотах соединения, переходящие при избытке роданид-иона в комплексные роданиды. Комплексные роданиды относятся к весьма устойчивым соединениям. На основании изучения ИК-спектров считают, что роданогруппа присоединена к рутению и осмию через азот, а к остальным платиновым металлам — через серу [1246, 1720].

Вследствие восстановительных свойств роданогруппы комплексные роданиды характерны для металлов в низших степенях окисления: для $Os(IV, III)$, $Ru(III, II)$, $Rh(III)$, $Ir(III)$, $Pd(II)$ и $Pt(II, IV)$. $Ru(IV, VI, VII)$, $Os(VI, VIII)$ и $Ir(IV)$, реагируя с роданид-ионом, сначала восстанавливаются до более низких степеней окисления, а затем уже образуют роданиды.

У палладия, рутения и осмия образование роданидов протекает довольно быстро и в более мягких условиях, чем у платины и родия. Реакция $[IrCl_6]^{3-}$ с $KSCN$ даже при продолжительном нагревании приводит к образованию лишь смешанных галогенороданидов [1720].

Натриевые и калийные соли комплексных роданидов платиновых металлов растворимы в воде и во многих органических растворителях. Хорошую экстрагируемость роданидов рутения и осмия используют для отделения их от других металлов и разделения. Комплексные роданиды рутения, осмия, родия и палладия обычно ярко окрашены и поэтому применяются при спектрофотометрическом определении этих элементов.

Растворы роданидов содержат комплексные ионы типа $[M^{n+}(SCN)_x L_y]^{x+y-n}$, где L — молекулы воды, органического растворителя, ионы галогенов и т. п. Число роданогрупп во внутренней сфере меняется в зависимости от условий и может достигнуть максимального (4 или 6).

Рутений. При взаимодействии хлоридов и перхлоратов рутения(III), (IV), а также четырехокси рутения с роданид-ионом при комнатной температуре, а быстрее — при нагревании, окраска

растворов становится малиново-красной, а затем синей ($\lambda_{\text{max}} = 590$, $\epsilon \approx 4000$). Предполагают, что красные растворы содержат роданиды рутения(III): $[\text{Ru}(\text{SCN})_4]^-$ и $[\text{Ru}(\text{SCN})_5]^{2-}$ [1109]. В синих растворах, по мнению [813, 1938], находятся катионные комплексы рутения(III) $[\text{Ru}(\text{SCN})_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{SCN})]^{2+}$, а по мнению исследователей, применявших ионный обмен и электрофорез [671, 677, 1109], — анионные комплексы рутения(II) с 1—4 группами SCN^- во внутренней сфере.

Степень окисления рутения, равная 2, в синих растворах вполне вероятна, поскольку такие же растворы получаются при реакции хлорида рутения(II) с роданид-ионом [671]. Однако фиолетовый продукт реакции рутения(IV) с KSCN , выделенный в виде соли четвертичного аммониевого соединения $(\text{RN})_3[\text{Ru}(\text{SCN})_6]$, согласно [1719], содержит рутений(III). $\lg K_{\text{уст}}$ синего комплекса, по данным разных авторов, равен 60 [1938] и 43 [671].

В системах, содержащих рутений(III) (VIII), KSCN , органический экстрагент и высаливатель, на основании коэффициентов распределения рутения при различных концентрациях компонентов предполагают образование комплексов рутения(III) типа $[\text{RuO}(\text{SCN})_n]^{1-n}$ ($n = 0; 1; 2$ и 3) [415].

Осмий. При реакции OsO_4 , K_2OsO_4 или K_2OsCl_6 с роданид-ионом образуются оранжевые растворы, из которых в виде соли четвертичного аммониевого основания был выделен $(\text{RN})_3[\text{Os}(\text{SCN})_6]$ [1720]. Оранжевые растворы характеризуются максимумами поглощения в области от 400 до 500 нм, смещающимися в зависимости от условий, видимо, вследствие образования комплексов с различным числом SCN^- во внутренней сфере [674, 746].

В растворах кислородсодержащих органических растворителей (ацетона [1626, 1720], изоамилового спирта [1626, 1910], диэтилового эфира, бутанола, циклогексана и других [1910]) роданиды осмия имеют ярко-синюю окраску ($\lambda_{\text{max}} = 600$ нм). Возможно, переход оранжевой окраски в синюю при экстракции происходит вследствие замещения во внутренней сфере комплекса молекулы воды на молекулы кислородсодержащего органического растворителя [1910]. Как оранжевые, так и синие растворы роданидов осмия используют в спектрофотометрии.

Родий. Комплексные роданиды родия образуются в растворах при кратковременном нагревании раствора комплексного хлорида родия(III) с роданидами щелочных металлов. Они устойчивы до pH 10, а в более щелочном растворе разлагаются с образованием гидроокиси. При соотношении $[\text{SCN}^-]: \text{Rh}$ не более 3 : 1 образуются желтые растворы, содержащие смесь $\text{Rh}(\text{SCN})_3$ и аниона $[\text{Rh}(\text{SCN})_x]^{3-x}$ ($x < 3$). При недостатке $[\text{SCN}^-]$ и pH 7—10, может образоваться нерастворимый $\text{Rh}(\text{SCN})_x(\text{OH})_{6-x}$. При большом избытке SCN^- получаются ярко-красные растворы $[\text{Rh}(\text{SCN})_x]^{3-x}$ ($x > 3$), характеризующиеся полосой поглощения при 287 нм и хорошо выраженной полярографической волной трехэлектронного восстановления родия (III) [972].

Из желтых растворов роданидов родий количественно экстрагируется гексоном [1109]. Ярко-красный $K_3[Rh(SCN)_6]$, полученный в твердом виде, очень легко растворим в воде, этиловом и метиловом спиртах [1718, 17.9].

Иридий. При реакции $[IrCl_6]^{2-}$ с SCN^- происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III). Взаимодействие $[IrCl_6]^{3-}$ с роданид-ионом при кипячении приводит к образованию смешанного хлоророданокомплекса.

Комплексный роданид иридия удалось получить из $[IrCl_6]^{3-}$ при кипячении с $KSCN$ только после почти полного удаления ионов хлора из внутренней сферы $[IrCl_6]^{3-}$. Выделенный из раствора в твердом виде $(RN)_3[Ir(SCN)_6]$ оранжево-красного цвета [1720].

Палладий. При реакции комплексного хлорида палладия с $KSCN$ выделяется красный хлопьевидный осадок $Pd(SCN)_2$ [452], произведение растворимости которого равно $1,5 \cdot 10^{-18}$ [191]. При 100-кратном избытке SCN^- в растворе содержится только $[Pd(SCN)_4]^{2-}$ [676]. Окраска этого комплекса используется при спектрофотометрическом определении палладия. Комплексный тетрароданид палладия устойчив ($\lg K_{уст} = 28$ [84, 605]).

Окислительно-восстановительный потенциал $[Pd(SCN)_4]^{2-}/Pd$, вычисленный на основании экспериментальных данных ряда авторов, примерно равен 0,14 в [1155].

Смешанные галогенороданиды, образующиеся при избытке хлорид- и бромид-ионов, менее устойчивы. Устойчивость хлоро-(бромороданидов убывает при увеличении числа ионов Hal^- во внутренней сфере: $\lg K_{уст} [Pd(SCN)_3Hal]^{2-} \simeq 25$; $[Pd(SCN)_2Hal_2]^{2-} \simeq 22$ и $[Pd(SCN)Hal_3]^{2-} \simeq 18$ [83, 84, 191]. Комплексные роданиды палладия экстрагируются бутиловым и изоамиловым спиртами, что используется для отделения палладия от платины и иридия [452]. При прибавлении пиридина к раствору, содержащему $[PdCl_4]^{2-}$ и SCN^- , при pH 4—11 выделяется желтый осадок $Pd(SCN)_2Py_2$, растворимый в хлороформе и метилизобутилкетоне и отделяемый таким образом от платины, родия и рутения [1109].

Платина. $Pt(SCN)_2$ — нерастворимый в воде, кислотах и щелочах аморфный осадок, похожий на гидроокись железа, получается при добавлении к $K_2[PtCl_4]$ роданида натрия, а также при смешивании эквивалентных количеств $K_2[PtCl_4]$ и $K_2[Pt(SCN)_4]$ [1151, стр. 127]. $Pt(SCN)_2$ растворяется в избытке роданида калия или натрия, образуя комплексный роданид $M_2[Pt(SCN)_4]$ — оранжево-красные кристаллы, растворимые в воде, спирте и ацетоне [1151, стр. 127]. $\lambda_{max} = 270, 310$ и 500 н.м., $\epsilon_{max} \approx 1000—10\,000$ [1246].

Действие окислителей на водные растворы комплексных роданидов платины (II) приводит к окислению SCN^- , а не платины(II). Получить роданиды платины(IV) из роданидов платины(II) можно только в том случае, если окисление проводить в безводной среде [394].

Красно-оранжевый роданид платины(IV) $K_2[Pt(SCN)_6]$ получается при действии $KSCN$ на $K_2[PtCl_6]$. При длительном кипячении,

а также при большом избытке SCN^- одновременно происходит восстановление Pt(IV) до Pt(II) и выделяется бурый осадок Pt(SCN)_2 [1151, стр. 27]. Восстановление $[\text{Pt(SCN)}_6]^{2-}$ происходит также и при стоянии разбавленных растворов [1275]. Окислительно-восстановительный потенциал пары $[\text{Pt(SCN)}_6]^{2-}/[\text{Pt(SCN)}_4]^{2-}$, измеренный в 1 М NaSCN , равен 0,47 в [223].

Смешанный этилендиаминороданид платины(II) Pt(en(SCN)_2 , получаемый при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ или $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ с KSCN и этилендиамином, используется при полярографическом определении платины [828].

Нитриты

Комплексные нитриты платиновых металлов играют важную роль в аналитической химии, поскольку они используются в одном из наиболее известных методов отделения платиновых металлов от благородных — «нитровании» (см. гл. V.), а также в методах отделения платиновых металлов, основанных на различной устойчивости, растворимости и экстрагируемости их комплексных нитритов.

При нагревании растворов комплексных хлоридов с избытком нитритов щелочных металлов образуются в случае палладия(II) и платины(II) комплексные нитриты $[\text{M(NO}_2)_4]^{2-}$, а в случае иридия(III) и родия(III) — $[\text{M(NO}_2)_6]^{3-}$. При реакции с NO_2^- хлоридов рутения(IV), осмия(IV) и платины(IV), помимо замещения ионов хлора на NO_2^- , происходит восстановление металлов до более низких степеней окисления. Образование нитритов платины(IV) происходит по сложному механизму, который будет рассмотрен ниже. Комплексные хлориды рутения(III) и осмия(IV) при взаимодействии с NaNO_2 образуют нитрозонитриты типа $[\text{M(NO)(NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$.

Если допустить, что NO -группа является трехэлектронным донором, степень окисления рутения и осмия в этих комплексах можно считать равной 2. Однако степень окисления металла и заряд NO пока не установлены.

Комплексные нитриты обладают большой устойчивостью по отношению к гидролизу и не разлагаются даже при кипячении растворов с pH 8—10. Это свойство используется для отделения платиновых металлов от благородных металлов, осаждающихся в этих условиях в виде гидроокисей.

При действии соляной кислоты комплексные нитриты переходят в смешанные хлоронитриты, которые могут быть получены также при взаимодействии комплексных хлоридов со стехиометрическими количествами NO_2^- .

Рутений. При реакции комплексных хлоридов рутения(III) с NaNO_2 образуется нитрозохлорид Ru(NO)Cl_3 , переходящий при нагревании с избытком NO_2^- в $[\text{Ru(NO)(NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ [1101]. Это же соединение образуется также при поглощении RuO_4 азотной кислотой, содержащей окислы азота, и при растворении в азотной кис-

лоте некоторых рутениевых сплавов и продуктов переработки ядерного горючего [440, 1101]. $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — оранжевое кристаллическое вещество, растворимое в воде, спирте, кетонах и других растворителях. Хорошей растворимостью в спирте $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ пользуются для отделения его от нерастворимых калийных комплексных нитритов платины и родия. $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ в отличие от солей Na^+ и NH_4^+ при действии избытка KNO_2 превращается в комплексный гексанитрит рутения, который в растворе снова переходит в $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ [440].

Нитрозогексатетранитросоединения рутения очень устойчивы по отношению к кислотам. Реакция их с кислотами (HCl , HNO_3 , HClO_4) происходит лишь при нагревании и приводит к замещению NO_2^- -групп, но не нитрозогруппы: в соляной кислоте ион $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ переходит в нитрозохлорид, а в HClO_4 и HNO_3 — в нитрозоаквосоединения.

В водных растворах $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}]^{2-}$ при комнатной температуре не гидролизуются. Продолжительное нагревание приводит к последовательному замещению NO_2^- -групп на молекулы воды и образование соединений типа $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_{5-(n+m)}]^{-(2+m)}$ (n и $m = 3; 2; 1$ и 0) [440].

Нитрозонитросоединения хуже экстрагируются органическими растворителями и труднее окисляются до четырехокси рутения, чем нитрозонитраты. Окислить их до четырехокси удается смесью концентрированных серной и хлорной кислот и периодатом калия [198].

Осмий. При нагревании твердого $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$ с раствором KNO_2 без доступа воздуха получается $\text{K}_2[\text{Os}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$ [1170], который в отличие от соответствующего соединения рутения легко окисляется до четырехокси. Взаимодействие с KNO_2 четырехокси осмия или осмата калия приводит к образованию фиолетового раствора осмилнитрита $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})_2]$. Выделенный в твердую фазу, он имеет вид коричневых кристаллов [1170].

При действии соляной и бромистоводородной кислот осмилнитриты превращаются сначала в осмилгалогениды, а затем — в комплексные галогениды осмия(IV). Осмилнитриты в водных растворах неустойчивы и в условиях проведения аналитических операций превращаются в соединения, не содержащие нитрогруппы.

Родий. Светло-желтый $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ образуется при кипячении RhCl_6^{3-} с избытком нитритов щелочных металлов. $\text{Na}_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ легко растворим в воде (100 г соли в 100 мл воды при 100°C) [609]. Соли калия и смешанные соли аммония и натрия малорастворимы [350]. $\text{Na}(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$, в отличие от соответствующей соли иридия почти нерастворим в хлористом аммонии. Комплексные нитриты родия не гидролизуются при pH 9—10. При действии на раствор $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ сульфида натрия выделяется сульфид родия.

Смешанные хлоронитриты $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_n\text{Cl}_{6-n}]^{3-}$ образуются при реакции комплексного хлорида родия со стехиометрическим коли-

чеством NaNO_2 без нагревания [637], либо при действии на гексанитрит родия соляной кислоты [609]. При нагревании $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ с избытком концентрированной соляной кислоты обычно образуется $[\text{Rh}(\text{NO}_2)\text{Cl}_5]^{3-}$. Последняя NO_2^- -группа замещается на ион хлора (так же, как у иридия и платины) только при длительном кипячении с концентрированной соляной кислотой [609].

Иридий. При нагревании комплексного хлорида иридия(IV) с избытком нитритов щелочных металлов происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III), а затем образование гексанитрита иридия $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ [1379], характеризующегося, как и гексанитрит родия, устойчивостью по отношению к гидролизу при $\text{pH} \approx 10$. Натриевая соль хорошо растворима в воде, калиевая — значительно хуже и менее растворима, чем $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ [1379]. На различном отношении комплексных нитритов родия и иридия к сульфиду натрия основан метод их разделения.

Если реакцию между $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и NO_2^- проводить без нагревания, в растворе образуется смесь хлоронитрокомплексов, содержащих 1, 2 и 3 нитрогруппы [393].

Хлоронитрокомплексы получают также при действии HCl на $[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ [503]. Смешанные хлоронитрокомплексы растворимы лучше, чем гексанитрит. Направление реакции в сторону образования того или иного хлоронитросоединения определяется величинами их растворимости в воде [393].

Палладий. При действии на комплексный хлорид палладия(II) NaNO_2 происходит последовательное замещение атомов хлора с образованием смешанных нитрогалогенидов. При избытке NO_2^- в растворе образуется только $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$. Устойчивость этого комплекса превосходит устойчивость комплексных хлоридов и бромидов (pK для $\text{K}_2[\text{Pd}(\text{NO}_2)_6]$ равен 21,7 [605]). E^0 пары $\text{Pd}(\text{NO}_2)_4/\text{Pd}$ равен 0,34 в [605, 1155].

$[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ не гидролизует в растворах с $\text{pH} < 3$. В более щелочных растворах выпадает гидроокись палладия. Сульфиды щелочных металлов осаждают из растворов тетранитрита палладия(II) сульфид палладия. При действии соляной кислоты NO_2^- -группы замещаются на атомы хлора; при кипячении с избытком HCl комплексный нитрит переходит в комплексный хлорид.

Комплексный нитрит палладия(IV) не удается получить ни из K_2PdCl_6 , ни при окислении комплексных нитритов палладия(II). Окисление хлором нитро- или хлоронитрокомплексов палладия(II) приводит к образованию $\text{K}_2[\text{PdCl}_6]$ [637].

Платина. Комплексный тетранитрит платины (II) $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ образуется, как и аналогичное соединение палладия(II), при кипячении раствора $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ с избытком нитритов щелочных металлов.

$\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ и $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]$ хорошо растворимы в воде. Показатель общей константы нестойкости $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ (pK) равен $19,6 \pm 0,4$ [206]. В растворах с $\text{pH} < 10$ $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ не гидролизует; сульфид натрия выделяет из его растворов сульфид платины.

При действии соляной кислоты образуются смешанные хлоронитриты с 1—3 группами NO_2^- во внутренней сфере. Металлический цинк в кислой среде превращает комплексные нитриты в комплексные аммиакаты [637]. Свободные галогены окисляют комплексные нитриты платины(II) до соответствующих нитритов платины(IV). $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ перманганатом калия окисляется очень медленно. Причиной трудной окисляемости этих соединений, по-видимому, является особый характер связи $\text{Pt} - \text{NO}_2$ [639]. Предполагают [464], что скорость окисления зависит и от гидратации комплекса платины(II). Значение окислительно-восстановительного потенциала пары $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]^{2-}/[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ составляет 0,34 в [639].

Конечным продуктом реакции между $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и NO_2^- (при комнатной температуре) является $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_5\text{Cl}]^{4-}$. Этот процесс, согласно [637], протекает по сложному механизму, на первой стадии которого $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ восстанавливается до $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Затем происходит замещение Cl^- -ионов на NO_2^- с образованием ди-, три- и тетранитрохлорокомплексов платины(II), которые окисляются до соответствующих нитрохлорокомплексов платины(IV) хлороплатинат-ионом. На последней стадии процесса происходит замещение в нитрохлорокомплексах платины(IV) еще одного Cl^- -иона на NO_2^- и образовании $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{Cl}_2]^-$, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4\text{Cl}_2]^{2-}$ и $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_5\text{Cl}]^{2-}$.

Гексанитрит $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ удается получить только при действии на $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ или $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]^{2-}$ азотной кислоты, насыщенной оксидами азота [401, 637], или при проведении реакции $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ с HNO_3 в присутствии NH_4NO_3 [680].

При этом сначала образуется неустойчивый синий нитрозотетранитрит $\text{Pt}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4\text{NO}_3$, который при стоянии изомеризуется в устойчивый светло-желтый $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$. В более жестких условиях проведения реакции с HNO_3 соединение $\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_6$ превращается в $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2\text{NO}_3)_3]$ [680] вследствие окисления NO_2^- -групп.

Комплексные нитриты платины (IV) — устойчивые в растворе соединения, не склонные к реакциям замещения. $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]^{2-}$ не реагирует с аммиаком и восстановителями [401]. При кипячении с соляной кислотой образуется $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_3\text{Cl}_3]$ [680].

Комплексные аммиакаты

Комплексные галогениды, нитриты и другие кислотосоединения платиновых металлов, реагируя с водным раствором аммиака, образуют весьма устойчивые комплексные аммиакаты. Количество молекул аммиака в комплексах платины(IV), родия(III), иридия(III), (IV), рутения(II), (III) может быть от 1 до 6, а в комплексах платины(II) и палладия(II) — от 1 до 4. Помимо аммиака, во внутренней сфере таких комплексов могут содержаться галогены, NO_2^- -группы или другие лиганды.

В зависимости от числа NH_3 -групп комплексные аммиакаты могут быть катионами, анионами или неэлектролитами. Последние

обычно трудно растворимы. Способность аммиакатов образовывать ионы с различными знаками зарядов используют при ионообменном разделении металлов.

Для осмия гораздо более характерны аммиакаты осмила, чем осмия(III). Продукты реакции четырехокисей рутения и осмия представляют собой сложные полиядерные соединения.

Связь аммиака с платиновыми металлами очень прочна, поэтому к растворам комплексных аммиакатов не применимы обычные методы определения платиновых металлов. Например, из аммиачных растворов платина не осаждается сероводородом, а органическими восстановителями выделяется неполностью. Поэтому при анализе никогда не следует вводить в раствор аммиак, в частности нельзя пользоваться им для нейтрализации растворов.

Класс комплексных аммиакатов весьма обширен. Ниже описаны лишь самые распространенные соединения, а также такие, которые встречаются в анализе.

Рутений. При реакции комплексных галогенидов Ru(III) с водными растворами аммиака образуются гексаммины $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Hal}_3$. Это бесцветные соединения, устойчивые по отношению к действию многих реагентов. Щелочные растворы гексаммина рутения при нагревании окрашиваются в красный цвет, а при последующем подкислении приобретают синюю окраску. Нагревание с концентрированной соляной кислотой приводит к образованию хлоропентамина рутения. Тетраммины $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]\text{Br}$ получены в виде *цис*- и *транс*-изомеров [274]. Комплексные аммиакаты рутения(II) образуются из гексаммина рутения(III) восстановлением его цинковой пылью [1380] или солями хрома(II) [274].

$[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ неустойчив и в присутствии влаги окисляется до соединений рутения(III) с одновременным выделением металлического рутения. Аммиакаты рутения(II) — сильные восстановители: восстанавливают Au(III), Hg(II), Pt(II) до металлов, а SO_2 — до серы [1380]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал пары $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}/[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ равен 0,214 в [1067].

Особенный интерес представляет «рутениевый красный». Это соединение, которое разные авторы [196, 274, стр. 133, 1100] получали по-разному, является полимером, содержащим рутений в различных степенях окисления. Согласно исследованиям [1100], «рутениевый красный» — тример с кислородными мостиками $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}^{\text{III}} - \text{O} - \text{Ru}^{\text{IV}}(\text{NH}_3)_4 - \text{O} - \text{Ru}^{\text{III}}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$. Соединение хорошо растворимо в воде и окрашено в ярко-красный цвет ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $\epsilon = 21\,000$). Окраска меняется при введении в раствор окислителей и восстановителей, вследствие чего соединение может служить редокс-индикатором [1149]. Окисленная форма, по мнению [1100], — тример с двумя атомами Ru(IV) и одним атомом Ru(III). Кипячение с соляной кислотой переводит «рутениевый красный» в комплексный хлорид рутения(III).

Четырехокись рутения реагирует с концентрированным аммиаком со вспышкой [1170]. Образующееся при этом соединение $\text{RuO}_4 \cdot$

$\cdot\text{NH}_3$ может существовать только при температуре ниже -30°C [1193]. Газообразные NH_3 и RuO_4 при -70° образуют полиядерное соединение с амидомостиками $\text{Ru}_4\text{N}_{11}\text{O}_{12}\text{H}_{33}$. При повышении температуры оно распадается с образованием аммиака, воды и RuONH_2 , который в свою очередь разлагается со взрывом на RuN , азот и металлический рутений [1880, стр. 165].

Осмий. Комплексные аммиакаты осмия(III) $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$, $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5\text{Br}]\text{Br}_2$ образуются при реакции $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ и $[\text{OsBr}_6]^{2-}$ с аммиаком под давлением при высокой температуре [1041]. Образование аммиаката осмия(II) фиксировано лишь при потенциометрическом титровании $[\text{Os}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ [1882].

Тетрагидроксоосмилат калия, $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$, реагируя с избытком хлористого аммония, превращается в желтую «соль Фреми» $[\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ [1170, стр. 79]. Это соединение плохо растворимо в воде, спирте и избытке NH_4Cl и используется для количественного гравиметрического определения осмия. В водном растворе соль легко разлагается с выделением OsO_4 и, возможно, OsO_2 .

При реакции осмата калия с водным раствором аммиака образуется осмиамид OsO_2NH_2 , который в соляной кислоте переходит в $\text{OsO}_2(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, а в щелочи — снова в тетрагидроксоосмилат [1116].

При реакции OsO_4 с водным раствором аммиака получается коричнево-красное кристаллическое вещество, которому Клаус [312] приписывал формулу $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Считают [1881], что раствор OsO_4 в водном аммиаке содержит OsO_3N^- . С жидким и газообразным аммиаком OsO_4 образует черный нерастворимый в воде осадок $\text{Os}_3\text{N}_7\text{O}_9\text{H}_{21}$, представляющий собой трехъядерный комплекс осмия(III) с амидомостиками [1881].

Родий. Для родия(III) известны комплексные аммиакаты, содержащие во внутренней сфере от 1 до 6 молекул аммиака. Наиболее легко получают плохо растворимые в воде трихлоротриамминродий $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ и хлоропентамминдихлорид $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [609, стр. 74 и 82], используемые при анализе и аффинаже родия. При увеличении количества молекул аммиака во внутренней сфере комплексов окраска их изменяется от красной к желтой и к бесцветной.

Светло-желтый пентаммин родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ образуется при действии на хлорид родия избытка аммиака в присутствии NH_4Cl [609, стр. 82]. Растворимость его в воде составляет при 25°C 0,83%. Гексаммин родия(III) удается получить лишь при нагревании пентаммина с аммиаком (лучше жидким) в запаянной ампуле [609, стр. 93]. Растворимость его в воде велика и составляет 1 г в 7—8 г воды.

Иридий. Иридий(III) образует устойчивые аммиакаты таких же типов, как и родий(III). Пентаммин состава $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, образующийся при продолжительном действии аммиака на растворы хлорида иридия(III) [1364], в отличие от подобной соли родия, хорошо растворим в воде.

Гексаммин иридия(III) получается при нагревании хлоропентамина с водным раствором аммиака в запаянной ампуле [1879]. При действии окислителей аммиакаты иридия(III) переходят в соответствующие аммиачные комплексы иридия(IV).

Палладий. При взаимодействии $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ с аммиаком выделяется плохо растворимая в воде розовая соль $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ (соль Вокелена). При нагревании с избытком аммиака она растворяется, превращаясь в бесцветное соединение $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ [202]. рК этого хорошо растворимого в воде комплекса равен ≈ 30 [214, 605].

Катион $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ может быть отделен при помощи ионного обмена от анионных комплексных аммиакатов родия и иридия, образующихся в тех же условиях. При добавлении к $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ соляной кислоты легко образуется плохо растворимый в воде *транс*-дихлордиамминпалладий $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ (палладозаммин) [519], который может быть использован для выделения палладия из концентрированных растворов при аффинаже.

Окислительно-восстановительный потенциал $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Pd}$ равен приблизительно 0 в. Азотная кислота и перекись водорода не окисляют аммиакатов палладия(II). При обработке растворов $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ раствором хлора в четыреххлористом углероде образуются $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$. Аммиакаты палладия(IV) очень неустойчивы и в водных растворах сразу восстанавливаются до $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ с выделением хлора [44].

Таблица 37

Окислительно-восстановительные потенциалы в системах комплексных аммиакатов

Реакция	$E^\circ, \text{ в}$	Литература
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{+2} + 2e = \text{Pt} + 4 \text{NH}_3$	0,25	[204]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + 2e = \text{Pt} + 3 \text{NH}_3 + \text{Cl}^-$	0,54	[1155]
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2e = \text{Pt} + 2 \text{NH}_3 + 2\text{Cl}^-$	0,49	[1155]
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2e = \text{Pt} + 2 \text{NH}_3 + 2\text{Cl}^-$	0,53	[1155]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^- + 2e = \text{Pt} + \text{NH}_3 + 3\text{Cl}^-$	0,61	[1155]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$	0,60	[216]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2]^+ + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}]^+ + 2\text{Cl}^-$	0,642	[216]
<i>цис</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2\text{Cl}^-$	0,660	[216]
<i>транс</i> - $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4] + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2] + 2\text{Cl}^-$	0,663	[216]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^- + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]^- + 2\text{Cl}^-$	0,695	[216]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^{2+} + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Cl}^-$	0,60	[216, 221]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]^{2+} + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{Br}^-$	0,58	[216, 221]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{J}_2]^{2+} + 2e = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{J}^-$	0,43	[216, 221]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]^+ + 4e = \text{Pt} + 3\text{NH}_3 + 3\text{Cl}^-$	$\sim 0,59$	[1155]
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]^- + 4e = \text{Pt} + \text{NH}_3 + 5\text{Cl}^-$	$\sim 0,66$	[1155]

Платина. Платина(II) образует комплексные аммиакаты типа $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n \text{Na}l_{4-n}]^{n-2}$, в которых число молекул аммиака может быть равным 1; 2; 3 и 4. Моно-, три- и тетрааммины легко растворимы в воде. Диаммины (*цис*- и *транс*-конфигурации) плохо растворимы. При прилипании к раствору $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ избытка аммиака на холоду образуется плохо растворимый в воде ярко-желтый *цис*- $[\text{Pt}[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]]$ (соль Пейроне). Растворимость ее в воде при 25° С составляет 0,25%. К соли Пейроне часто примешивается зеленая тоже плохо растворимая соль Магнуса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4] [\text{PtCl}_4]$ [349]. Реже в этих условиях образуется также труднорастворимая розовая соль $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_2][\text{PtCl}_4]$ (хлороплатинит Клеве). В избытке аммиака при нагревании три последние соли растворяются, превращаясь в бесцветный тетрааммин состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ [637]. $\rho K_{\text{нест}}$ этого комплекса равен 35,3 [214]. При кипячении раствора $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с конц. HCl выпадает светло-желтый *транс*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ (соль 2-го основания Рейзе). Его растворимость в воде очень мала и при 25° С составляет 0,03% [201].

Аммиакаты платины(IV) общей формулы $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_n \text{Na}l_{6-n}]^{n-2}$ получают окислением аммиакатов платины(II) галогенами, а также при реакциях внутрисферного замещения различных лигандов на аммиак в комплексных галогенидах платины(IV). В табл. 37 приведены значения окислительно-восстановительных потенциалов галогеноаммиакатов платины(II) и платины(IV), определенные экспериментально или вычисленные из термодинамических величин.

Цианиды

Простые цианиды типа $\text{M}(\text{CN})_x$ и $\text{M}(\text{CN})_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ известны для всех платиновых металлов. Они образуются при реакции хлоридов металлов с KCN , взятом без избытка, при термическом разложении комплексных цианидов, а также при кипячении их с кислотами [512]. Цианиды плохо растворимы, их гидратированные формы часто гелеобразны. Цианиды родия и иридия, полученные при нагревании комплексных цианидов этих металлов до 300—330° С, представляют собой полимеры, в которых CN -группы служат мостиками [54].

В избытке KCN простые цианиды переходят в комплексные типа $[\text{M}(\text{CN})_6]^{n-6}$ у рутения, осмия, родия и иридия, и $[\text{M}(\text{CN})_4]^{2-}$ — у палладия(II) и платины(II). Эти соединения могут быть получены также при растворении свежесажженных гидроокисей платиновых металлов в KCN или при сплавлении их хлоридов с KCN .

Наиболее характерны комплексные цианиды для низших степеней окисления металлов вследствие π -акцепторных свойств CN^- -иона. Получение цианидов металлов в высших степенях окисления затруднено и не у всех металлов возможно.

Вследствие прочности связи $\text{M} - \text{NC}$ комплексные цианиды характеризуются большой устойчивостью по отношению к гидролизу, окислению, восстановлению, а также к реакциям замещения CN^-

группы. Соли щелочных металлов легко растворимы в воде, соли тяжелых металлов обычно плохо растворимы.

В аналитической практике используют простой и комплексный цианид палладия и комплексные цианиды осмия и родия.

Рутений. Комплексные цианиды рутения(II) общей формулы $M_4[Ru(CN)_6]$ получены для многих металлов. Наиболее хорошо изучен $K_4[Ru(CN)_6]$ (изоморфный $K_4[Fe(CN)_6]$), получаемый при реакции хлорида рутения(III) или рутената калия с KCN [274, стр. 115]. В водном растворе $[Ru(CN)_6]^{4-}$ постепенно гидролизуеться с образованием $[Ru(CN)_5H_2O]^{3-}$ [1066]. При кипячении с концентрированными HCl и H_2SO_4 разлагается с образованием простых цианидов [512]. С сероводородом, сульфидами и некоторыми серусодержащими соединениями, а также с аммиаком $K_4[Ru(CN)_6]$ не реагирует.

При действии сильных окислителей растворы $K_4[Ru(CN)_6]$ приобретают желтую окраску вследствие окисления рутения(II) до рутения(III). Выделить $K_3[Ru(CN)_6]$ из раствора не удалось. Однако его образование доказано спектрофотометрическим, объемным и полярографическим методами [1107]. Стандартный окислительно-восстановительный потенциал системы $[Ru(CN)_6]^{3-}/[Ru(CN)_6]^{4-}$, вычисленный из полярографических данных, равен 0,86 в [1107].

Осмий. При действии KCN на растворы OsO_4 образуется оранжевый осмилцианид состава $K_2[OsO_2(CN)_4]$ [1170, стр. 91]. Степень окисления осмия, равная (VI) в этом соединении, доказана иодометрическим титрованием и полярографическими исследованиями [1461].

Комплексный цианид(II) $K_4[Os(CN)_6]$ получается подобно $K_4[Ru(CN)_6]$ и сходен с ним по свойствам. В отличие от соответствующего комплекса рутения(II) $[Os(CN)_6]^{4-}$ не окисляется даже сильными окислителями. Однако при электролитическом окислении $Os(CN)_6^{4-}$ и электролитическом восстановлении $[OsO_2(CN)_4]^{2-}$ образуются синие растворы, в которых, судя по полярографическим данным, содержится $[Os(CN)_6]^{3-}$. Процесс окисления — восстановления $[Os(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons [Os(CN)_6]^{3-}$ почти обратим [1461]. Полярографические волны можно использовать для определения осмия.

Родий. Желтый $K_3[Rh(CN)_6]$ получают, действуя на гидроокись родия или хлорородиат цианидом калия [1170, стр. 383, 1718] или сплавляя хлорородиат с KCN [1170 стр. 371]. При реакции $[Rh(CN)_6]^{3-}$ с гипофосфорной кислотой образуется комплексный цианид родия (I) [1170, стр. 372], видимо, идентичный гидридоцианокомплексу $[RhH(CN)_5]^{3-}$, полученному при реакции между хлоридом родия(III) и KCN в присутствии $NaBH_4$ [1172].

Восстановление $[Rh(CN)_6]^{3-}$ на ртутном электроде [1172] отвечает образованию Rh(I). В более ранней работе [1914] считали процесс восстановления $[Rh(CN)_6]^{3-}$ одноэлектронным и определили потенциал пары $[Rh(CN)_6]^{3-}/[Rh(CN)_6]^{4-}$ равным 0,9 в.

Иридий. Комплексный цианид иридия(III) $K_3[Ir(CN)_6]$ получается аналогично $K_3[Rh(CN)_6]$, которому он изоморфен [512, 1170, стр. 271]. $K_3[Ir(CN)_6]$ весьма устойчив в растворе: не гидролизуеться в

очень разбавленных растворах, не разрушается и не окисляется смесью соляной и азотной кислот, хлором, бромом. В отличие от $[\text{Rh}(\text{CN})_6]^{3-}$ он не восстанавливается полярографически. При кипячении $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ с серной кислотой из раствора выделяет нерастворимый $\text{Ir}(\text{CN})_3$.

Палладий. $\text{Pd}(\text{CN})_2$ — желтоватый осадок, нерастворимый в воде, немного растворимый в кислотах и легко растворяющийся в аммиаке. Образуется при взаимодействии солей палладия (II) с $\text{Hg}(\text{CN})_2$ [512]. Малую растворимость в воде $\text{Pd}(\text{CN})_2$ используют для открытия и определения палладия, а также для его отделения от других металлов. В избытке цианидов щелочных металлов $\text{Pd}(\text{CN})_2$ растворяется, образуя бесцветный $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ [512].

Устойчивость в растворе $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}$ весьма велика ($\text{p}K = 51,5$) [605] и превосходит устойчивость комплексных галогенидов, аммиакатов, роданидов и нитритов палладия. Благодаря этому комплексный цианид используют в некоторых косвенных объемных методах определения палладия. Окислительно-восстановительный потенциал пары $[\text{Pd}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Pd}$, по последним данным [1155], равен 0,41в.

Платина. Комплексные цианиды платины(II), образующиеся при взаимодействии $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ с KCN [512], относятся к наиболее устойчивым соединениям ($\text{p}K [\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ равен 41,0 [206]). Они не склонны к реакциям замещения, с трудом восстанавливаются до металла. Потенциал системы $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}/\text{Pt} \simeq 0,09 \text{ в}$ [203]. Бесцветный $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ склонен к образованию яркоокрашенных аддуктов с водой, спиртом, некоторыми комплексными соединениями платины (IV) благодаря возникновению непрочных связей $\text{Pt}—\text{Pt}$ [247].

Получить $[\text{Pt}(\text{CN})_6]^{2-}$ окислением $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-}$ не удается даже с помощью таких сильных окислителей, как $\text{Ce}(\text{IV})$, KClO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, VO_2^+ [464]. Нельзя получить комплексный цианид платины(IV) и при взаимодействии соединений платины(IV) с KCN . $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$ были синтезированы замещением ионов иода на ионы CN^- в иодоплатинате [638]. Нормальный потенциал реакции $[\text{Pt}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{Cl}^- + 2\text{e} = [\text{Pt}(\text{CN})_4\text{Cl}_2]^{2-}$ высок и равен 0,89в [1155].

Соединения платиновых металлов, содержащие олово(II)

Несмотря на широкое использование в аналитической практике реакций платиновых металлов с хлоридом олова(II) химизм процесса и природа продуктов реакции до недавнего времени не были известны. В настоящее время установлено, что окрашенные частицы существуют в растворах в виде комплексных анионов, содержащих во внутренней сфере $[\text{SnCl}_3]^-$, либо $[\text{SnCl}_3]^-$ и галоген, который иногда играет роль мостика. Ионы $[\text{SnCl}_3]^-$ [1852] образуются в сильносолянокислой среде из SnCl_2 и Cl^- .

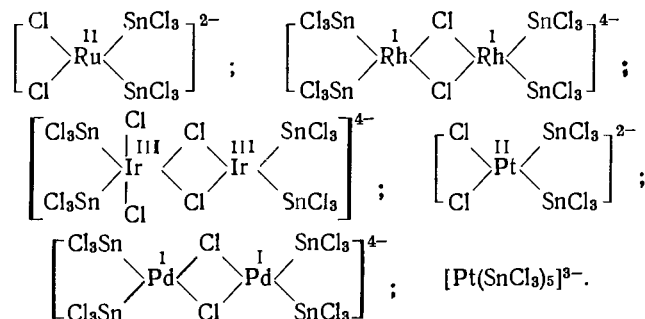
Для всех комплексов платиновых металлов с хлористым оловом характерно наличие связи платиновый металл — олово. Некоторые

Оптические характеристики тетраметиламмониевых солей комплексных анионов платиновых металлов, содержащих олово(II), в растворе HCl (1:1) [1289]

Ru		Rh		Ir		Красный изомер Pt		Желтый изомер Pd	
λ_{\max} , н.м.	ϵ_{\max}	λ_{\max} , н.м.	ϵ_{\max}	λ_{\max} , н.м.	ϵ_{\max}	λ_{\max} , н.м.	ϵ_{\max}	λ_{\max} , н.м.	ϵ_{\max}
306	$1,5 \cdot 10^4$	303	$6,8 \cdot 10^4$	326	$1,0 \cdot 10^4$	254	$1,6 \cdot 10^4$	254	$1,3 \cdot 10^4$
						310*	$1,2 \cdot 10^4$	278	$1,2 \cdot 10^4$
439	$1,1 \cdot 10^3$	425	$1,1 \cdot 10^3$			410	$1,6 \cdot 10^3$	310	

* Раствор в ацетоне.

из образующихся комплексных анионов были выделены в твердую фазу в виде солей с такими катионами, как $[R_4N]^+$, $[Ph_4As]^+$, $[Ph_3PH]^+$ и $[Ph_3MP]^+$.⁻ Считают, что анионы имеют следующий состав [975, 1289, 1320]:



Группы $[\text{SnCl}_3]^-$ могут обратимо обмениваться на CO или окись метирила [710]. В твердом состоянии соединения устойчивы на воздухе, за исключением соединений платины, которые взаимодействуют с кислородом. Комплексы с хлоридом олова(II) характерны для низших степеней окисления платиновых металлов.

Для плоских комплексов рутения (II) и платины (II) возможны изомеры, найденные пока только для платины, причем *цис*-изомер имеет желтую окраску, а *транс*-изомер — красную. Равновесие между изомерами зависит от соотношения платины и олова и температуры раствора. *транс*-Изомер менее устойчив, так как наличие двух $[\text{SnCl}_3]^-$ на одной координате приводит к ослаблению π -связи платины с оловом¹. В табл. 38 приведены положения максимумов

¹ Недавно [265а] получены оптические характеристики и константы диссоциации *цис*- и *транс*-изомеров. Константа диссоциации *транс*-изомера равна $(3,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-8}$, *цис*-изомера — $1,5 \cdot 10^{-6}$. В электронном спектре поглощения *транс*-изомера имеются полосы с 275, 375 нм ($\epsilon = 13400$), 430 нм ($\epsilon = 6600$); *цис*-изомера; 255, 310 нм ($\epsilon = 36000$) и 400 нм ($\epsilon = 7900$).

полос поглощения в спектрах комплексов платиновых металлов с хлоридом олова(II), выделенных в твердую фазу, и ϵ_{\max} .

Спектрофотометрическое изучение комплексов родия [1118], иридия [1117], палладия [665], платины [1470] с хлористым оловом (II) в растворе показало, что в зависимости от концентрации платинового металла, олова, кислоты, Cl^- -ионов и температуры образуются различные продукты, которые часто отличаются от соединений, выделяемых в твердую фазу. Двухядерные комплексы в разбавленных растворах обнаружены не были. По-видимому, они образуются в концентрированных растворах (0,1 M) платиновых металлов. В более разбавленных растворах (10^{-4} M), если и образуются двухядерные комплексы за счет хлор-мостиков, то они быстро разрушаются и возникают новые соединения с ионами $[\text{SnCl}_3^-]$ или Cl^- в зависимости от относительной концентрации этих компонентов в растворе.

В табл. 39 приведены оптические характеристики и концентрационные условия доминирования некоторых окрашенных комплек-

Таблица 39

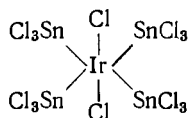
Оптические характеристики и условия доминирования отдельных комплексных форм соединений платиновых металлов с SnCl_2 (II)

Металл	Окраска комплексного соединения	Концентрационные условия, M	Оптические характеристики		Литература
			λ_{\max} , нм	ϵ_{\max}	
Rh	Красная	$[\text{Rh}] = 2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{SnCl}_2] = 0,1$; $[\text{HCl}] = 2$	296 469	$4,88 \cdot 10^4$ $3,97 \cdot 10^3$	[1118]
	Желтая	$[\text{Rh}] = 2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{SnCl}_2] = 0,02$; $[\text{HCl}] = 12$	314 420	$2,78 \cdot 10^4$	[1118]
Ir	Желтая	$[\text{Ir}] = 2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{SnCl}_2] = 1$; $[\text{HCl}] = 2$	357	$3,5 \cdot 10^4$	[1117]
	"	$[\text{Ir}] = 2 \cdot 10^{-4}$; $[\text{SnCl}_2] = 0,1$; $[\text{HCl}] = 6$	294	$2,5 \cdot 10^4$	[1117]
	"	$[\text{Ir}] = 2 \cdot 10^{-4}$ $[\text{SnCl}_2] = 0,1$; $[\text{HCl}] = 2$ при т. кип.	325	$4,75 \cdot 10^4$	[1117]
Pd	Желтая	$[\text{Pd}] = 3,1 \cdot 10^{-5} - 3,55 \cdot 10^{-4}$; $[\text{SnCl}_2] = 0,91 \cdot 10^{-3} - 7,28 \cdot 10^{-3}$	420	$6,6 \cdot 10^3$	[665]
	Красная	$[\text{Pd}] = 3,05 \cdot 10^{-5} - 9,15 \cdot 10^{-5}$; $[\text{SnCl}_2] = 7,45 \cdot 10^{-2} - 0,1864$; $[\text{HCl}] = 4$; $\mu = 4,0$	355	$\sim 1 \cdot 10^4$	[665]
			420	$\sim 6 \cdot 10^3$	[665]
Зеленая	$[\text{Pd}] 3,1 \cdot 10^{-5} - 3,55 \cdot 10^{-4}$; $[\text{SnCl}_2] = 2,73 \cdot 10^{-2} - 4,55 \cdot 10^{-2}$; $[\text{HCl}] = 4$; $\mu = 4,0$	380 465	$8,5 \cdot 10^3$ $3,5 \cdot 10^3$	[665]	

сов в растворах. Для родия обнаружено существование в растворе трех комплексов. Красный комплекс характеризуется наличием в электронном спектре двух полос поглощения с максимумами в области 296 и 469 нм, желтый имеет две полосы поглощения с максимумами при 314 и 420 нм.

Существует и промежуточное соединение, электронный спектр которого характеризуется одной полосой поглощения с максимумом при 372 нм. Выделить эти соединения в твердую фазу в виде солей с трифениларсином и триметилбензиламином (ТМБА) не удалось. Были получены следующие соединения: $(\text{Ph}_3\text{As})_3[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_4]\text{SnCl}_2$, $(\text{ТМБА})_3[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_4] \cdot 2\text{ТМБА} \cdot \text{SnCl}_3 \cdot \text{SnCl}_2$, спектры которых отличались от спектров поглощения комплексов, находящихся в растворе.

Для иридия установлено существование в растворе трех соединений, одно из которых получается при нагревании. Его удалось выделить в твердую фазу с помощью триметилбензиламина в виде соединения состава $(\text{ТМБА})_3[\text{IrCl}_2(\text{SnCl}_3)_4] \cdot 2\text{ТМБА} \cdot \text{SnCl}_3$. Спектр этого соединения в ацетонитриле и спектр соединения, образующегося в растворе при нагревании, совпадают. Соединение содержит одноядерный анион



Для палладия показано существование в растворе трех различно окрашенных комплексов. Желтая и красная формы находятся в растворе в состоянии динамического равновесия.

Зеленая форма — наиболее устойчива и образуется в качестве конечного продукта при всех концентрациях кислоты, палладия и олова. Скорость образования ее увеличивается с увеличением концентрации SnCl_2 . При очень высоких концентрациях SnCl_2 зеленый цвет раствора изменяется на бурый и из раствора постепенно выделяется металлический палладий.

В недавно опубликованной работе [298a] уточнены условия образования комплексных соединений всех шести элементов платиновой группы с SnCl_2 и приведены их характеристики, в некоторых случаях отличающиеся от полученных ранее.

Комплексные соединения с органическими реагентами

Многие очень важные аналитические реакции платиновых металлов основаны на процессах комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами, функциональные группы которых содержат атомы, способные к образованию донорно-акцепторных связей (N, O, S). Наиболее устойчивые комплексы с большинством элементов образуют серусодержащие органические лиганды за счет

незаполненных *d*-орбит металла и электронной структуры атома серы, допускающей образование π -дативной связи.

В качестве реагентов на платиновые металлы изучено очень большое число органических соединений: аминов, аминокислот, азосоединений, оксимов (монооксимов и α -диоксимов), аминонитрозофенолов, аминонитрозофталилов, гетероциклических оснований, кетонов, кислот алифатического и ароматического ряда, а также тиокислот и их амидов, тиоспиртов и тиокетонов, тиазолов и многих других [424].

В результате комплексообразования ионов металлов с органическими лигандами возникают соединения, имеющие характерные окраски, малую растворимость в водных растворах, хорошую растворимость в органических растворителях и другие характеристики, используемые в различных областях аналитической химии платиновых металлов.

Несмотря на успешное применение органических реагентов в анализе платиновых металлов, сведения о продуктах реакции часто ограничиваются их составом. Что касается механизма реакций, кинетических и термодинамических свойств образующихся соединений, а также их строения, окислительно-восстановительных потенциалов, то во многих случаях данные или очень ограничены или отсутствуют. Наиболее изучен механизм взаимодействия органических реагентов с палладием и, в частности, палладия с α -диоксимами. Реакции органических реагентов с другими элементами, как правило, очень мало изучены.

Далее приведены сведения о соединениях платиновых металлов с наиболее часто применяемыми и наиболее изученными органическими реагентами, рассмотрены их свойства и показаны области использования этих соединений в анализе.

Помимо комплексов, в которых органические соединения выступают в качестве лигандов, большую роль в аналитической химии платиновых металлов играют соединения типа ионных ассоциатов, образуемые ацидокомплексными анионами платиновых металлов с различными органическими аминами, а также соединениями типа четвертичных аммониевых оснований (соли тетрафениларсония, фосфония и др.).

Иногда для косвенного определения отдельных элементов используют окислительно-восстановительное взаимодействие между солями платиновых металлов и органическим реагентом, приводящее к образованию характерно окрашенных продуктов. Органические реагенты в ряде случаев играют роль восстанавливающих или маскирующих средств для элементов, мешающих определению платиновых металлов. Сведения об использовании такого типа реагентов приведены в соответствующих разделах, касающихся методов определения, разделения и концентрирования платиновых металлов.

Внутрикомплексные соединения платиновых металлов с оксидами известны для палладия(II), родия(III) и родия(II), иридия(III), платины(II); для палладия(II) и платины(II) характерно образование плоскоквдратных *бис*-диоксиматов; для остальных металлов — октаэдрических комплексов, в которых места на координате, перпендикулярной плоскости *бис*-диоксимата, занимают неорганические лиганды с образованием соответствующих смешанных соединений либо третья молекула диоксима, что приводит к получению *транс*-диоксиматов металлов.

Для всех диоксиматов платиновых металлов характерна высокая термодинамическая устойчивость в растворах и сильно выраженная кинетическая инертность к процессам замещения. Некоторые количественные термодинамические и кинетические данные известны только для *бис*-(диметилдиоксимато)палладия.

Сведения о взаимодействии рутения и осмия с α -диоксимами в литературе отсутствуют.

Родий. Соединения родия с α -диоксимами описаны [573, 574, 609, 645, 1046, 1618]. Данные рентгеноструктурного анализа о строении соединений родия(III) с α -диоксимами в литературе отсутствуют, однако в настоящее время не подлежит сомнению, что связь родия с диметилглиоксимом осуществляется через азот, и молекулы диметилглиоксима расположены в одной плоскости, что подтверждается возможностью замещения обеих групп диметилглиоксима одной молекулой тетракоординированного этилендиаминбиссалицилальдегида [1046]. *транс*-Расположение галогенов подтверждается возможностью получения смешанных соединений типа $M^I[Rh(HD)_2Cl]_2$, $M^I[Rh(HD)_2ClBr]$ [609] и $[Rh(HD)_2SO_3]_2^{3-}$ [573].

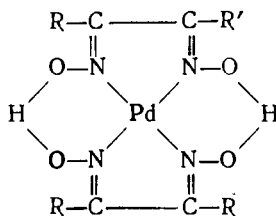
Синтезированы также следующие смешанные комплексы родия(III) с диметилглиоксимом и другими лигандами: $[RhCl_2(HD)_2]$, $[RhCl(HD)_2NH_3] \cdot H_2O$, $[Rh(HD)_2(NH_3)_2]Cl \cdot 5H_2O$ [573], кроме того ряд сульфитопроизводных $[CNH(NH_2)N]_3[Rh(SO_3)_2(HD)_2] \cdot 2H_2O$ и другие и проведено исследование их спектров [574]. Для родия(III) и родия(II) получены также тридиметилдиоксиматы [1046]. Известны соединения родия с α -фурилдиоксимом [491], содержащие две молекулы реагента.

Спектрофотометрически определена константа протонизации *бис*-(диметилглиоксимато)диамминродия(III) при 20—22°C: $[Rh(HD)_2(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons H^+ + [Rh(HD)(D)(NH_3)_2]$, $pK = 7,11 \pm 0,04$ [573].

Иридий. Получено соединение иридия с диметилглиоксимом состава $[Ir(HD)_2Cl_2]^+$ [349a], но строение его не установлено. В отличие от соединений родия сходного состава замещения галогена даже в очень жестких условиях (повышенное давление и температура) не наблюдается.

Палладий. Для иона палладия(II) известно большое число соединений с α -диоксимами, отличающихся структурой органического

радикала, где R и R' — алифатический, ароматический, гетероциклический или алилциклический радикалы,



Молекулы внутримолекулярных соединений палладия(II) с α -диоксимами изоструктурны с *бис*-диоксиматом никеля(II) и платины(II) [1113, 1552, 1911], обладают структурой симметрии D_{4h} [1911] или, по мнению других авторов, структурой D_{2h} [1479]. Данные рентгеноструктурного анализа о строении отдельных молекул *бис*-(диоксимато)палладия ограничены и противоречивы [740, 1045, 1552, 1911]. Имеются сведения о наличии в таких молекулах сильных ассимметричных водородных связей, чем объясняется различие в расстояниях N — O [646, 1096, 1552, 1911]. Измерения магнитной восприимчивости образцов *бис*-(диоксимато)палладия [781] показали диамагнитный характер исследуемых молекул и их планарную низкоспиновую конфигурацию dsp^2 .

В кристаллическом состоянии плоскостные молекулы *бис*-(диоксимато)палладия располагаются друг под другом таким образом, что атомы палладия образуют слабые межмолекулярные металл-металлические связи. Но вопрос о природе металл-металлического взаимодействия до настоящего времени является нерешенным и спорным [777a], а их роль в объяснении некоторых физических и физико-химических свойств *бис*-(диоксимато)палладия в кристаллическом состоянии [777a], и прежде всего их спектров поглощения, преувеличивается. Кроме того, каждая из молекул в кристалле повернута в плоскости по отношению к другой на угол 90° [777a]. Исключение составляет *бис*-(1,2-циклогептандиондиоксимато)палладий, для молекул которого угол поворота менее 90° [777a], в связи с чем наблюдается пониженная симметрия кристалла по сравнению с кристаллами других диоксиматов палладия.

В водных растворах структура *бис*-(диоксимато)палладия иная, чем в кристаллическом состоянии: по-видимому, происходит дополнительная координация молекул воды [906, 1050].

Соединения палладия с α -диоксимами отличаются очень высокой термодинамической устойчивостью, практически нерастворимы в воде и разбавленных кислотах, но хорошо растворяются в аммиаке, щелочах и различных органических растворителях. Способность *бис*-(диоксимато)палладия растворяться в щелочах обусловлена кислотными свойствами соединений, образующих в результате гидролиза смешанные гидроксо-*бис*-(диоксимато)палладия по уравнению: $Pd(HD)_2H_2O \rightleftharpoons Pd(HD)_2OH^- + H^+$ [586, 673, 903, 906]. Последние

в растворе имеют структуру тетрагональной пирамиды, либо искаженного октаэдра, в вершинах которого находятся молекулы воды и гидроксил-ион $[Pd(HD)_2H_2OON]^-$ [906, 1050]. Чем более устойчив *бис*-(диоксимато)палладий, тем меньше его склонность к образованию соответствующего смешанного гидроксо-*бис*-(диоксимато)-палладия (табл. 40).

Т а б л и ц а 40

Константы образования смешанных соединений гидроксо-*бис* (диоксимато) палладия

($t^\circ = 20 \pm 1^\circ C$; $\mu = 1,0 (Na^+) (OH^-, ClO_4^-)$ [586])

$[Pd(HD)_2OH]^-$	$lg K_{OH}$	Литература
Гидроксо- <i>бис</i> -(диметилдиоксимато)палладий	$5,6 \pm 0,2$	[85, 903]
Гидроксо- <i>бис</i> -(α -бензилдиоксимато)палладий	$4,8 \pm 0,2$	[586, 908]
Гидроксо- <i>бис</i> -(1,2-циклогександиондиоксимато)палладий	$3,8 \pm 0,2$	[673]
Гидроксо- <i>бис</i> -(1,2-циклопентандиондиоксимато)палладий	$3,3 \pm 0,2$	[10]
Гидроксо- <i>бис</i> -(α -фурилдиоксимато)палладий	$3,3 \pm 0,2$	[673]

Количественные сведения об устойчивости *бис*-(диоксимато)палладия получены путем сочетания метода распределения и реакций конкурирующего комплексообразования с α -диоксимами и галогенид- или роданид-ионами в кислой среде. В табл. 41 приведены физико-химические характеристики различных *бис*-(диоксимато)-палладия.

Исследован также состав комплексов палладия(II) с α -фурилмонооксимом и салицилальдоксимом [586, 667]: методами химического анализа и экстракции показано образование комплекса $Pd(HD)_2$ при pH 4—10 и $Pd(HD)_2(H_2D)$ при pH < 1; в щелочной среде образуются гидроксокомплексы $Pd(HD)_2OH^-$ с константами образования $lg K_{OH} = 3,5 \pm 0,2$ для гидроксо-*бис*-(α -фурилмонооксимато)-палладия и $4,0 \pm 0,2$ для гидроксо-*бис*-(салицилальдоксимато)-палладия [586].

Проведено сопоставление электронных спектров различных *бис*-(диоксимато)палладия в ряде органических растворителей [9, 586, 1267].

Платина. Впервые *бис*-(диметилглиоксимато)платина была выделена в кристаллическом состоянии Чугаевым [646] при обработке кипящего водного раствора тетрахлороплатинита калия спиртовым раствором диметилглиоксима. Известны также и другие методы получения этого внутрикомплексного соединения, основанные на его осаждении спиртовым раствором диметилглиоксима из комплексов четырехвалентной платины в присутствии различных восстановителей: сульфата натрия [907], формиата натрия [1893].

В кристаллическом состоянии *бис*-(диметилглиоксимато)платина обладает плеохроизмом: в зависимости от способа получения, дис-

Физико-химические характеристики бис-(диоксимато)палладия

бис-(Диоксимато)палладий	λ_{\max} , мμ	$\epsilon_{\max} \cdot 10^{-4}$	$K_{\text{уст}}$		Литература
			$\mu = 1$ при (20+1)°C	конкурирующий реагент	
бис-(Диметилдиоксимато)палладий	242	2,22	34,1±0,5	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻	[386]
	275	1,26			[781]
	374	0,181			[903]
бис-(1,2-Циклогександиондиоксимато)палладий	242	2,74	43,0±0,5	SCN ⁻	[488, 586]
	274	1,39			[10]
	383	0,195			
бис-(α-Бензондиоксимато)палладий	324	1,96	34,6±0,5	Cl ⁻ , Br ⁻ , SCN ⁻	[586]
	245	3,27			[908]
	267	3,56			
бис-(α-Фурилдиоксимато)палладий	297	2,5	43,7±0,5	SCN ⁻	[673]
		4,11			[428, 586]
	380	2,2			[286]
		2,38			[428]
		2,5			[1338, 1779]

перности соединения образуются кристаллы от коричневой до сине-фиолетовой окраски.

Данные рентгеноструктурного анализа указывают на плоскоквадратное строение Pt(HD)₂, изоструктурное с бис-(диметилдиоксимато)палладием и никелем [1113]. Водородная связь в молекуле бис-(диметилглиоксимато)платины сравнима с водородной связью в аналогичном соединении палладия [1153].

Комплексы Pt(HD)₂ и Pd(HD)₂ очень близки по межатомным расстояниям, инфракрасные спектры этих соединений почти идентичны [1253]. Плоскоквадратные комплексы платины [681], имеющие низко-спиновую конфигурацию, обладают значительной кинетической инертностью к процессам замещения. Вследствие этого выделение Pt(HD)₂ происходит во времени (в течение 300—400 час. при 20—25°С и 2 час. при 90°С). На этом основана возможность количественного осаждения бис-(диметилглиоксимато)палладия в присутствии платины. Однако близость эффективных радиусов Pd²⁺ и Pt²⁺ ($r_{\text{Pt}} = 0,80 \text{ \AA}$ и $r_{\text{Pd}} = 0,80 \text{ \AA}$ [545]), одинаковые координационные числа и полная изоструктурность приводят к увеличению скорости образования Pt(HD)₂ в присутствии палладия(II) и заметному соосаждению платины с кристаллами Pd(HD)₂. В анализе для уменьшения этого явления прибегают к переосаждению палладия. Для бис-(диметилглиоксимато)платины, как и для бис-(диметил-

глиоксимато)палладия, характерна растворимость в щелочах и в аммиаке за счет образования гидроксо-бис-(диметилглиоксимато)-платины, т. е. отмечается склонность данного элемента проявлять координационные числа больше 4.

Комплексопаты

Комплексы с нитрилотриуксусной (НТА) и этилендиаминтетрауксусной (ЭДТА) кислотами (комплексонами), в которых лиганд может быть присоединен к металлу через азот аминогрупп и кислород карбоксильных групп, обладают значительной устойчивостью в растворах. Соединения с НТА известны только для палладия. Соединения с ЭДТА получены для всех платиновых металлов, кроме осмия.

Вследствие восстановительных свойств ЭДТА первой стадией ее взаимодействия с хлоридами рутения(IV), иридия(IV) и платины(IV) является восстановление их до более низких степеней окисления, после чего происходит образование комплексонатов.

Комплексный хлорид палладия(II) реагирует с ЭДТА (H_4Y^4) при комнатной температуре, хлорид рутения(III) при нагревании, хлориды платины(II), родия(III) и иридия(III) при кипячении. Комплексонаты иридия(III) образуются в условиях, способствующих лабильности ионов хлора в исходном хлориде иридия. Отношение M: ЭДТА во всех комплексах с ЭДТА равно 1: 1. ЭДТА в плоских комплексах палладия и платины занимает 2 или 4 координационных места, а в октаэдрических комплексах родия и рутения — 4 или 5 мест.

Комплексопаты платиновых металлов хорошо растворимы в воде. В растворах, в зависимости от pH, образуются несколько соединений, состав которых определяется акваацией и гидролизом исходного комплексного хлорида и степенью протонирования ЭДТА. В растворах, содержащих ионы хлора или брома, образуются моно- и дигалогидокомплексонаты. Эти соединения получены в твердом виде. Комплексонаты палладия, родия и платины используют для спектрофотометрического, титриметрического и полярографического определения, а также в некоторых методах разделения платиновых металлов [252а]. Различие в условиях образования комплексонатов из хлоридов обуславливает избирательность этих методов.

Рутений. Комплексные аква-, хлоро- и дихлорокомплексонаты $RuNH_2O$, $RuNYCl^-$, RuH_2YH_2OCl , $RuH_2YCl_2^-$ образуются при нагревании растворов $Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$ с двунаатриевой солью ЭДТА (Na_2H_2Y) и выделены из растворов в виде светло-желтых солей натрия [259, 1494]. При $pH > 3$ из раствора осаждаются нерастворимые продукты гидролиза. При растворении в воде $NaRuNYCl$ и $NaRuH_2YCl_2$ ионы хлора быстро выходят из внутренней сферы

¹ Y^{4-} -анион ЭДТА $[(OOCCH_2C)_2N-CH_2-CH_2-N(CH_2COO)_2]^{4-}$.

комплекса и образуется RuYH_2O^- . Этот комплекс преобладает в разбавленных растворах всех комплексонатов рутения.

Нейтрализация H^+ -иона из координированной молекулы воды приводит к образованию гидроксиокомплексоната, склонного к полимеризации и способного к обратимому присоединению кислорода [258]. Реакция с кислородом сопровождается резким изменением окраски. Предполагают, что оксигенированное соединение является димером, в котором O_2 служит мостиком, а формальная степень окисления рутения равна 3,5 [258]. Подобного рода соединения образуются при действии перекиси водорода на растворы хлоридов и аквокомплексонатов [258]. Их яркая окраска используется для спектрофотометрического определения рутения [257].

Родий. Комплексонаты родия RhNYH_2O , RhYH_2O^- , RhNYCl^- образуются в растворе при кипячении хлорородиата с $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ [263, 1457, 1940] и при реакции гидроокиси родия(III) с ЭДТА в автоклаве [1036]. Соли натрия выделены в твердую фазу. При pH 2—5 в разбавленных растворах преобладает аквокомплексонат RhYH_2O^- , при $\text{pH} > 5$ к нему примешивается гидроксиокомплексонат, а при $\text{pH} > 7$ выделяются нерастворимые продукты гидролиза [262]. В растворах, содержащих ионы Cl^- и Br^- , образуются моно- и дигалоидокомплексонаты [263, 1036], которые превращаются в аквокомплексонаты в гораздо более жестких условиях, чем соответствующие комплексонаты рутения и палладия.

Иридий. Монохлорокомплексонат иридия(III) KIrNYCl образуется в более жестких температурных условиях, чем соответствующие комплексонаты рутения(III) и родия(III). Одновременно в растворе образуются полиядерные комплексонаты иридия(III) [260a]. Комплексонаты иридия не подвергаются гидролизу вплоть до pH 14. При реакции иридия(IV) с ЭДТА в щелочной среде в условиях, рекомендованных для спектрофотометрического определения иридия [1456], образуется гидроксиокомплекс иридия(IV).

Палладий. В солянокислых растворах $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ реагирует с хлоридом палладия при комнатной температуре с образованием комплексоната PdYCl_2^{4-} , в котором лиганд присоединен к палладию только посредством двух атомов азота [264, 891].

$\text{H}_4\text{PdYCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ легко растворим в воде и сохраняет свой состав в растворе, содержащем избыток ионов хлора [264]. В перхлоратных растворах (с pH 2—10), а также в растворах хлорида палладия с малой концентрацией Cl^- -ионов (с pH 4—8) образуется PdY^{2-} или $\text{PdY}(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ [264, 668, 1454], в котором, по мнению [264], ЭДТА присоединена к палладию бидентатно. Комплексы с тетрадентатным лигандом H_2PdY и C_2PdY_2 выделены из растворов H_4PdYCl_2 после осаждения ионов хлора и нейтрализации H^+ карбоксильных групп [264, 918]. При $\text{pH} > 8$ в растворе образуются гидроксиоакво- и хлораквокомплексонаты, а при $\text{pH} > 10$ — дигидроксиокомплексонаты [668, 918].

С НТА палладий образует два соединения, которые в зависимости от концентрации НТА содержат во внутренней сфере 1 или 2 моле-

кулы НТА. Состав комплекса с отношением Pd : НТА = 1 : 2 меняется при изменении рН [1009].

Платина. Образование комплексонатов платины(II) происходит при кипячении растворов $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ с $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$. В солянокислых растворах образуется H_4PtYCl_2 с бидентантно присоединенной H_4Y . Это соединение выделено в твердом виде [255, 918]. Оно растворимо в воде и сохраняет свой состав в присутствии избытка ионов хлора. В отсутствие избытка хлор-ионов при увеличении рН от 2,5 до 8,0 вследствие последовательной нейтрализации протонов всех четырех карбоксильных групп Y^{4-} присоединяется к платине тетрадентатно, и $\text{PtH}_2\text{Y}(\text{H}_2\text{O})_2$ переходит в $[\text{PtHY}]^-$ и $[\text{PtY}]^{2-}$. При рН > 8 в растворе образуются гидроксокомплексонаты платины [255].

Как показало спектрофотометрическое исследование, при взаимодействии эквимолекулярных количеств $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ в растворе образуется комплексонат платины(IV). При продолжительном выпаривании этого раствора происходит восстановление платины(IV) до платины(II) и даже до металла. При кипячении с избытком $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ комплексонат платины(IV) переходит в комплексонат платины(II) [254].

Соединения с тиомочевинной

Все платиновые металлы в кислых растворах образуют комплексные соединения с тиомочевинной. Устойчивые и интенсивно окрашенные тиомочевинные соединения используют для спектрофотометрического определения осмия, рутения и палладия, для полярографического определения родия, палладия [1560], а также для амперометрического определения палладия.

На большей устойчивости тиомочевинных комплексных соединений осмия основано отделение рутения от осмия с помощью диэтилдитиофосфорной кислоты [98]. Осаждение палладия тиомочевинной в слабощелочной среде применено для его гравиметрического определения [721].

Разложение тиомочевинных комплексных соединений всех шести платиновых металлов в сернокислом растворе при высокой температуре с образованием плохорастворимых сульфидов делает возможным количественное осаждение с последующим гравиметрическим определением каждого из платиновых металлов и групповое осаждение с целью концентрирования (обогащения) (см. гл. VI) [176, 493, 497]. Несмотря на довольно широкое использование тиомочевинны в анализе, соединения платиновых металлов с этим реагентом изучены все еще недостаточно.

Рутений. Реакция солей рутения с тиомочевинной в кислой среде, приводящая к образованию интенсивной синей окраски раствора, предложенная вначале для качественного открытия рутения [1788, 1925], применяется для количественного колориметрического и спектрофотометрического его определения [176, 179, 437].

Тиомочевина восстанавливает рутений(IV) до рутения(III),

который, согласно [1266], образует в растворе два комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^+$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2]^0$ и реагирует как слабая кислота. Константа нестойкости комплекса $[\text{RuNH}_2\text{CSNH}_2]^{2+}$ при ионной силе $\mu = 3,0$ равна $6,13 \cdot 10^{-2}$ [4, 1266].

По утверждению [437], синяя окраска раствора обусловлена образованием комплекса $[\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3]^{3+}$, протекающим по уравнению



причем тиомочевина реагирует как нейтральная молекула и связана с рутением через серу.

Оптимальными условиями образования синего комплекса является 6 M HCl и концентрация реагирующих компонентов $> 10^{-3} \text{ M}$. При меньших концентрациях реагирующих веществ образуется комплекс с соотношением тиомочевины к рутению, равным 2. Константа нестойкости (K_3) $[\text{Ru}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3]^{3+}$ равна $1,37 \cdot 10^{-5}$.

По наблюдениям [1788], замещение даже одного из водородов в одной из аминогрупп тиомочевины приводит к отсутствию цветных реакций этих производных с осмием, но это не препятствует образованию окрашенных соединений с рутением. Многие производные тиомочевины применяют для колориметрического определения рутения [79, 176, 1128, 1336]. В этанольном растворе изучено ступенчатое комплексообразование рутения с производными тиомочевины (табл. 42).

Осмий Осмий(III) образует с избытком тиомочевины в кислой среде окрашенное в красный цвет растворимое комплексное соединение состава $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6\text{Cl}_3]$ [436, 645, 1694], устойчивое в растворах высокой кислотности. Эта реакция применяется для качественного и количественного определения осмия.

В присутствии большого количества хлоридов могут образовываться желто-коричневые смешанные комплексные катионы $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_5\text{Cl}_2]$ и $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4\text{Cl}_2\text{Cl}]$.

В растворе сульфатов при недостатке тиомочевины четырехокись осмия дает малорастворимую соль $[\text{OsO}_2(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]\text{SO}_4$, которая растворяется в солянокислом растворе тиомочевины с образованием гексатиомочевинного соединения, выделенного в твердую фазу в виде моногидрата.

Розовая окраска тиомочевинного соединения осмия(III) связана с присоединением последней, шестой молекулы тиомочевины. Приблизительное значение константы нестойкости (K_6) $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{3+}$ в растворе равно $7,3 \cdot 10^{-3}$ [436].

Родий При действии тиомочевины на хлорородиат натрия был получен ряд соединений $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_5 \cdot \text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6\text{Cl}(\text{NO}_2)_2$ [493]. Изучен электронный спектр поглощения соединения $[\text{Rh}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{3+}$ в водном растворе, предложено отнесение полос [1719].

**Характеристика комплексов рутения с тиомочевинной
и ее производными в водно-спиртовой среде [439]**

Реагент	λ , м μ	ϵ	Константы равновесия		
			K_1	K_2	K_3
Тиомочевина	620	2900	$4,2 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Феиллтиомочевина	640	3070	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-4}$
Дифенилтиомочевина	620	3400	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
о,о-Дитолиялтиомочевина	615	3750	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
п, п'-Дитолиялтиомочевина	630	3150	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$
Фениленттиомочевина	680	3900	$2,4 \cdot 10^{-5}$	$6,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Метиллтиомочевина	585—610	1620	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Иридий. Взаимодействие хлороиридата аммония с тиомочевинной сопровождается восстановлением иридия(IV) до иридия(III) и в зависимости от условий приводит к образованию тритиомочевинного комплексного соединения состава $[\text{Ir}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_3\text{Cl}_3]$ и высуших продуктов замещения: $[\text{Ir}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ir}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Ir}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]\text{Cl}_3$ [493].

Палладий. Комплексные хлориды палладия(II) при взаимодействии с избытком тиомочевины образуют темно-красное растворимое соединение палладия состава $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]\text{Cl}_2$, используемое для спектрофотометрического определения палладия [1526, 1909]. Его можно выделить в виде кристаллов при добавлении в раствор соляной кислоты [343].

По химическому поведению $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]\text{Cl}_2$ напоминает соответствующее соединение платины(II), но отличается от него меньшей устойчивостью в водных растворах. Соль легко разлагается при нагревании с выделением сульфида палладия. Сульфат тетратиомочевинного соединения палладия почти нерастворим в воде, но растворяется в концентрированной серной кислоте и выделяется без изменения при разбавлении раствора. Известно также соединение $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2\text{Cl}_2]$.

Спектрофотометрическое изучение комплексообразования палладия(II) с тиомочевинной в растворе хлоридов, бромидов и роданидов показало, что образуются смешанные соединения по реакции [666]: $[\text{PdX}_4]^{2-} + n\text{NH}_2\text{CSNH}_2 \rightleftharpoons [\text{PdX}_{4-n}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_n]^{2-n} + n\text{X}^-$, которые при избытке тиомочевины переходят в тетратиомочевинные соединения. Рассчитаны ступенчатые константы равновесия для систем $[\text{PdCl}_4]^{2-}$, $[\text{PdBr}_4]^{2-}$, $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$ и тиомочевина: $\lg K$ этих систем для комплексов с тремя и четырьмя молекулами тиомочевины во внутренней сфере равны 4,86 и 4,24; 4,65 и 4,18; 2,95 и 2,52 соответственно.

Платина. При действии избытка тиомочевины на комплексные хлориды платины(II) и платины(IV) при нагревании образуется растворимое окрашенное в желтый цвет комплексное соединение состава $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]\text{Cl}_2$ [343, 493]; при этом платина(IV) восстанавливается до двухвалентного состояния.

Тетратиомочевинное соединение устойчиво и может быть перекристаллизовано из водных растворов. При добавлении к раствору серной кислоты или сульфатов щелочных металлов выделяется бледно-желтый кристаллический осадок состава $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]\text{SO}_4$, который растворяется при осторожном нагревании в концентрированной серной кислоте, но при разбавлении снова выпадает в осадок. Получено также довольно устойчивое соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_2\text{Cl}_2]$. Соединения с меньшим количеством молекул тиомочевины, например соединение $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)\text{Cl}_3]^-$, мало изучены. С избытком тиомочевины они образуют желтое тетратиомочевинное соединение.

Соединения с дитиокарбамиатами

В качестве аналитических доступных реагентов наиболее часто применяют натриевые и аммонийные соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты. Натриевые соли хорошо растворимы в воде, этаноле и плохо растворимы в неполярных растворителях, таких как эфир и хлороформ.

Аналитические свойства карбаминатов определяются присутствием в молекуле двух донорных атомов серы, которые способны к взаимодействию с металлами, склонными к образованию нерастворимых сульфидов. Заместители при азоте не влияют существенно на прочность связи металл — сера, однако они оказывают влияние на некоторые свойства реагента, важные для аналитической химии: устойчивость по отношению к кислотам, восстановительные свойства, растворимость комплексов с металлами. Установлено, что монозамещенные дитиокарбаминаты менее устойчивы как в кислой, так и в щелочных средах и являются более сильными восстановителями, чем дизамещенные. Наличие в радикале при атоме азота гидроксильных и карбоксильных групп приводит к образованию комплексов, растворимых в воде, но не экстрагируемых органическими растворителями.

Дитиокарбаминаты тяжелых металлов в большинстве случаев представляют собой мономеры. Однако в тех случаях, когда реагенты содержат две $\text{S}=\text{C}-\text{S}^-$ -группы, могут образовываться полимерные соединения. К реагентам, образующим подобные соединения, относятся производные пиперазина и этилендиамина. Относительно строения дитиокарбаминатов платиновых металлов единого мнения нет.

Образование осадков в значительной степени зависит от условий, в которых проводят осаждение. Поэтому, подбирая условия осаждения, можно достичь высокой селективности. При нагревании

выше 100° С карбаминаты платиновых металлов разлагаются. Дитиокарбаминаты применяют для весового, объемного, колориметрического и гетерометрического определения металлов.

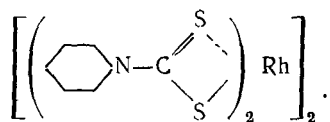
Рутений. Диметил-, диэтил- и дибутилдитиокарбаминаты рутения были выделены действием избытка соответствующего реагента на раствор $K_2[RuCl_6]$. Это — блестящие черные порошки, образующие в органических растворителях темно-красные растворы. Из этих растворов, добавляя абсолютный этанол и концентрированную соляную кислоту, можно выделить черные кристаллы. Карбаминаты рутения имеют состав $(R_1R_2NCSS)_3 Ru$ [176].

При пропускании окиси азота при 0°С в растворы этих соединений в хлороформе выделяются соединения $(R_1R_2NCSS)_3(NO)Ru$ [176].

Осмий. Дитиокарбаминаты осмия были выделены, но не изучены [1150].

Родий. Для родия получены соединения с диметил-, диэтил-, дипропил- и дибутилдитиокарбаминатами. Это — оранжево-красные порошки состава $(R_1R_2NCSS)_3Rh$ [176]. Выделить их из слабокислого раствора можно лишь при продолжительном кипячении с избытком реагента.

Получено также соединение с пиперидиндитиокарбаминатом, которому приписывают формулу [606].



Иридий. В тех же условиях, что и соединение родия, получены соединения иридия с диэтил-, пиперидин- и парааминофенилдитиокарбаминатом. Состав их нельзя считать окончательно установленным. По внешнему виду это бурые порошки.

Палладий. Из всех платиновых металлов палладий наиболее легко осаждается карбаминатами: осадки могут быть получены даже в сильнокислом растворе при комнатной температуре. Они имеют вид мелких порошков желтого цвета, плохо растворимых в воде, но хорошо растворимых в большинстве органических растворителей.

Выделены соединения палладия с диэтил-, диметил-, дипропил- и дибутилдитиокарбаминатом состава $(R_1R_2NCSS)_2Pd$ [176, 868, 917]. Нашли применение в анализе пиразолиндитиокарбаминаты [106, 869].

Для моноалкилдитиокарбаминатов (пропил-, бутил-, изоамил-производных) характерно образование при избытке палладия мало-растворимых соединений с соотношением палладия к реагенту, равным 1, в которых дитиокарбаминат проявляет свойства двухосновной кислоты [594, 869].

Платина. Карбаминаты платины представляют собой порошки лимонно-желтого цвета, которые при нагревании разлагаются. Образование осадка происходит при комнатной температуре [176].

Тиооксин (8-меркаптохинолин) C_9H_7NS взаимодействует в кислой среде со всеми платиновыми металлами с образованием тиооксинатов, растворимых в органических растворителях с интенсивным окрашиванием раствора. Это свойство используется для экстракционного разделения и спектрофотометрического определения элементов. Сведения о синтезе и свойствах тиооксина приведены в [53, 334].

Наиболее легко образуется тиооксинат палладия. Реакция протекает в обычных условиях. Для получения тиооксината платины при комнатной температуре требуется большой избыток реагента. Остальные элементы группы платины образуют тиооксинаты лишь при нагревании с большим избытком реагента. В табл. 43 приведены молярные коэффициенты экстинкции тиооксинатов платиновых металлов, растворенных в хлороформе, и условия экстракции [50].

Введение в молекулу тиооксината атомов хлора и брома повышает устойчивость образующихся внутрикомплексных соединений

Таблица 43

Условия экстракции и молярные коэффициенты светопоглощения растворов тиооксинатов платиновых металлов в хлороформе [51]

Тиооксинат	Максимум светопоглощения в $CHCl_3$, <i>н.м.</i>	ϵ экстракта	Условия экстракции (рН)
$Pd(C_9H_6NS)_2$	485	7500	11—4 <i>N</i> HCl
$Pt(C_9H_6NS)_2$	567	7600	2,5—5
$Rh(C_9H_6NS)_3$	465	11600	5,0—6,0
$Ir(C_9H_6NS)_3$	485	9950	7,6—9,0
$Ru(C_9H_6NS)_3$	555	7300	5,0—5,7
$Os(C_9H_6NS)_3$	557	11200	4,0—7,5

платиновых металлов с этими реагентами по сравнению с соответствующими 8-меркаптохинолинатами. Описаны соединения платиновых металлов с такими производными тиооксина, как 5-хлор-8-меркаптохинолин [631] и 5-бром-8-меркаптохинолин [51, 52]. Экстракционно-фотометрическими методами изучены условия образования, состав и спектры поглощения комплексов платиновых металлов с 5-хлор-8-меркаптохинолином в хлороформе и бензоле [631].

Рутений, осмий, родий и иридий образуют соединения типа $M^{III}(C_9H_5NSCl)_3$, а палладий и платина — $M^{II}(C_9N_5NSCl)_2$. Для

полного связывания палладия и платины в комплекс с 5-хлор-8-меркаптохинолином необходимо теоретическое количество реагента, для родия и иридия — 10-кратный его избыток, а рутения и осмия — 30-кратный избыток реагента.

Ниже приводятся сведения о тиооксинатах (8-меркаптохинолинатах) каждого из платиновых металлов [51].

Рутений. Тиооксин восстанавливает рутений (IV) до рутения (III), который в слабосолянокислом растворе при действии этанольного раствора $C_9H_6NSNa \cdot 3H_2O$ при нагревании дает соединение $Ru(C_9H_6NS)_3$.

Тиооксинат рутения мало устойчив в органических растворителях и постепенно разлагается на свету даже в присутствии избытка реагента.

Осмий. В слабокислых или слабощелочных растворах осмий (IV) и осмий(VIII) при взаимодействии с тиооксином восстанавливаются до осмия(III), и образуется соединение состава $Os(C_9H_6NS)_3$, получить которое в чистом виде не всегда удается.

Родий. В слабосолянокислом растворе при нагревании родий количественно осаждается при действии тиооксина в виде соединения $Rh(C_9H_6NS)_3$, растворимого в органических растворителях. Растворы не очень устойчивы и при хранении тиооксинат родия постепенно разлагается, особенно при сильном освещении.

Иридий. При взаимодействии тиооксина с комплексным хлоридом иридия(IV) наблюдается восстановление иридия(IV) до иридия(III), который только при нагревании с избытком реагента образует соединение состава $Ir(C_9H_6NS)_3$. Перед осаждением рекомендуются добавлять аскорбиновую кислоту для восстановления иридия(IV) до иридия(III). Растворы тиооксината иридия(III) в органических растворителях неустойчивы и легко разлагаются под действием света.

Палладий. В солянокислых растворах, в широком интервале кислотности, тиооксин образует с палладием соединение состава $Pd(C_9H_6NS)_2H_2O$, способное экстрагироваться многими органическими растворителями с образованием растворов, имеющих интенсивную розовую окраску. При перекристаллизации из пиридина соединение теряет воду.

Предложен фотометрический метод определения микроколичеств палладия в присутствии преобладающих количеств Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Cu, Ag, Hg, Fe, Ni, U, Pb, Sn, Se и др. [49, 51]. Экстракция палладия тиооксином применима при анализе серебряных королек; платину маскируют тиомочевинной [373, 374].

Платина. Комплексные хлориды платины(IV) реагируют с большим избытком тиооксина при комнатной температуре, но скорость реакции увеличивается при нагревании, при этом вначале происходит восстановление платины(IV) до платины(II), а затем образуется соединение состава $Pt(C_9H_6NS)_2$. Реагент окисляется до 8,8'-дихинолиндисульфида.

Соединения платины с тиооксином менее устойчивы, чем соединения палладия. Тиооксинат платины экстрагируется хлороформом. Предложен метод колориметрического определения платины при помощи тиооксина [385] в присутствии других платиновых металлов.

Соединения с тионалидом

Тионалид (β -аминонафталид тиогликолевой кислоты) $C_{12}H_7NHCOCH_2SH$ образует со всеми платиновыми металлами плохо растворимые внутрикомплексные соединения. Скорость реакции осаждения тионалидом убывает от Pd к Ir.

Реакции осаждения металлов при помощи тионалида обладают высокой чувствительностью. Осадки имеют во многих случаях определенный состав и устойчивы к нагреванию, что позволяет использовать их в качестве весовой формы. Высокий молекулярный вес выделяющихся соединений делает возможным определение малых количеств элементов. В анализе платиновых металлов тионалид применяется для гравиметрического определения платины, палладия, родия, иридия, рутения, осмия (см. гл. IV) и для титриметрического определения родия [1325]. Известен нефелометрический [492] и амперометрический [598] методы определения палладия этим реагентом. В последнее время тионалид нашел применение для концентрирования микроколичеств платиновых металлов, отделения от меди методом хроматографии на бумаге [135]. Сведения о реагенте, его свойствах и применении приведены в [698, 905].

Рутений. Рутений в слабосолянокислом растворе при нагревании взаимодействует с тионалидом с образованием коричневого осадка состава $Ru(C_{12}H_{10}ONS)_2$ [1663]. Соединение трудно получить в чистом виде и поэтому, как и в случае осмия, его не применяют в качестве весовой формы при гравиметрическом определении рутения, а прокаливают с последующим восстановлением окисла до металла. Состав соединения и степень окисления рутения в нем нуждаются в уточнении.

Осмий. При действии тионалида на солянокислый раствор, содержащий осмий, при нагревании выделяется коричневый осадок, который, по данным [726, 1234], отвечает составу $Os(C_{12}H_{10}ONS)_3$. Его не применяют в качестве весовой формы при гравиметрическом определении осмия, а прокаливают в водороде до металла. Необходимо уточнение условий получения соединения в достаточно чистом виде.

Родий. В слабосолянокислом растворе (pH 2—3) комплексных хлоридов родия, а также в растворе серной кислоты в отсутствие хлоридов при действии тионалида образуется оранжевый осадок, отвечающий по составу соединению $Rh(C_{12}H_{10}ONS)_3$ [492, 1032].

Соединение не растворяется в кислотах, щелочах, спирте, в интервале 79—250°C сохраняет свой состав постоянным [1032], поэтому используется в качестве весовой формы при гравиметрическом определении родия (см. гл. IV).

Иридий. При действии тионалида на комплексный хлорид иридия(IV) наблюдается восстановление Ir(IV) до Ir(III). Осадок, выделяющийся при нагревании реагирующей смеси, загрязнен продуктами окисления тионалида.

С иридием(III) в отсутствие свободной соляной кислоты при нагревании тионалид образует светло-желтое соединение состава $\text{Ir}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_3$, устойчивое к воздействию кислот и щелочей. Его можно высушивать при 105—110°C и применять в качестве весовой формы при гравиметрическом определении иридия [492] (см. гл. IV).

Палладий. Реакция комплексного хлорида палладия с тионалидом протекает в солянокислых растворах при комнатной температуре с образованием оранжевого осадка состава $\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_2$ [492].

Соединение нерастворимо в соляной кислоте, в растворе едкого натра и спирте, но растворяется в бензоле, что отличает его от соединений других платиновых металлов с тионалидом и позволяет производить разделение. Предложен метод амперометрического титрования палладия тионалидом [598].

Платина. Комплексный хлорид платины(IV) при действии тионалида вначале восстанавливается до хлороплатинита, который и образует с тионалидом соединение состава $\text{Pt}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_2$, обычно выделяющееся загрязненным дитионалидом.

Соединения платины(II) с тионалидом не разлагаются кислотами, щелочами [492] и обладают значительной термической устойчивостью.

Соединения с 2-меркаптобензимидазолом

2-Меркаптобензимидазол $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$ реагирует почти со всеми металлами группы платины. Сведения о синтезе и свойствах реагента можно найти в [368]. Впервые этот реагент был применен для спектрофотометрического определения палладия [1409, 1936]. В настоящее время его используют для количественного определения не только палладия, но и платины, родия, иридия, а также для спектрофотометрического определения осмия [820].

В зависимости от условий проведения реакции образуются соединения различного состава [365, 366, 368]. Из уксуснокислой среды в присутствии ацетата натрия (рН 3,5—5,3) 2-меркаптобензимидазол при нагревании осаждает платину, палладий, родий, иридий в виде аморфных осадков, плохо растворимых в воде и в разбавленных кислотах. В этих условиях образуются продукты замещения водорода сульфгидрильной группы на металл состава $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_3$, $\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_3$, $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2$ и $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_4$.

Замечено, что соединения $\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_3$, где $\text{M} = \text{Rh}(\text{III}), \text{Ir}(\text{III})$, выпадают при соотношении реагента к металлу 3 : 1, а при значительно большем избытке 2-меркаптобензимидазола выделены соединения типа $\text{M}^{\text{III}}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_3 \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [366]. В присутствии минеральных кислот при нагревании выделяются тяжелые кристаллические осадки иного состава, довольно хорошо растворимые

в воде и нерастворимые в разбавленных кислотах. В солянокислом растворе получены соединения: $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_3 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot 2\text{HCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а в 0,5—1,5 М серно-кислом растворе — $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, и $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 2\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Скорости реакций осаждения платиновых металлов с 2-меркаптобензимидазолом уменьшаются от палладия к иридию. Количественное осаждение родия и иридия наблюдается лишь после продолжительного нагревания. Все выделяющиеся соединения пригодны в качестве весовых форм при гравиметрическом определении микроколичеств упомянутых ранее элементов.

При действии 2-меркаптобензимидазола на солянокислые (1—5 М) растворы комплексных хлоридов родия и иридия, содержащих хлористое олово, получены соединения состава $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{SH} \cdot \text{H}_2\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_2 \cdot 3\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{SnCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [366].

Проведение реакции с 2-меркаптобензимидазолом в присутствии хлористого олова позволяет определять родий в присутствии больших количеств иридия [365]. Все соединения, выделенные из растворов минеральных кислот, имеют необычный состав и заслуживают дальнейшего изучения.

Соединения с 2-меркаптобензотиазолом

2-Меркаптобензотиазол $\text{C}_7\text{H}_4\text{SNSH}$ применяют для гравиметрического определения платины, палладия, родия и иридия. Осаждение производят в слабокислых растворах комплексных хлоридов этих элементов. Реагент используют для амперометрического определения палладия [1409, 1831], а также для разделения родия и иридия в сернокислых растворах сульфатов этих элементов [176, 1599]. Изучалось взаимодействие платиновых металлов с 2-меркаптобензотиазолом в нитритных растворах [642a].

Реакции осаждения обладают большой чувствительностью. Образующиеся труднорастворимые соединения относят к классу внутрикомплексных соединений, либо считают их меркаптидами. Вследствие трудности получения соединений в чистом виде, за исключением соединений палладия, их не используют в качестве весовых форм. В отдельных случаях состав выделяемых соединений нуждается в уточнении.

Некоторые из соединений платиновых металлов с 2-меркаптобензотиазолом растворимы в органических растворителях. Сведения о 2-меркаптобензотиазоле приведены в [297].

Изучались также производные 2-меркаптотиазола с целью применения их в анализе платиновых металлов. Установлено [1673], что 4,5-диметил-2-меркаптотиазол, 2-меркаптобензоксазол, 4-метил-2-меркаптотиазол, 4-фенил-2-меркаптотиазол образует с родием

растворимые в хлороформе окрашенные соединения, в отличие от иридия, соединения которого в растворе хлороформа бесцветны.

Осмий и рутений. Сведения о соединениях осмия и рутения с 2-меркаптобензотиазолом в литературе отсутствуют, но другие производные бензотиазола, в частности 2-фенилбензотиазол, применяют для гравиметрического определения осмия [1234].

При взаимодействии OsO_4 с 2-меркаптобензотиазолом в кислой среде осадок не выделяется, но раствор изменяет окраску и из бесцветного становится зеленым, что свидетельствует о комплексообразовании в растворе [1920].

Родий. Комплексный хлорид родия(III) образует с 2-меркаптобензотиазолом при нагревании труднорастворимое соединение [1192]. В присутствии сильного восстановителя, $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, в сернокислом растворе реагент позволяет отделить родий от иридия. Предполагают, что в этом случае родий(III) восстанавливается до родия (II), который и образует соединение с 2-меркаптобензотиазолом [1599].

Для определения родия используют и производные 2-меркапто-тиазола, например 4,5-диметил-2-меркаптотиазол [1672].

Иридий. Иридий образует с 2-меркаптобензотиазолом трудно-растворимое соединение, состав которого точно не установлен [786]. Осаждение иридия этим реагентом в ацетатном буферном растворе количественное и позволяет отделить иридий от значительного избытка свинца.

Палладий. Взаимодействие комплексных хлоридов палладия(II) с 2-меркаптобензотиазолом даже при комнатной температуре приводит к образованию соединения $\text{Pd}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{N})_2$ [297, 1840, 1893], используемого при гравиметрическом определении палладия в качестве весовой формы [1409, 1410].

В присутствии ксантогената в качестве восстановителя с помощью 2-меркаптобензотиазола удается отделить палладий совместно с платиной от родия, иридия, меди, железа и никеля [297].

Платина. Комплексные хлориды платины(IV) при взаимодействии с 2-меркаптобензотиазолом в уксуснокислом растворе (рН 2—5,3) образуют труднорастворимое желтое соединение состава $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{N})_4$ [1840, 1841]. Соединение хорошо растворимо в хлороформе. Электронный спектр соединения в растворе, содержащем $1 \cdot 10^{-4}$ М платины, имеет полосу поглощения с максимумом при 300 нм ($\epsilon = 32\,500$). Применять выделяющееся соединение в качестве весовой формы не рекомендуется из-за соосаждения реагента, однако оно пригодно для спектрофотометрического определения платины [369].

В щелочной среде (1—2 М КОН), по данным [369], образуется соединение состава $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{N})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Соосаждения реагента при рН 10,3 не наблюдается. Соединение нерастворимо в хлороформе, но растворяется в спиртах. Электронный спектр поглощения раствора этого соединения в бутаноле имеет полосу поглощения с максимумом около 300 нм и $\epsilon = 16\,500$.

Из солянокислого раствора (0,1—12 М НСl) при добавлении 6—7-кратного избытка реагента выделено соединение $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N}) \cdot (\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$. Электронный спектр поглощения соединения в хлороформе характеризуется двумя полосами поглощения с максимумами при 320 и 290 нм [369].

Соединения с диэтилдитиофосфорной кислотой

Диэтилдитиофосфорная кислота $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSH}$ дает с рядом элементов группы платины внутрикомплексные соединения типа $\text{M}^n[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_n$ [288].

Соли диэтилдитиофосфорной кислоты сходны с карбаминатами, но имеют преимущество перед ними: они легче получаются в чистом виде и более устойчивы, а реакции их с платиновыми металлами более избирательны. В анализе платиновых металлов диэтилдитиофосфорная кислота впервые была применена для отделения рутения осаждением его с последующей экстракцией, при определении осмия тиомочевинной [98].

Кроме рутения, диэтилдитиофосфорная кислота и ее соли количественно осаждают в нейтральных или слабокислых растворах палладий, платину, родий [121, 288].

Наиболее подробно изучены диэтилдитиофосфаты палладия, сведения о соединениях других элементов весьма ограничены.

Рутений. Согласно [98], рутений (III) при взаимодействии с солями диэтилдитиофосфорной кислоты, образует красный осадок, нерастворимый в сильноокислых растворах при кипячении, но хорошо растворимый в органических растворителях. В отличие от осмия тиомочевинное соединение рутения также взаимодействует с диэтилдитиофосфатом, что позволяет отделять рутений от осмия экстракцией [98].

Осмий. Диэтилдитиофосфорная кислота восстанавливает осмий (VIII) до осмия (IV) по реакции $\text{OsO}_4 + 4(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})\text{PSS}^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{OsO}_2 + [(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Скорость реакции увеличивается с повышением кислотности раствора [123]. Соли диэтилдитиофосфорной кислоты непригодны для количественного осаждения осмия.

Родий. В слабокислом растворе и в 4 N H_2SO_4 при кипячении диэтилдитиофосфаты осаждают родий в виде красного осадка состава $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_3\text{Rh}$, растворимого в органических растворителях и плавящегося при 158°С. Растворы диэтилдитиофосфата родия имеют оранжевую окраску, а их спектр поглощения характеризуется наличием полос поглощения с максимумами при 325 и 465 нм ($\epsilon_{465} = 1,46 \cdot 10^4$).

Диэтилдитиофосфаты пригодны для количественного определения родия гравиметрическим и фотометрическим методами. Никелевая соль диэтилдитиофосфорной кислоты, а также другие диалкил- и диарилдитиофосфаты рекомендуются для отделения родия от иридия и платины экстракцией [122].

Иридий. Соли диэтилдитиофосфорной кислоты при взаимодействии с комплексными хлоридами четырехвалентного иридия восстанавливают иридий(IV) до иридия(III). Образующийся осадок имеет состав $\text{Ir}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_3$, но осаждение иридия не количественное. Соединение растворимо в четыреххлористом углероде и хлороформе. В присутствии тиомочевины и роданидов в растворе иридий не осаждается диэтилдитиофосфатами [123].

Палладий. Реакция палладия с диэтилдитиофосфорной кислотой протекает в нейтральном и кислом растворах в обычных условиях и приводит к выделению желтого соединения состава $\text{Pd}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_2$, растворимость которого в воде составляет $1,2 \cdot 10^{-6}$ моль/л [123], а температура плавления 113°C . Соединение используется в качестве весовой формы при гравиметрическом определении палладия [870].

Осадок нерастворим в концентрированных соляной и серной кислотах, растворим в органических растворителях и хорошо экстрагируется из кислых растворов.

Диэтилдитиофосфаты никеля или калия применены для микровесового, титриметрического и спектрофотометрического определения палладия. Исследовались электронные спектры поглощения в органических растворителях различных диалкил- и диарилдитиофосфатов $[(\text{CH}_3\text{O})_2\text{PSS}]_2\text{Pd}$, $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]\text{Pd}$, $[(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{PSS}]\cdot\text{Pd}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_2\text{Pd}$, $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})_2\text{PSS}]_2\text{Pd}$. Максимумы полос поглощения лежат в области 295 и 340 нм ($\epsilon_{295} = 3,1 \cdot 10^4$, $\epsilon_{340} = 3,6 \cdot 10^3$).

Все изученные дитиофосфаты обладают примерно одинаковой чувствительностью реакции с палладием в четыреххлористом углероде, хлороформе и других органических растворителях [121]. Есть сведения о применении дифенилдитиофосфорной кислоты для определения палладия [127]. Экстракция диэтилдитиофосфата палладия в четыреххлористый углерод использована с целью концентрирования палладия при определении его радиоактивным методом в рудах и некоторых других продуктах [1].

Платина. Платина(IV) образует с диэтилдитиофосфатом желтоватые аморфные осадки, нерастворимые в концентрированной соляной и серной кислотах. Осаждение идет во времени. Платина(IV) восстанавливается до платины(II) с образованием $\text{Pt}[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_2$, а диэтилдитиофосфат окисляется до дисульфида.

Возможно фотометрическое и гравиметрическое определение платины [123] при помощи этого реагента.

Глава III

КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Известные качественные реакции на платиновые металлы позволяют обнаруживать эти элементы главным образом в растворах их комплексных хлоридов. Подавляющее большинство реакций не специфично, что вызывает необходимость в предварительном отделении платиновых металлов друг от друга. По этой причине наиболее широкое применение для качественного открытия получили спектральные методы (см. гл. IV) и особое значение приобретает метод хроматографии на бумаге (см. гл. V). Однако применение последнего, так же как и использование химических методов, требует предварительного отделения определяемых элементов от сопутствующих примесей.

Для качественного открытия платиновых металлов в материалах сложного состава необходима, таким образом, предварительная подготовка пробы, часто заключающаяся в отделении примесей, отделении металлов друг от друга и переведении платиновых металлов в хлоридные ионные формы с помощью методов, рассмотренных в других главах настоящей монографии.

Для качественного открытия платиновых металлов наиболее часто используют органические и неорганические реагенты, образующие окрашенные соединения с платиновыми металлами, способность последних восстанавливаться до металлического состояния, микрокристаллоскопические методы и реакции, основанные на каталитических свойствах платиновых металлов. Последние обладают высокой чувствительностью.

В общей схеме систематического качественного анализа элементов платиновые металлы относятся ко II аналитической группе. Они выделяются сероводородом из кислых растворов. В присутствии щелочных сульфидов иридий и рутений образуют сульфосоли. В табл. 44 сопоставлены однотипные качественные реакции, характерные для ряда платиновых металлов.

Не для всех качественных реакций известен состав окрашенных продуктов и указана чувствительность реакции. Многие характерные качественные реакции используются для количественного определения платиновых металлов при помощи гравимет-

Качественные реакции платиновых металлов

Реагент	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt
HCl, NaCl	Красно-коричневый раствор [смесь Ru(IV) и Ru(III)]	Желтый раствор	Красный раствор	Коричневый раствор Ir(IV)	Коричнево-желтый раствор	Светло-желтый раствор
H ₂ S	Голубая окраска, затем черный осадок	Черный осадок	Черный осадок	Изменение коричневой окраски Ir(IV) в бледно-зеленую Ir(III)	Черно-бурый осадок	Черный осадок
NaHCO ₃ (NaOH)	Бурый осадок	То же	Желтый осадок, в присутствии окислителей — зеленый осадок	Синий осадок в присутствии окислителей	Бурый осадок	Без изменения
KJ	Без изменения	Без изменения	Черный осадок, при нагревании растворимый в избытке реагента	Изменение окраски раствора Ir(IV) в бледно-зеленую	Темно-коричневое окрашивание, затем черный осадок	Темно-красное окрашивание раствора, затем черный осадок
Восстановители — Zn, Mg, Hg ⁺ , HCOOH	То же	То же	Без изменения	Изменение окраски раствора Ir(IV) в бледно-зеленую	Выделение черного осадка	Выделение черного осадка
SnCl ₂	—	—	Розовая или красная окраска раствора	Желто-коричневая окраска раствора	Раствор красно-коричневого цвета, в HClO ₄ — зеленого цвета	Желтая или оранжевая окраска раствора
NH ₄ Cl, KCl	Бурые ромбические пластинки или октаэдры черного цвета	Октаэдры красного цвета	Без изменения	Октаэдры черного цвета в присутствии окислителей	Октаэдры желтого цвета	Без изменения
Тиомочевина	Голубая окраска (HCl)	Красная окраска (HCl)	Желто-коричневая окраска (HCl)	Желто-оранжевая окраска (HCl)	Желто-оранжевая окраска, затем осадок (HCl)	Желтая окраска, затем осадок (HCl)
Бензидин	Синее окрашивание раствора [для Ru(VIII) и Ru(IV)]	Синяя окраска раствора [для Os(VIII)]	Розовато-желтый осадок	Синяя окраска [для Ir(IV)]	Без изменения	Фиолетово-синяя окраска для Pt(IV), при избытке реагента осадок

рических и спектрофотометрических методов. Они рассмотрены более подробно в соответствующих разделах монографии.

Большое число органических реагентов предложено для микрокристаллоскопического открытия платиновых металлов. Почти все платиновые металлы образуют с этими реагентами характерные кристаллы. К ним относятся солянокислый гуанидин, уротропин, бромистый тетраэтиламмоний, солянокислый бутиламин, анилин, метиланилин, *o*-толуидин, метиламин, *o*-толидин, пиридин, пиперазин гидрат, стрихнин, бруцин и др. [4]. Чувствительным реагентом является 2-аминохинолин [1708]. Качественные реакции на платиновые металлы рассмотрены в различных монографиях, например [4], и статьях [764, 1328].

Ниже приведены только некоторые, наиболее характерные и часто применяемые реакции для каждого из платиновых металлов. Для качественного открытия металлов группы платины в объектах сложного состава приведены также методы и схемы анализа растворов, содержащих все платиновые металлы.

Рутений

Рутений и осмий редко приходится открывать в присутствии других платиновых металлов, так как их легко отделить в виде летучих четырехокисей. Поэтому наибольший интерес представляют методы определений рутения в присутствии осмия. Однако оба элемента могут быть обнаружены в начале анализа при сплавлении пробы со щелочами в присутствии окислителей (Na_2O_2 , KNO_3) с целью перевода пробы в раствор.

Водный раствор щелочного сплава при действии на него соляной кислоты в присутствии рутения окрашивается в оранжевый цвет [176], в присутствии осмия водный раствор сплава окрашен в фиолетовый цвет.

Сероводород. При действии H_2S на солянокислый раствор хлоридов рутения вначале появляется характерная голубая окраска соединения рутения(II), затем выпадает буро-черный осадок сульфида. Другие платиновые металлы не образуют окрашенных в голубой цвет соединений.

Тиомочевина. Солянокислый раствор рутения при нагревании с тиомочевинной окрашивается в голубой цвет, другие платиновые металлы голубой окраски не дают. Мешают ионы меди, никеля, кобальта. Палладий и платина образуют осадки, которые отделяют фильтрованием. Чувствительность реакции 10 мкг/мл [510]. Ее можно увеличить до 0,3 мкг/мл путем экстракции окрашенного комплекса эфиром [1925].

Производные тиомочевины. Более чувствительными реагентами, чем тиомочевина, являются ее производные — рубановодородная кислота, (1—1,5 мкг/мл), дифенилтиомочевина (0,3 мкг/мл), тиосемикарбазид (0,14 мкг/мл) 1,4-дифенилтиосемикарбазид (0,025 мкг/мл), 2,4-фенилтиосемикарбазид (0,017 мкг/мл) и другие [4, 542, 802].

Эти реагенты образуют окрашенные в голубой, красный, фиолетовый, синий цвета соединения, экстрагируемые органическими растворителями. Осмий также взаимодействует со многими производными тиомочевины. Все перечисленные реагенты применяют для спектрофотометрического определения рутения (см. гл. IV).

Для проведения капельной пробы с рубеоноводородной кислотой [802] каплю солянокислого раствора рутения помещают в тигель, добавляют 1—2 капли уксуснокислого раствора рубеоноводородной кислоты и нагревают. По образующейся голубой окраске можно идентифицировать 0,2 мкг Ru. Предел разбавления 1 : 25.10⁴. Осмий не мешает. Платина и палладий дают красный нерастворимый осадок, который отделяют фильтрованием.

Роданистый калий. Рутений на холоду образует с роданистым калием соединение, окрашивающее раствор в красный цвет, переходящий при осторожном нагревании в фиолетовый. Окрашенное соединение экстрагируется эфиром (отличие от железа). Чувствительность 1,2 мг/мл Ru [4]. Мешают медь, железо, кабальт, платина, палладий и в большом количестве родий и иридий.

Осмий

Тиомочевина. При взаимодействии осмия в солянокислом растворе с тиомочевинной образуется на холоду окрашенное в красный цвет соединение [98]. Хлористое олово углубляет окраску, ускоряет реакцию и препятствует реагированию рутения с тиомочевинной. При помощи тиомочевины осмий может быть открыт в присутствии преобладающего количества рутения.

К раствору хлоридов прибавляют равный объем концентрированной соляной кислоты, затем в избытке кристаллы тиомочевины и кипятят 1—2 мин. К горячему раствору прибавляют избыток водного раствора диэтилдитиофосфорной кислоты (0,5 M и выше), кипятят 1 мин., охлаждают и встряхивают с 2—3 мл этилового эфира или хлороформа; при этом осадок растворяется. Водный слой окрашивается в малиновый или красный цвет. Чувствительность реакции 15 мкг/мл Os в присутствии 40-кратного избытка рутения.

Роданистый калий (аммоний). К исследуемому раствору, слабо подкисленному азотной кислотой, прибавляют кристаллы роданистого калия. Продукт реакции экстрагируют эфиром или амилловым спиртом. Растворитель окрашивается в синий цвет. Чувствительность реакции 1 мкг/мл Os. Другие платиновые металлы не мешают [176].

α -Нафтиламин и нитрат-ион. Соединения осмия ускоряют реакцию восстановления нитрат-иона до нитрит-иона α -нафтиламином [333].

Образующийся нитрит можно обнаружить в растворе реакцией с α -нафтиламином и сульфаниловой кислотой. Нитрит-ион диазотирует сульфаниловую кислоту, переводя ее в диазосульфаниловую. Последняя соединяется с α -нафтиламином, образуя азасоединения.

К испытываемому раствору добавляют реактив и нагревают на водяной бане 15 мин. Развивается интенсивная розовая окраска.

Приготовление реактива: в растворе азотной кислоты [176] растворяют 1,0 г α -нафтиламина и 1,5 г сульфаниловой кислоты. Раствор фильтруют через воронку Бюхнера. Хранят в темной склянке.

Чувствительность реакции $3 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл Os. Рутений и палладий также являются катализаторами этой реакции. Чувствительность для рутения $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл, для палладия $1 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл. Реакции мешают восстановители.

Пирогаллол [801]. Реагент позволяет определить 10 мкг/мл осмия в виде окрашенного в голубой цвет соединения. Присутствие родия и иридия не мешает определению. Палладий и платина дают с реагентом коричневую или красную окраску.

Солянокислый эфедрин [801]. Образует с осмием окрашенное в оранжевый цвет соединение, экстрагируемое CCl_4 . Чувствительность реакции 10 мкг/мл. Палладий образует желтое соединение, иридий — зеленое.

Родий

Растворы комплексных хлоридов родия окрашены в красный или розовый цвет, что является отличительной особенностью этого элемента. Присутствие других платиновых металлов маскирует эту окраску, а также мешает проведению количественных реакций. Для отделения родия от платиновых металлов выпаривают раствор хлоридов с несколькими кристалликами хлористого натрия почти досуха, добавляют кристаллик хлората натрия [окисление Ir(III) до Ir(IV)], охлаждают, смешивают с избытком спирта, отфильтровывают розовый осадок $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$, промывают его спиртом и растворяют в воде [656].

Висмутат натрия [572]. При действии висмутата натрия на сернокислый раствор, содержащий сульфат родия, раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет. Цинк, магний, медь, никель в количествах, в 3 раза превышающих содержание родия, не мешают определению. Платина не должна превышать содержания родия более чем в 10 раз. Содержание палладия может быть в 2 раза, а иридия в 10 раз меньше содержания родия. Чувствительность реакции 0,17 мкг/мл. Описание реакции см. гл. IV.

Хлористый аммоний и водный раствор аммиака. При действии хлористого аммония и концентрированного раствора аммиака на раствор комплексного хлорида родия вначале образуется соль состава $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, которая затем взаимодействует с аммиаком, образуя хлористый хлоропентаммин родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ [609]. Это соединение выделяется из раствора в виде светло-желтого осадка, нерастворимого в холодной воде и соляной кислоте. Платина и иридий в четырехвалентном состоянии мешают определению, поскольку они образуют малорастворимые соли состава $(\text{NH}_4)_2[\text{MeCl}_6]$.

Нитрат ртути и бромат натрия. При добавлении нитрата ртути к кипящему раствору комплексного хлорида родия последний изменяет розовую окраску на желтую. При дальнейшем нагревании в присутствии бромата натрия и карбоната натрия, ко-

торый добавляют для нейтрализации, цвет раствора становится зеленым [651].

Хлорид свинца. При выпаривании досуха комплексного хлорида родия в присутствии хлорида свинца кристаллы последнего приобретают, в зависимости от количества родия, розовую или красную окраску. Примеси золота и платиновых металлов не мешают определению [312].

Нитрит натрия и хлористый аммоний. Эти реактивы осаждают родий из солянокислых растворов комплексных хлоридов в виде соли состава $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ желтовато-белого цвета, которая малорастворима в растворах хлористого аммония [272].

Иридий

Смесь серной и азотной кислот. Хлорная кислота. Солянокислый раствор иридия нагревают с избытком серной кислоты до паров серного ангидрида для удаления соляной кислоты, охлаждают, добавляя небольшими порциями азотнокислый аммоний, азотную кислоту или 1—2 капли хлорной кислоты и снова нагревают. В присутствии 10 мкг иридия можно наблюдать образование синего или сине-фиолетового сульфата $\text{Ir}(\text{IV})$. Присутствие малых количеств рутения, родия и платины не мешает открытию иридия. При наличии золота появляется зеленая окраска [510]. Метод не пригоден для определения иридия в солях платины.

Нагревание раствора солей иридия с хлорной кислотой до густых белых паров приводит к появлению малиново-красной окраски [414].

Хлористый калий, аммоний, цезий. Иридий(IV) в виде иона $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ образует малорастворимые кристаллы правильной формы черного или коричневого цвета с тяжелыми щелочными металлами K^+ , Rb^+ , Cs^+ , ионом NH_4^+ [79, 176], органическими аминами (гексаметилентетраамином и др.), ионами тетрафенилфосфония и тетрафениламмония [673, 1514]. С помощью тетрафенилфосфония определяют 2—3 мкг иридия в присутствии 10 мкг родия. Мешают ртуть, серебро, палладий.

Бикарбонат натрия, гидрат окиси натрия в присутствии окислителей. При нейтрализации горячего солянокислого раствора комплексного хлорида иридия в присутствии окислителей (бромата натрия, хлора, брома) выделяется синий гидрат окиси иридия(IV). Подобное действие оказывает и буферная система $\text{NaBrO}_3 - \text{NaBr}$.

Реакция позволяет обнаружить 0,1 мг иридия в 100 мл раствора комплексного хлорида иридия после его кипячения в течение 30 мин. [79, 176].

Тетраметилдиаминтрифенилметан (лейкооснование малахитовой зелени). При добавлении к раствору, содержащему $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, несколько капель 1%-ного раствора реагента в концентрированной уксусной кислоте происходит окисление лейкосоединения и возникает сине-зеленая окраска малахитовой зелени. Чувствитель-

ность реакции 0,2 мг/мл. Мешают хлор и другие окислители, золото(III), палладий(IV). Не мешают определению 5-кратный избыток родия, 50-кратный избыток Pt, Pd(II) и Os(IV), Ni, Co.

Это одна из самых чувствительных реакций на иридий [644]. Окрашенное соединение экстрагируется хлороформом.

Нитрит натрия. Азотистокислый натрий при действии на комплексный хлорид иридия образует желтое растворимое в воде комплексное соединение $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$, из которого иридий в отличие от родия и рутения не осаждается ни сероводородом, ни сернистыми щелочами. При добавлении калийной или аммонийной азотнокислотных солей выпадают труднорастворимые комплексные нитриты.

Восстановители. Красно-коричневая окраска комплексного хлорида иридия(IV) при действии восстановителей H_2S , SO_2 , Hg_2 , Cl_2 , NH_2OH и других переходит в слабую оливково-зеленую, характерную для комплексных хлоридов иридия(III). Подобное изменение окраски наблюдается также при добавлении щелочи в раствор комплексного хлорида иридия(IV) (см. гл. II).

Палладий

Диметилглиоксим. Из нейтральных и слабокислых растворов палладия диметилглиоксим осаждает объемистый желтый осадок, растворимый в аммиаке и растворах щелочей [645].

Этот реактив и целый ряд других оксимов, например, α -фурилдиоксим, β -фурфуральдоксим, 1,2-циклогександиондиоксим (ниоксим), являются специфическими и чувствительными реагентами на палладий. Платиновые металлы не мешают. Железо мешает. Чувствительность 0,2 мг/мл.

Микрохимическая реакция на палладий при помощи диметилглиоксима проводится следующим образом: в каплю анализируемого раствора вносят кристалл реактива. Через несколько минут появляется осадок, состоящий из очень характерных желтых игол.

3,4-Бензо-1,2,5-селенодиазол. Реагент позволяет определять до 4 мг/мл палладия в присутствии 100-кратного избытка платины. В отсутствие последней предел снижается до 2 мг/мл. При добавлении метанольного раствора реагента к разбавленному кислому раствору палладия выпадает темно-желтый осадок. При очень малой концентрации палладия осадок имеет белый цвет [1954].

α -Нитрозо- β -нафтол. Насыщенный раствор α -нитрозо- β -нафтола в 50%-ной уксусной кислоте осаждает из слабокислых растворов палладия красно-бурый осадок нитрозо-нафтоловой соли двухвалентного палладия. Чувствительность реакции 9,6 мг/мл [176].

Иодистый калий. Из солянокислого раствора иодистый калий выделяет осадок черного цвета, который в нейтральном растворе легко растворяется в избытке реактива, а также в цианидах и в щелочах. Чувствительность реакции 5 мг/мл [1112].

Цианистая ртуть. Цианистая ртуть из раствора комплексного хлорида палладия выделяет желтовато-белый желатинообразный осадок цианистого палладия $\text{Pd}(\text{CN})_2$, труднорастворимый в разбавленной соляной кислоте, легкорастворимый в избытке цианистого калия и щелочей. Платиновые металлы определению не мешают [590].

Хлористое олово. Хлористое олово (40%-ный раствор SnCl_2 в конц. HCl) в солянокислой среде образует с палладием соединение, окрашивающее раствор в красно-коричневый цвет. Мешают платина, родий, золото. В среде соляной и хлорной кислот при добавлении хлористого олова раствор окрашивается в зеленый цвет. Небольшие количества платины и родия не мешают. Чувствительность реакции 50 мкг/мл [176].

Хлористое олово применяют для капельной пробы на палладий в присутствии золота и платины. Чтобы отделить палладий от этих металлов, применяют цианистую ртуть. При действии последней палладий, в отличие от платины и золота образует нерастворимое соединение. Поэтому вначале на бумагу наносят $\text{Hg}(\text{CN})_2$, затем испытуемый раствор, затем снова $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Пятно палладия остается в центре и на него наносят раствор SnCl_2 . При содержании палладия не менее 0,04 мкг/мл появляется желтое окрашивание [173].

***n*-Диметиламинобензилиденроданин.** Реагент пригоден для капельной пробы. Каплю анализируемого раствора наносят на фильтровальную бумагу, пропитанную реактивом, и покрывают каплей ацетата натрия. Появляется фиолетовое пятно. Чувствительность 1 мкг/мл .

Золото мешает, платина образует такое же пятно только спустя несколько минут. Иридий образует светло-голубое пятно, не мешающее обнаружению палладия. Ионы серебра(I) и ртути(II) дают красную окраску [176].

Хлористая ртуть(I). При взбалтывании анализируемого слабokислого раствора с твердой Hg_2Cl_2 последняя окрашивается в серый цвет. Нагревать не рекомендуется. Чувствительность 10 мкг/мл . Золото мешает, другие металлы платиновой группы не мешают, если реакция проводится на холоду [176].

***o*-Аминобензойная кислота** (антраниловая). К слабokислому анализируемому раствору (ацетатный буфер) прибавляют каплю реактива. Спустя несколько минут появляется светло-желтый осадок. Чувствительность реакции 10 мкг/мл . Золото дает такой же осадок. Платиновые металлы не мешают [655].

Ацетат никеля и гипофосфит натрия. Следы палладия ускоряют реакцию восстановления никеля гипофосфит-ионом. Никель выделяется из раствора в виде осадка или осаждается на стенках сосуда в виде зеркала [1089].

К 10 мл исследуемого раствора, помещенного в пробирку, добавляют 0,1 г твердого ацетата никеля и 0,1 мл 90%-ного раствора гипофосфита натрия, нагревают 20 мин. на водяной бане. На стенках пробирки появляется никелевое зеркало. Чувствительность реакции $1,5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл . Определению мешают иодид-ионы, а также рутений, осмий и платина, которые являются катализаторами указанной реакции. Однако для них эта реакция менее чувствительна.

$K_4[Fe(CN)_6]$ в присутствии нитрозофенола. К капле анализируемого раствора, помещенного в пробирку для микроопределений, добавляют по капле 0,5 М раствора Na_2HPO_4 (рН 9), 0,5%-ного раствора $K_4[Fe(CN)_6]$ и 0,05%-ного водного раствора нитрозофенола. Смесь нагревают при $60 \pm 2^\circ C$ не более 2 мин., в течение которых развивается розовое окрашивание [1354]. Чувствительность реакции 0,5 мкг/мл. Мешают только золото и серебро.

Трифенилстибин в присутствии иодистого калия. Реагенты позволяют определять не менее 0,1 мг/2 мл палладия в присутствии более чем 1000-кратного избытка золота, неблагородных металлов. Мешают CN^- -ион и $Cu(II)$, $Ag(I)$, $Pb(II)$. Последние выделяются в виде осадков и их отделяют фильтрованием.

К капле слабокислого раствора палладия, помещенного в микропробирку, добавляют по капле 40%-ного раствора KJ , 10%-ного раствора H_2SO_4 и 3 капли насыщенного раствора Na_2SO_3 . Перемешивают, добавляют 2 капли свежеприготовленного 1%-ного раствора трифенилстибина в циклогексане и перемешивают. Органический слой окрашивается в красный цвет. Предполагаемый состав соединения $PdJ_2 (Ph_3Sb)_2$ [1741].

Платина

Хлориды калия и аммония. При взаимодействии хлоридов калия или аммония с платинохлористоводородной кислотой выделяется желтый осадок солей $K_2[PtCl_6]$ или $(NH_4)_2[PtCl_6]$ (желтые октаэдры). В присутствии соединений четырехвалентного иридия желтый осадок хлороплатината в зависимости от количества иридия окрашивается в оранжевый или красный цвет. Зеленовато-желтая и зеленая окраска указывает на примесь родия. Чувствительность 10 мкг/мл [510].

Рубеановодородная кислота. При действии реагента на солянокислые растворы, содержащие $[PtCl_6]^{2-}$ -ион, выделяется осадок красно-фиолетового цвета (игольчатые кристаллы). Проведению реакции мешают ионы палладия, золота и рутения. Чувствительность реакции 100 мкг/мл [1085]. Применение экстракции повышает чувствительность [1854].

К солянокислому раствору платины добавляют бутаиол, перемешивают, отделяют органический слой центрифугированием, помещают в маленький фарфоровый тигель и выпаривают до объема в несколько капель. Затем добавляют несколько капель бутанола и реагента. Чувствительность 0,5 мкг/мл. Палладий дает аналогичную реакцию.

Иодистый калий. При действии избытка иодистого калия на нейтральный раствор комплексного хлорида платины раствор окрашивается в розовый цвет при малом содержании платины и в красный — при большом. Чувствительность реакции 2 мкг/мл [176]. Предельное разбавление 1 : 10^5 . Теллур дает такую же реакцию, как и платина, но окраска исчезает при нагревании. Определению мешают золото и палладий. Для избежания помех с их стороны к раствору добавляют сначала разбавленный раствор аммиака, а затем щавелевую кислоту.

Восстановители. Цинк, магний, медь, железо, ртуть, каломель, гидразин и другие восстанавливают платину в растворе ее комплексных хлоридов до металла. Чувствительность реакции восстановления ртутью составляет 0,3 мкг/мл. Каломель (0,1 г) в присутствии 0,2 мкг платины в растворе заметно окрашивается (темнеет) в результате восстановления платины [176].

Хлористое олово. Хлористое олово окрашивает солянокислый раствор комплексного хлорида платины в желтый или оранжевый цвет. Чувствительность реакции 0,1 мкг/мл. Определению мешают платиновые металлы и золото [176]. С помощью этого реагента определяют платину в присутствии палладия и золота капельным методом.

На бумагу наносят нитрат таллия, затем испытуемый раствор и вновь нитрат таллия. Затем вымывают с бумаги таллиевые соли комплексных хлоридов палладия и золота аммиаком и наносят раствор SnCl_2 . Пятно окрашивается в желтый цвет. Предел разбавления 1 : 8 · 10⁴. Чувствительность 0,025 мкг/0,002 мл [580].

n-Диметиламинобензильденроданин. Реагент окрашивает солянокислый раствор платины в розово-красный цвет. Открываемый минимум 0,5 мкг [176].

Фосфорномолибденовая кислота и окись углерода. Реакция основана на каталитических свойствах платины. В присутствии платины фосфорномолибденовая кислота $\text{H}_7[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_7)_6]$ восстанавливается окисью углерода, давая синее окрашивание вследствие образования молибденовой сини [702].

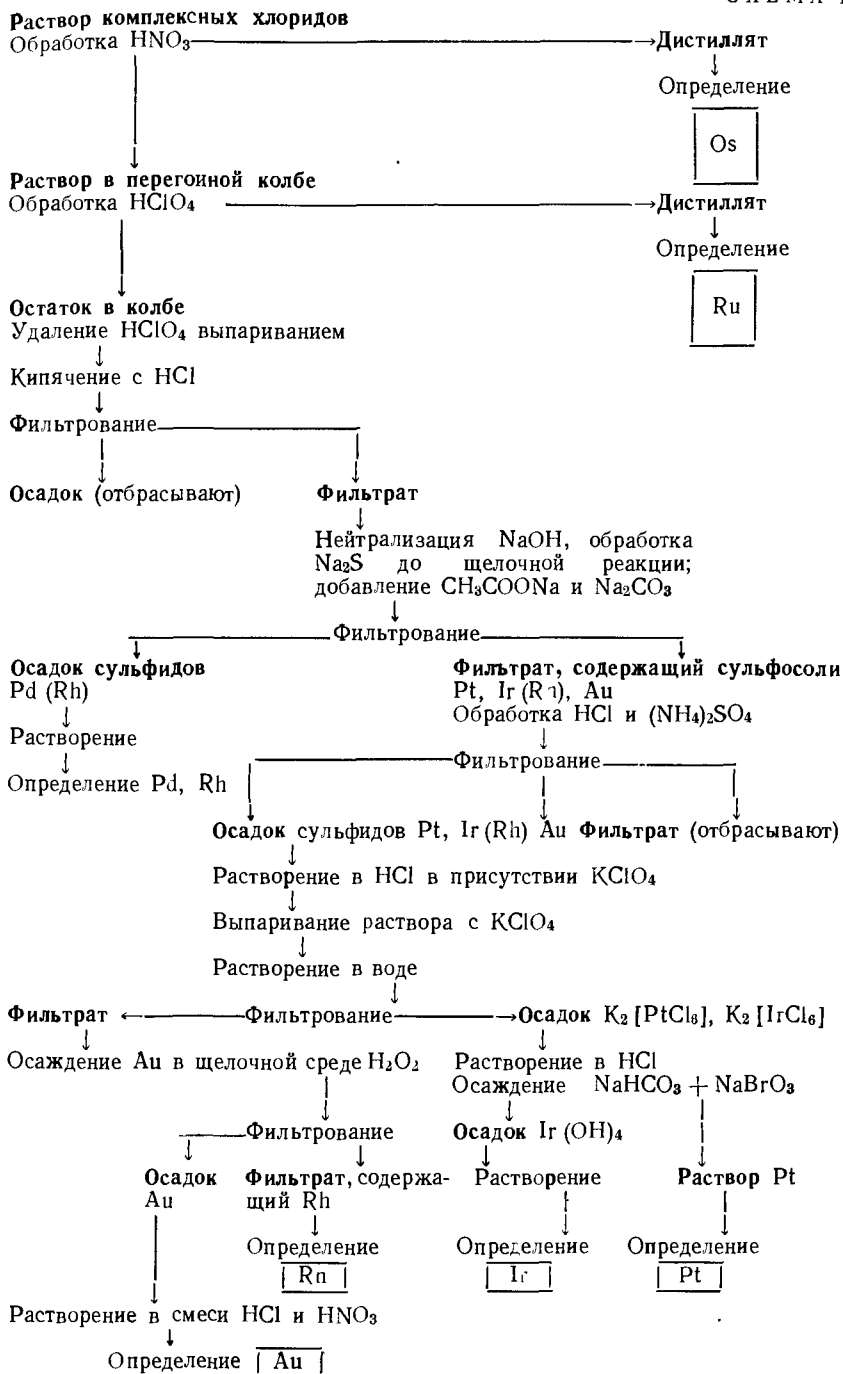
К раствору платины добавляют 2 капли раствора карбоната натрия и 4 капль муравьиной кислоты, перемешивают, кипятят 5 мин. и добавляют несколько капель 10%-ного раствора фосфорномолибденовой кислоты. Раствор окрашивается в зеленый, затем в синий цвет. Чувствительность реакции 0,1 мкг/мл. Определению мешают мышьяк, железо, ртуть, золото и палладий. Последний дает аналогичную реакцию и его можно определять по приведенной методике. Осмий и рутений мешают из-за интенсивной окраски растворов их солей. Помехи с их стороны устраняют экстракцией синего соединения этиловым спиртом.

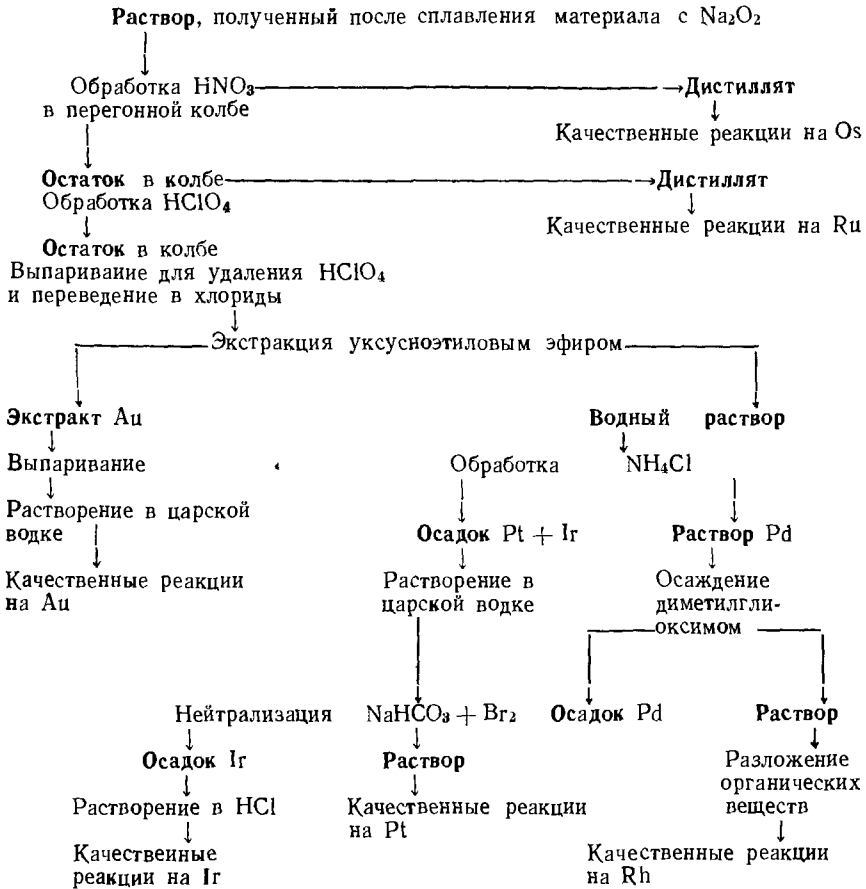
Цетилтриметиламмоний бромид [1789]. Комплексный хлорид платины образует с реагентом фиолетовый осадок. Ртуть и золото мешают определению. Последнее дает аналогичную реакцию. Неблагородные металлы осадка не образуют и дают лишь окрашенные растворы.

Тиосемикарбазид. При взаимодействии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с насыщенными водными растворами реагента и Na_2CO_3 или CH_3COONa появляется ярко-синее окрашивание. Соединение можно экстрагировать этил- или амилацетатом. Чувствительность реакции 5 мкг/мл [176].

Систематический ход полного анализа

В схемах качественного анализа растворов, содержащих все платиновые металлы и им сопутствующее золото, обычно используют методы разделения этих элементов, рассмотренные в главе V





настоящей монографии. Ниже приведены два варианта схем качественного анализа.

Первый вариант (схема 1) [1680] основан на отделении Pd(Rh) от Pt и Ir в виде сульфидов и образовании тиосолей платины и иридия, принадлежащих к группе мышьяка. Рутений и осмий отделяют вначале анализа последовательной отгонкой в виде четырехокисей (см. гл. V). Для определения разделенных элементов используют методы, рассмотренные выше.

Второй вариант (схема 2) [510] также основан на отделении осмия и рутения в начале анализа, отделении платины и иридия от палладия и родия в виде гексахлороплатината и гексохлориридата аммония и последующем разделении этих металлов методом гидролиза. Разделяют родий и палладий диметилглиоксимом.

Глава IV

МЕТОДЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

ГРАВИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Гравиметрические методы определения платиновых металлов изучаются и разрабатываются главным образом для палладия. Пригодность для анализа почти каждого нового органического реагента проверяется на этом элементе. По этой причине количество реагентов, предложенных для определения палладия, намного превышает их число для любого другого элемента платиновой группы. Имеется много публикаций о методах гравиметрического определения палладия, по существу мало чем отличающихся друг от друга. Обилие сведений по палладию объясняет и несравнимо больший объем данных, приведенных не только в этом разделе, но и в других разделах книги.

Для остальных платиновых металлов известно относительно немного гравиметрических методов определения, причем многие из них предложены давно и до настоящего времени уточняются и совершенствуются. В ряде случаев не изучен химизм процессов осаждения, состав и строение соединений, выделяющихся в осадок. Во многих методах не рассматривается влияние на определение других платиновых металлов, цветных металлов и иных примесей, обычно сопутствующих платиновым металлам в природных и промышленных объектах.

Между тем гравиметрическое определение, основанное на методах осаждения, имеет большое значение в аналитической химии платиновых металлов. Методами осаждения наряду с титриметрическими методами пользуются для установления титра стандартных растворов и, в частности, стандартов, необходимых для применения инструментальных методов.

Гравиметрические методы определения платиновых металлов предполагают в большинстве случаев взвешивание их в виде металлов, которые выделяют из растворов при действии различных восстановителей или получают при прокаливании с последующим вос-

становлением в атмосфере водорода различных малорастворимых соединений, таких как гидраты окислов, сульфиды, соединения с органическими азот-, кислород- и серусодержащими реагентами и других.

Значительно реже определение платиновых металлов производится путем взвешивания образуемых ими с некоторыми реагентами, главным образом органическими, малорастворимых соединений постоянного состава, пригодных в качестве весовых форм. Исключение составляет палладий, для которого известно много реагентов, дающих с ним соединения постоянного состава. Это — моно- и α -диоксиды, α -нитрозо- β -нафтол и многие другие реагенты.

За исключением ряда методов определения палладия, большинство гравиметрических методов определения других элементов платиновой группы не избирательны. Используемые реакции характерны почти для всех платиновых металлов.

Поскольку рутений и осмий обычно отделяют от других платиновых металлов и примесей отгонкой в виде четырехокисей, то выбор реагента-осадителя и предварительная обработка раствора определяются природой раствора, в который поглощают отогнанные четырехокиси. Так, предложены методы определения осмия в растворах HCl, HBr и NaOH; рутения — в HCl. Особо разрабатывались методы осаждения рутения в азотнокислых растворах, в растворах нитрозосоединений рутения, пригодные для определения радиорутения.

Что касается остальных платиновых металлов, то большинство гравиметрических методов их определения предложено для растворов комплексных галогенидов, в основном для комплексных хлоридов. Переход к растворам других комплексных соединений в ряде случаев делает метод непригодным. Например, гидролитическое осаждение в растворах комплексных хлоридов используют при гравиметрическом определении иридия, родия, палладия; в растворах же их комплексных нитритов гидролитическое осаждение этих элементов не наблюдается. Классическим методом определения родия признано осаждение его сероводородом в виде сульфида из солянокислых растворов комплексных хлоридов; после превращения комплексных хлоридов родия в комплексные сульфаты, в частности в комплексный трисульфат, родий сероводородом количественно не осаждается. Возникают затруднения и при использовании аммиачных растворов платиновых металлов. Платина, например, не осаждается из растворов аммиаков сероводородом и не полностью восстанавливается до металла органическими восстановителями.

Гравиметрические методы определения платиновых металлов рассмотрены в монографиях [4, 79, 176, 656], а также в обзорах [175, 802, 806].

Рутений

Специфические реагенты, позволяющие определять рутений в смеси с другими металлами платиновой группы, отсутствуют. Обычно рутений отделяют дистилляцией в виде летучей четырехокси различных способами (см. гл. V). Поскольку в присутствии осмия последний отгоняется вместе с рутением, перед определением рутения требуется его отделение.

Гравиметрические методы определения рутения основаны на выделении из растворов его малорастворимых соединений: гидрата окиси [881, 1136, 1140], сульфидов [493, 656], комплексных соединений с серосодержащими лигандами, такими, например, как тионалид [1663], 1702], пригодными для выделения весьма малых количеств металла. Определение рутения восстановлением цинком или магнием [802] не дает точных результатов, особенно для малых количеств, но может быть использовано в особых условиях [79, 502, 646, 1653]. Выбор метода осаждения рутения определяется формой его нахождения в растворе и средой, в которой проводится реакция. Для количественного выделения рутения из растворов его нитрозосоединений предложено мало реагентов. Почти во всех случаях весовой формой является металл, полученный прокаливанием осадков в атмосфере водорода.

Осаждение в виде гидрата окиси

Изучалось выделение гидрата окиси рутения(IV) после удаления избытка кислоты из растворов хлоридов, нитратов и перхлоратов. Для осаждения гидрата окиси рутения применяют углекислый аммоний и бикарбонат натрия. Необходимо учитывать, что разложение гидрата окиси рутения при нагревании — экзотермическая реакция. Поэтому во избежание механических потерь при сжигании осадка перед его фильтрованием добавляют мацерированную бумагу. Иногда смачивают осадок серноокислым или соляноокислым аммонием, подсушивают и озоляют при осторожном нагревании. Прокаливание RuO_2 при температуре выше 600°C может привести к потере рутения вследствие образования RuO_4 . Сведения о гидратах окислов и окислах рутения приведены в главе II.

Гидролитические методы осаждения рутения нельзя применять к растворам рутения, содержащим его нитрозосоединения, нитрозоамины, аминоклориды. Полноты осаждения в таких растворах достигнуть не удастся. Присутствие платины (IV) в растворе не мешает определению рутения. Другие платиновые металлы мешают.

Осаждение карбонатом аммония [881]. Преимуществом карбоната аммония в качестве нейтрализующего реагента является медленное увеличение значения pH в процессе осаждения. Этим создаются благоприятные условия для разрушения основных солей, которые образуются при протекании реакции нейтрализации.

Солянокислый раствор, содержащий 5—100 мг рутения, выпаривают на водяной бане почти досуха. Соли растворяют в 100—200 мл кипящей воды и добавляют мацерированную бумагу. Медленно прибавляют 2%-ный раствор $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ до pH 6. При этом осаждается гидрат окиси рутения, но раствор остается окрашенным в бурый цвет. Кипятят раствор 5 мин., затем добавляют несколько капель 3%-ной перекиси водорода для предупреждения восстановления рутения(IV) и нагревают на водяной бане до коагуляции осадка и обесцвечивания раствора.

Осадок отфильтровывают через фарфоровый тигель № 4 или бумажный фильтр (синяя лента) и промывают горячей водой, содержащей небольшое количество сульфата аммония. Фильтр с осадком помещают в тигель и медленно сжигают. После сгорания фильтра прокаливают осадок при 600°C в электрической печи, затем восстанавливают его в токе водорода и охлаждают в токе углекислого газа. Взвешивают металлический рутений.

Сведения о некоторых других приемах гидролитического осаждения рутения приведены в [4, 176].

Осаждение в виде сульфидов

При действии различных **сернистых соединений** в слабосолянокислых растворах рутений выделяется в виде сульфида неопределенного состава и имеет склонность к образованию сульфосолей, что препятствует полноте его осаждения. Предложены различные способы осаждения рутения в виде сульфида [79].

Осаждают рутений в виде сульфида путем разложения его сульфосолей. В некоторых случаях слабокислый (2%-ный) раствор рутения кипятят с избытком полисульфида аммония и аммиака. Образующийся раствор сульфосолей подкисляют соляной кислотой и кипятят до коагуляции серы и сульфида рутения [656]. Иногда вместо полисульфида аммония применяют $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, Na_2S и разложение сульфосоли производят не только соляной, но и уксусной кислотой [1681, 1690, 1809]. Сведения о выделении сульфидов путем разложения сульфосолей, полученных в солянокислой среде, противоречивы [1681, 1690, 1809].

Рутений в солянокислом растворе нельзя количественно осадить **сероводородом**. В присутствии таллия при действии сероводорода рутений полностью выделяется из раствора в виде смешанного химического соединения состава TlRu_2S_6 , пригодного в качестве весовой формы. Метод рекомендован для определения 1—8 мг рутения [521].

Осаждение **тиомочевинной** [493] основано на разрушении в процессе нагревания первоначально образующихся растворимых и окрашенных тиомочевинных комплексных соединений рутения с выделением черного осадка сульфидного характера. Образующийся осадок не пептизируется, устойчив на воздухе, хорошо фильтруется, но он имеет переменный состав и поэтому не пригоден в качестве весовой формы. Осаждение производят, согласно методике, приведенной для иридия (см. стр. 180). Метод позволяет осадить миллиграммовые и микрограммовые количества рутения.

В растворах нитрозосоединений количественного осаждения рутения в виде сульфида тиомочевинной не наблюдается.

Осаждение тионалидом [70, 1663]. Метод применяется для определения 2—20 мг рутения и пригоден практически для растворов всех поглотителей, используемых для улавливания RuO_4 , но реагент не пригоден для осаждения рутения в растворах нитратов и нитрозосоединений. Полнота осаждения проверена радиометрически [1826]. В слабосолянокислом растворе (~ 1%-ном по объему HCl) рутений образует с тионалидом соединение с соотношением $\text{Ru} : \text{R} = 1 : 2$.

Соединение не удается выделить в чистом виде, что исключает использование его в качестве весовой формы, и поэтому осадок прокаливают и после восстановления взвешивают металлический рутений.

Осаждение тиосалициламидом [1702]. Из слабосолянокислого раствора реагент осаждает рутений в виде соединения состава $\text{Ru}(\text{C}_7\text{H}_6\text{ONS})_2$; при этом наблюдается восстановление рутения(IV) и (III) до рутения(II). Соединение термически устойчиво, разлагается при 210°C . Легко разрушается в щелочном растворе. Ошибка при определении 6—12 мг рутения составляет 0,01 мг.

Определению мешают цианиды. В присутствии тартратов не мешают определению железо, кобальт, никель, уран и некоторые другие элементы. Можно определять рутений в присутствии меди, если ввести в раствор ЭДТА. Фториды маскируют титан(IV).

Осаждение при помощи формиатосульфоната натрия (ронгали-та) [279]. Формиатосульфонат натрия $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{HNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ пригоден для осаждения рутения (10—70 мг), находящегося в растворе в виде хлоридов или нитрозосоединений, из кипящих 0,1—2 *N* по кислоте (HCl , H_2SO_4 или HNO_3) растворов. После коагуляции осадок отфильтровывают, прокаливают в атмосфере водорода, взвешивают металл. Состав осадка не изучен.

Для осаждения радиорутения на носителе из 2—3 *M* азотно-кислого или солянокислого растворов применяют такие органические соединения, как тиоацетамид, тиофенол, β -меркаптопропионовая кислота, 2,3-димеркапто-1-пропанол [79, 1485]. Методики гравиметрического определения рутения с помощью этих реагентов отсутствуют.

Осаждение бензидином [1511]. Из солянокислого раствора (рН 1—2), содержащего ацетат натрия, при нагревании рутений осаждается избытком 1%-ного раствора бензидина. Состав осадка не изучен. Осадок прокаливают в токе водорода и взвешивают металлический рутений.

Погрешность определения рутения в количествах 22,5—56,2 мг составляет $\pm 0,4\%$. Другие платиновые металлы мешают определению.

Осаждение в виде металла

Восстановление магнием [502] предложено для осаждения 25—100 мг рутения в слабокислых растворах при определении его в медно-никелевых шламах. Его можно использовать для извлечения рутения при аффинаже отработанных растворов. Метод не избирательный, мешают сопутствующие платиновые металлы. Возможны потери рутения при отмывании избытка осадителя.

Осмий

Для осмия нет реагентов, позволяющих определять его в присутствии других элементов платиновой группы, и поэтому требуется его отделение. Выбор реагента-осадителя определяется природой раствора, в который поглощают отогнанную OsO_4 . Обычно OsO_4 поглощают в щелочь, перекись водорода, NH_3 или HCl , содержащую восстановитель.

Гравиметрические методы определения осмия основаны на осаждении гидрата двуокиси осмия [726, 1143] и сульфида осмия [593], а также на образовании соединений с рядом органических реагентов. С тионалидом, например, осмий образует внутрикмплексное соединение, а с некоторыми высокомолекулярными аминами (акридином, производными антипирина), солями фосфония, арсония — соединения типа ионных ассоциатов. Осмий может быть осажден и в виде некоторых других плохо растворимых соединений.

Гидролитическое осаждение [79]

Метод осаждения в виде гидратированной окиси рекомендуют для определения 15—50 мг, но не менее 5 мг осмия. Увеличивая объем и количество реагентов, можно определять и 200—300 мг Os . Сведения об окислах и гидроокисях Os приведены в главе II.

Солянокислый раствор осмия, полученный в приемниках после отгонки OsO_4 в соляную кислоту, насыщенную SO_2 , выпаривают досуха, остаток нагревают с 10 мл концентрированной HCl в течение 15 мин. и снова выпаривают. Выпаривание повторяют 3 раза для уверенности в разложении сульфитов.

Остаток растворяют в 150 мл воды и нагревают до кипения. К горячему раствору добавляют несколько капель индикатора бромфенолсинего (0,04%-ный раствор), меняющего свою окраску от желтой к синей при $\text{pH} \approx 4$. Приливают по каплям раствор бикарбоната натрия до появления голубоватой окраски и кипятят 5—6 мин. Добавляют 10 мл 95%-ного этанола для лучшей коагуляции гидратированной двуокиси осмия и нагревают раствор на водяной бане в течение 2 час.

После этого жидкость декантируют через платиновый или фарфоровый тигель Шотта (бумажными фильтрами пользоваться нельзя). Приливают к осадку 25 мл 1%-ного раствора NH_4Cl и 10 мл 95%-ного этанола, нагревают на водяной бане 15 мин., затем жидкость декантируют.

Осадок переносят в тигель, промывают небольшим количеством этанола и покрывают кристаллическим хлористым аммонием. Для этого осадок увлажняют небольшими порциями насыщенного раствора хлористого аммония до тех пор, пока дно тигля не покроется затвердевшим хлористым аммонием, избыток раствора отсасывают. Тигель закрывают кварцевой крышкой с отверстием, в которое вводят трубку со слабым водородным пламенем, достаточным для дегидратации осми-

евого соединения без взрыва. После улетучивания хлористого аммония осадок прокаливают в токе водорода в течение 10—20 мин. Затем горелку удаляют, дают тиглю немного охладиться. Гасят водородное пламя и охлаждают тигель до комнатной температуры в токе водорода. После этого вытесняют водород током углекислого газа или азота во избежание потерь осмия в результате быстрого окисления металла на воздухе. Взвешивают металлический осмий.

Осаждение в виде сульфида [593]

Метод предложен для определения осмия в щелочном растворе его четырехоксида, полученном после отгонки.

Щелочной дистиллят OsO_4 обрабатывают избытком сульфида аммония и слабо нагревают до обезвреживания жидкости и оседания осадка. После подкисления соляной кислотой полученный сульфид осмия отфильтровывают через платиновый или фарфоровый тигель с фильтрующим дном, высушивают при температуре не выше 80°C и осторожно прокаливают в токе водорода. Охлаждают в токе водорода, вытесняют водород углекислым газом и взвешивают металлический осмий.

О сульфидах осмия и других платиновых металлах см. главу II.

Осаждение в виде комплексных соединений с органическими реагентами

Осаждение тионалидом [79, 726]. Метод предложен для определения 2—30 мг осмия из 0,5 N по HCl раствора. Избыток спиртового раствора реагента добавляют постепенно. После 2-часового кипячения и последующего нагревания на водяной бане для коагуляции осадка его отфильтровывают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно прокаливают в токе водорода до постоянного веса. Затем осмий выжигают на воздухе при 750°C (под тягой) и его вес определяют по разности.

Остаток после выжигания осмия может содержать железо, кремний, медь и магний (из реактивов).

Осаждение 1,2,3-бензотриазолом [1916]. В щелочном растворе, содержащем этанол, осмий при взаимодействии с водным раствором 1,2,3-бензотриазола образует соединение $\text{Os}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHN}_2)_3(\text{OH})_3$, пригодное в качестве весовой формы после высушивания при 100°C . Фактор пересчета на осмий равен 0,3178.

Осаждение при помощи производных антипирина [99]. Для осаждения осмия в растворе бромистоводородной кислоты применяют диантипирилметан, а в солянокислом растворе — диантипирилпропилметан. Гексагалогениды осмия образуют с этими реагентами соединения состава $(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4\text{H})_2[\text{OsCl}_6]$ и $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4\text{H})_2[\text{OsBr}_6]$, пригодные в качестве весовых форм. Коэффициенты пересчета на осмий равны 0,1503 и 0,1314 соответственно.

Погрешность определения 5—13 мг осмия $\pm 3\%$. Мешают другие платиновые металлы.

К 60—70 мл солянокислого (0,1—0,5 N) или бромистоводородного раствора, содержащего осмий (5—13 мг) в форме $[\text{OsCl}_3]^{2-}$ или $[\text{OsBr}_4]^{2-}$, медленно при перемешивании добавляют 2%-ный раствор диантипирилпропилметана (или диантипирилметана при осаждении из растворов HBr) в уксусной кислоте (1:1) до тех пор, пока добавление новой порции реагента не вызовет образование осадка и не-

который избыток. Оставляют на 2—3 часа. Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель № 4, промывают 4—5 раз 0,05—0,1% -ным раствором реагента в 0,5 *N* HCl, высушивают до постоянного веса при 100—110° С и взвешивают.

Осаждение акридином [1778]. Действие уксуснокислого акридина на галогенокислоты осмия (IV) при нагревании приводит к образованию соединений типа ониевых состава $R_2H_2[OsX_6]$, (где X = Cl, Br; R = акридин), пригодных в качестве весовых форм. Метод рекомендуют для определения 0,6—5 мг осмия. Возможно осаждение из солянокислых растворов, содержащих этанол.

Осаждение солями тетрафенилфосфония, бензилтрифенилфосфония и тетрафениларсония [1515]. Для осаждения осмия в виде $[OsCl_6]^{2-}$ рекомендуют тетрафениларсоний и бензилтрифенилфосфоний, а в растворах бромистоводородной кислоты — соли тетрафенилфосфония и тетрафениларсония. Применяют свежеприготовленный раствор осадителя. Осадок высушивают до постоянного веса при 110° С. Метод рекомендуют для определения 1—15 мг осмия.

Осаждение 2-фенилбензотиазолом [1234]. Реакция осаждения 2-фенилбензотиазолом применима к растворам комплексных хлоридов и бромидов осмия, содержащим 3—25 мг металла. Осаждение проводят в 4 *N* соляной или бромистоводородной кислоте при комнатной температуре избытком 2-фенилбензотиазола, растворенного в 25 мл 4 *N* соляной или бромистоводородной кислоты. При добавлении реагента немедленно образуется осадок; в растворе хлоридов — желтый, в растворе бромидов — красный. Согласно [1904], проводят осаждение таким образом:

Приемники, содержащие раствор OsO_4 в бромистоводородной кислоте, обмывают НВг (1:4). Жидкость собирают в стакан, добавляют 200 мг хлорида гидроксил-аммония и ставят на водяную баню на 30 мин. Осаждение ведут избытком 2-фенилбензотиазола в бромистоводородной кислоте. Раствор с осадком оставляют на 2 суток.

Осадок отфильтровывают, осторожно прокалывают в токе водорода и взвешивают металлический осмий.

Осаждение в виде $[Os(NH_2CSNH_2)_6][Cr(SCN)_6]$ [881]. Из солянокислого или сернокислого раствора, содержащего $[Os(NH_2CSNH_2)_6]^{3+}$, при действии $K_3[Cr(SCN)_6]$ выделяется соединение состава $[Os(NH_2CSNH_2)_6][Cr(SCN)_6]$, пригодное после высушивания до постоянного веса при 105° С в качестве весовой формы при определении осмия.

Для количественного осаждения осмия были применены и такие реагенты, как бруцин, 1,10-фенантролин, сульфат стрихнина [79, 1234], тиооксин [51]. Испытаны с этой целью ряд производных тиазолов, замещенные тиомочевины и др. [79]. Но подробные методики отсутствуют.

Восстановление осмия до металла для гравиметрического определения не рекомендуется [79], но этот способ можно применить при аффинаже остатков.

Родий

Для количественного определения родия широко используется его свойство сравнительно легко восстанавливаться до металлического состояния. Для восстановления в кислой среде используют цинк, магний, медь и другие восстановители [79, 176]. Недостатком восстановления металлами является загрязнение родия восстановителем, который с трудом и не всегда полностью удаляется при промывании осадка разбавленной кислотой. Кроме того, некоторые металлы, например цинк, восстанавливает родий в солянокислой среде не полностью [312]. Восстановление магнием протекает полнее [1927]. В качестве восстановителей применяют также соли гидразина [79, 656], муравьиную кислоту [1729], соли трехвалентного титана, хлористый хром [465], фосфорноватистую кислоту [656], сурьму [1903] и др.

Восстановление в большинстве случаев проводят в растворах комплексных хлоридов. Однако магнием, цинком, сурьмой, медью и сульфатом трехвалентного титана восстанавливают родий также в сернокислых растворах. Последние три реагента применяются для отделения родия от иридия в сернокислых растворах.

Для определения родия и для отделения его от платины(IV) используется способность родия образовывать труднорастворимый гидрат окиси. Для выделения гидрата окиси родия в растворах его комплексных хлоридов применяют различные гидролизующие реагенты: карбонат бария [176], окись ртути [176] и другие [79, 176]. Наиболее широкое применение нашел окислительный гидролиз комплексных хлоридов родия, осуществляемый последовательным действием бромидов и броматов натрия [176, 1139, 1143, 1243].

Следует отметить значительную устойчивость к гидролизу комплексных нитритов родия, что позволяет отделять этот элемент, так же как и другие платиновые металлы, от примесей некоторых цветных металлов [176, 1141, 1243].

Одним из распространенных и чувствительных способов определения родия является осаждение его в виде сульфидов сероводородом или другими серусодержащими реагентами [79, 176]. Предложен способ гравиметрического определения родия в виде тиосоединения с таллием $TlRh_2S_4$, которое можно использовать в качестве весовой формы [521].

В настоящее время для определения родия широко применяют серусодержащие органические реагенты. Эти реагенты не избирательны, но реакции с ними очень чувствительны. Кроме того, некоторые из них образуют соединения определенного состава, что позволяет использовать их в качестве весовой формы при определении малых количеств родия. Наибольшее распространение в качестве аналитических реагентов нашли тиобарбитуровая кислота [985, 1032], тионалид [492, 1325], тиомочевина [493], 2-меркаптобензотиазол [176, 455]. Известны также методы определения родия

тиоацетанилидом [1260], пиперидинтиокарбаминатом натрия [499], *n*-аминофенилдитиокарбаминатом аммония [501], диэтилдитиофосфатом никеля [288], 2-меркаптобензимидазолом [368], двуокисью тиомочевины [496], 1-нитрозо-2-нафтолом [79, 176], 1,2,3-бензотриазолом [1922]. Большинство из упомянутых органических серосодержащих реагентов применимы для определения родия в растворах его комплексных хлоридов, но такие соединения, как тиомочевина, тионалид, тиоформамид, могут служить для определения родия и в сернокислых растворах. Для определения родия в растворах его комплексных нитритов применим пиперидиндитиокарбаминат натрия. Определяемые количества родия колеблются в широких пределах, но наиболее часто определяют миллиграммовые количества родия.

Методы, основанные на восстановлении до металла

Такие восстановители, как соли титана(III), магний, цинк, фосфорноватистую кислоту, рекомендуют для осаждения значительных количеств родия (до 0,1 г), а восстановление родия(III) до металла сурьмой используется для микрограммовых количеств (см. гл. V).

Восстановление родия обычно производят из кислых растворов комплексных хлоридов. Для регулирования кислотности раствора при восстановлении магнием [1927] рекомендуют прибавлять в раствор уксусную кислоту.

При восстановлении металлами (Zn, Mg) наблюдается загрязнение осадков неблагородными металлами, если они присутствуют в растворе, а также металлами-восстановителями. По этой причине осадки следует тщательно промывать до и после прокаливания.

Цветные металлы не мешают при восстановлении родия фосфорноватистой кислотой [656].

Восстановление сульфатом титана [656]. Восстановление проводят в сернокислой среде.

Раствор комплексных хлоридов или нитрита родия предварительно выпаривают с H_2SO_4 до паров SO_3 . Осаждение производят в 20—25%-ном сернокислом растворе, содержащем не более 0,1 г родия. В нагретый до кипения раствор добавляют по каплям раствор сернокислого титана(III) до коагуляции осадка и окрашивания жидкости над ним в слабофиолетовый цвет.

После непродолжительного кипячения раствор разбавляют равным объемом горячей воды и фильтруют через маленький бумажный фильтр с синей лентой; промывают осадок горячей 10%-ной H_2SO_4 до отсутствия реакции на Ti(IV) с перекисью водорода в фильтрате. Затем осадок промывают горячей водой, высушивают вместе с фильтром во взвешенном тигле, прокаливают в течение 20 мин. при $900^\circ C$, восстанавливают в водороде и взвешивают металлический родий.

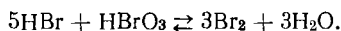
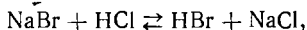
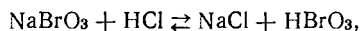
Восстановление гидразином [176, 656]. При кипячении нейтрального раствора хлорородиата натрия с солянокислым раствором гидразина выделяется желтый осадок соединения родия с гидразином неизвестного состава, который при добавлении карбоната натрия разлагается с выделением металлического родия и азота.

Гидролитические методы

Для осаждения родия в виде гидроокиси чаще всего применяют гидролизующие и одновременно окисляющие реагенты, так как растворимость гидроокиси родия(IV) меньше, чем растворимость гидроокиси родия(III) (см. гл. II).

Выделение родия с помощью гидролитических методов проводилось из растворов его комплексных хлоридов и перхлоратов.

Бромид-броматный метод [1243]. При действии бромида и бромата натрия на слабоокислительный раствор комплексных хлоридов родия протекают реакции по схеме:



Наличие избытка солей увеличивает рН раствора до ~ 8 , в результате чего соединения родия подвергаются гидролизу с образованием гидроокиси родия(III), под действием брома переходящей в $\text{Rh}(\text{OH})_4$.

Этим методом можно определять родий в присутствии платины (IV) [1141]; другие платиновые металлы мешают. Ошибка определения родия при содержании его $\sim 0,1$ г составляет $\pm 1\%$.

Слабокислый раствор комплексного хлорида родия разбавляют до 200—400 мл прибавляют около 20 мл 10%-ного бромата натрия, нагревают при 70°C , приливают по каплям 10%-ной раствор бромида натрия и нагревают до кипения. После кипячения снова приливают растворы бромида и бромата натрия. Прекращение выделения брома указывает на установление равновесия в системе. При последующем добавлении 3—4 капель 10%-ного раствора Na_2CO_3 происходит полное выделение родия в осадок.

Избыток Na_2CO_3 нейтрализуют несколькими каплями разбавленной HCl и снова кипятят. При достаточном избытке бромида и бромата натрия устанавливается первоначальное значение рН раствора, равное 8. Продолжительность кипячения раствора в процессе осаждения составляет 1—2 часа. Затем раствор выдерживают на водяной бане до коагуляции осадка, который отфильтровывают через бумажный фильтр, тщательно промывают горячей водой, содержащей нитрат аммония. Осадок вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель, сушат, осторожно прокалывают, восстанавливают в токе водорода.

Для удаления адсорбированного натрия полезно после восстановления несколько раз промыть осадок горячей водой, подкисленной HCl или HNO_3 , и снова прокалить, восстановить и взвесить металлический родий.

В [1139] приведен способ осаждения, пригодный для определения 10—25 мг родия.

Осаждение в виде сульфидов

Осаждение сероводородом [176]. Родий количественно осаждается сероводородом в виде сульфида из кипящего раствора его комплексных хлоридов, а из раствора комплексных сульфатов осаждение родия неполное. По этой причине перед осаждением сероводородом сульфаты родия переводят в хлориды кипячением с HCl или выпариванием сернистого раствора с NaCl или NH_4Cl [79, 725] (см. также гл. II).

В раствор комплексного хлорида родия добавляют HCl (5% по объему) и 0,1 г NH_4Cl на 100 мл раствора, нагревают до кипения и при кипячении пропускают сероводород в течение 40—50 мин. Осадок отфильтровывают через бумажный фильтр, промывают 2%-ной HCl , высушивают, осторожно сжигают при хорошем доступе воздуха, помещая тигель в холодную печь, прокаливают, восстанавливают в токе водорода и взвешивают металлический родий.

Реакция осаждения H_2S не избирательна, мешают все платиновые металлы. Метод пригоден для определения родия в урановых сплавах.

В присутствии таллия удается выделить сероводородом соединение состава TiRh_2S_4 , пригодное в качестве весовой формы для гравиметрического определения родия после высушивания при 150°C . Коэффициент пересчета на родий равен 0,3822. Ошибка определения 1,79—7,13 мг родия составляет 0,08—0,14 мг [521].

Предложен метод осаждения родия сульфидом натрия в аммиачной среде в виде соединения состава $\text{Rh}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{S}$, пригодного в качестве весовой формы. После кипячения со смесью CH_3COOH и $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ осадок отфильтровывают, промывают, сушат в вакуум-эксикаторе до постоянного веса [1809]. Однако, по данным [79], при определении миллиграммовых количеств родия этим методом ошибка достигает 20%.

Осаждение тиомочевинной [493]. Осаждение родия в виде сульфида тиомочевинной производят таким же образом, как описано для иридия (см. стр. 180). Метод не избирательный, пригоден для растворов, не содержащих других платиновых металлов. Ошибка определения родия в количествах 1—20 мг не превышает $\pm 3\%$.

Метод пригоден и для осаждения микроколичеств родия. В таких случаях определение его производят одним из фотометрических методов после растворения сульфидного осадка в смеси HCl и HNO_3 и соответствующей предварительной обработки полученного раствора.

Осаждение в виде комплексных соединений с органическими реагентами

Осаждение тиобарбитуровой кислотой [1032]. Метод пригоден для осаждения миллиграммовых (2—25 мг) количеств родия в солянокислых растворах его комплексного хлорида этанольным раствором реагента. Состав осадка не определен.

Этим методом можно определять родий в присутствии значительных количеств цинка, никеля и небольших количеств свинца. В последнем случае в качестве промывной жидкости применяют раствор ацетата аммония [725]. Осадок прокаливают.

Осаждение формамидинсульфиновой кислотой (двуокисью тиомочевины) [496]. Двуокись тиомочевины позволяет осаждать родий в количествах от сотых долей миллиграмма до нескольких десятков миллиграммов из 0,2 *N* солянокислых растворов его комплексных хлоридов. Ошибка определения родия этим методом в количествах 3,7—11,4 мг лежит в пределах $\pm 2,4\%$.

Никель и железо не мешают определению родия, но с увеличением содержания меди в растворе выделение родия в осадок становится все менее полным. Высушенный осадок сжигают вместе с фильтром, прокаливают, восстанавливают в токе водорода и взвешивают металлический родий.

Осаждение тионалидом [1032]. При действии 3—4-кратного избытка тионалида в виде раствора в ледяной уксусной кислоте на раствор комплексного хлорида родия ($\text{pH} \approx 3$) при кипячении последний осаждается в виде соединения постоянного состава $\text{Rh}(\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{ONS})_3$, пригодного после высушивания при 120°C в качестве весовой формы для определения родия в количествах от десятых долей до нескольких миллиграммов. Коэффициент пересчета на металл 0,1369.

Определение родия можно производить и путем прокаливания осадка с последующим восстановлением в атмосфере водорода. Относительная ошибка определения родия в количествах 1—20 мг не превышает $\pm 3\%$. Методика определения родия тионалидом пригодна для определения родия и в растворах, подкисленных H_2SO_4 .

Осаждение 2-меркаптобензимидазолом [368]. Осаждение родия производят одним из способов, приведенных для гравиметрического определения иридия. Состав выделяемых соединений зависит от условий проведения реакции. В уксуснокислой среде ($\text{pH} 4,27$) образуется соединение состава $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{S})_3$. Коэффициент пересчета на металл 0,1870. Ошибка определения родия в количествах 0,85—1,7 мг составляет $+0,01$ — $0,04$ мг.

В азотнокислой среде выделяется соединение состава $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S})_3\text{Cl}_3$, для которого коэффициент пересчета на металл равен 0,1560. Ошибка определения родия в количествах 0,42—0,85 мг составляет 0,01—0,02 мг.

Осаждение тиосалициламидом [1702]. Тиосалициламид $\text{C}_7\text{H}_7\text{ONS}$ образует с родием в слабокислом растворе соединение состава $\text{Rh}(\text{C}_7\text{H}_6\text{ONS})_3$, пригодное в качестве весовой формы. Соединение хорошо растворимо в органических растворителях, и растворы можно использовать для фотометрического определения родия. Ошибка определения 4—12 мг родия не превышает $\pm 0,01$ мг.

Определению родия не мешают равные количества иридия, медь, железо в умеренном избытке, значительные количества кобальта, никеля, цинка и некоторых других элементов. Осаждение производят в буферном растворе при $\text{pH} 4,5$ — $5,5$.

Осаждение 2-меркаптобензотиазолом [176, 1192, 1840, 1841]. Реакция осаждения родия 2-меркаптобензотиазолом очень чувствительная. Образование осадка наблюдается при содержании 0,01 мг родия в 100 мл раствора. Осадок родия с 2-меркаптобензотиазолом частично растворяется в соляной и азотной кислотах.

Осаждение производят в растворе комплексного хлорида родия, содержащего NH_4Cl , при кипячении добавлением избытка раствора реагента в ледяной уксусной кислоте. Осадок промывают

уксусной кислотой, прокаливают в токе водорода и взвешивают в виде металла. Метод рекомендован для определения миллиграммовых количеств родия.

Осаждение родия 2-меркаптобензоксазолом осуществляют аналогично осаждению 2-меркаптобензотиазолом [1192].

Осаждение *n*-аминофенилдитиокарбаматом натрия [501]. К водному раствору комплексного хлорида родия (~ 10 мг Rh), нагретому до кипения, добавляют 4-кратный избыток свежеприготовленного 1%-ного водного раствора *n*-аминофенилдитиокарбамата аммония. После нагревания на водяной бане в течение ~ 1 часа добавляют раствор метилового фиолетового (0,002 г/мл) в количестве, примерно равном содержанию родия, и нагревают 15 мин. Охлаждают, осадок отфильтровывают, промывают, медленно озолют, прокаливают, восстанавливают в токе водорода и взвешивают металлический родий.

Для осаждения и гравиметрического определения родия применяют и другие реагенты. Осаждение родия бензидином [1511] производится, как описано для рутения. Ошибка определения родия в количествах 17,5—43,6 мг составляет $\pm 0,5\%$. Для определения 0,1—1 г родия предложен хлорид гексаммина кобальта, образующий малорастворимое соединение — весовую форму с гексанитритом родия состава $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ [1006]. Известны методы осаждения родия гидразинсульфатом [77, 79, ч. 2, стр. 32], см. также [79, 176, 806].

Иридий

Гравиметрические методы определения иридия немногочисленны и неизбирательны. Наиболее часто применяют методы, основанные на осаждении иридия в виде сульфида или гидроокиси. Распространение приобретают также органические азот- и серусодержащие реагенты (тионалид, 2-меркаптобензотиазол). Реакции осаждения этими реагентами обладают большой чувствительностью и позволяют выделить из раствора и определить малые количества иридия. Определению иридия с помощью этих реагентов обычно мешают другие платиновые металлы.

Добиться количественного осаждения иридия в виде металла путем восстановления цинком, магнием и другими восстановителями при обычных условиях практически невозможно. Удастся осуществить это лишь под давлением при нагревании.

Выделение иридия в виде малорастворимой соли — гексахлориридата аммония — мало пригодно для целей количественного анализа вследствие ее заметной растворимости, особенно когда требуется определять малые количества этого элемента. Однако замена аммония на тяжелые катиониты органических оснований, например производных антипирина или солей типа хлоридов бензилтрифенилфосфония, тетрафениларсония, значительно снижает

растворимость образующихся осевых производных гексахлороиридата, что позволяет использовать эти соединения для гравиметрического определения миллиграммовых количеств иридия.

Реагентов, образующих с иридием соединения определенного состава, пригодные в качестве весовых форм при гравиметрическом его определении, предложено мало. В большинстве случаев выделяющиеся осадки сжигают, прокаливают в атмосфере водорода и взвешивают иридий в виде металла. При этом необходимо учитывать, что прокаливание при температуре значительно выше 700°C может привести к потерям иридия. О свойствах окислов иридия см. гл. II.

Гидролитические методы

Для гидролитического осаждения иридия применяют окись цинка [467], суспензию окиси ртути [176, 603] и другие, но наиболее распространенным и изученным является метод гидролиза в присутствии окислителя — бромата натрия [176, 1139, 1140, 1143, 1243].

Гидролитический метод изучен для осаждения иридия в виде гидратированной двуокиси иридия(IV) в растворе его хлоридов, нитритов и перхлоратов [656]. Осаждение иридия в виде гидроокиси позволяет выделить 1 мг иридия из 100 мл раствора.

Броматный метод [1143]. Метод пригоден для определения иридия в присутствии платины (IV).

Раствор комплексного хлорида иридия для удаления избытка кислоты выпаривают досуха на водяной бане в присутствии 1 г NaCl. Сухие соли смачивают 1 мл HCl (1:1) и растворяют в 200—300 мл горячей воды. Кипящий раствор обрабатывают 20 мл 10%-ного раствора бромата натрия до прекращения выделения паров брома с целью полного перевода иридия в иридий(IV).

С этого момента начинают добавлять по каплям 5%-ный раствор NaHCO_3 до появления осадка. Затем добавляют еще 10 мл раствора бромата натрия и продолжают кипячение до свертывания осадка. Добавляют по каплям раствор бикарбоната и доводят pH раствора до 7 (по универсальной индикаторной бумаге).

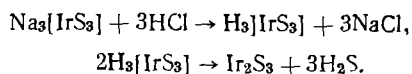
После энергичного кипячения в течение 10 мин. снова добавляют по каплям раствор NaHCO_3 до pH 8. Раствор с осадком выдерживают 30 мин. на водяной бане, дают осадку осесть и переносят на плотный фильтр. Сливают жидкость с осадка, а потом смывают осадок 10%-ным раствором NaCl. Стакан и фильтрующий тигель тщательно промывают тем же раствором.

Осадок высушивают, смачивают раствором NH_4Cl и осторожно прокаливают. Прокаленный остаток обрабатывают при нагревании разбавленной HCl для удаления примесей щелочного металла, раствор фильтруют, осадок прокаливают в токе водорода и взвешивают металлический иридий.

Осаждение в виде сульфида

Сероводород количественно осаждает иридий в виде сульфида только в кипящем растворе и под давлением. Для осаждения иридия в виде сульфида в обычных условиях применяют **сернистый натрий** или **сернистый аммоний** [176, 806]. При действии избытка сульфидов натрия или аммония на раствор гексахлороиридиевой кислоты при продолжительном кипячении (1,5 часа) получают

раствор, окрашенный в коричневый цвет и содержащий иридий в виде сульфосоли: $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] + 3\text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Na}_3[\text{IrS}_3] + 6\text{NaCl}$. При подкислении соляной кислотой происходит разложение сульфосоли с выделением сероводорода и образованием гидратированного осадка сульфида иридия:



Вместо соляной кислоты для разложения сульфосоли иридия можно применять уксусную кислоту в присутствии ацетата аммония [1690, 1809]. После непродолжительного нагревания осадок сульфида иридия отфильтровывают и промывают водой, подкисленной соляной кислотой.

Если осаждение проводят сернистым аммонием и в растворе нет избытка солей натрия, то вследствие летучести хлористого аммония нет необходимости в тщательном промывании осадка. Напротив, при осаждении сернистым натрием требуется очень тщательно отмыть осадок от натриевых солей.

Промытый осадок высушивают и осторожно сжигают при хорошем доступе воздуха до полного выгорания серы. Затем осадок прокаливают и восстанавливают. В случае необходимости прокаленный осадок отмывают от щелочного металла водой, подкисленной соляной кислотой, при нагревании.

Метод пригоден для определения иридия после отделения его от родия нитритно-сульфидным методом (см. гл. V).

Осаждение тиомочевинной [459, 493]. Осаждение из растворов комплексных хлоридов или сульфатов иридия производят следующим образом:

Раствор, содержащий иридий, выпаривают с H_2SO_4 до появления паров SO_3 . При осаждении до 20 мг иридия достаточно 10 мл концентрированной H_2SO_4 . Если раствор не содержит солей щелочных металлов, то перед выпариванием к нему добавляют сульфат или хлорид натрия в количестве 0,1 г.

После охлаждения раствор разбавляют водой, добавляют тиомочевину из расчета не менее 0,1 г на 5 мг иридия и нагревают сернокислый раствор до 210—230°С (опускают в стакан с раствором термометр на 250°С), после чего нагревание прекращают. Раствор с осадком охлаждают, разбавляют водой и фильтруют через бумажный фильтр с красной лентой при миллиграммовых количествах иридия. Фильтрат проверяют на полную осаждения.

Затем осадок промывают водой, сушат вместе с фильтром во взвешенном тигле, озолотят, сжигают при хорошем доступе воздуха. Прокаленный осадок восстанавливают в токе водорода и после охлаждения в токе углекислого газа взвешивают металлический иридий.

Осаждение микрограммовых количеств иридия рекомендуется проводить, как указано в гл. VI, и перед фильтрованием к разбавленному раствору добавлять мацерированную бумагу и нагревать раствор, что способствует лучшей коагуляции осадка. Осадок в этом случае отфильтровывают на фильтр с синей лентой или стеклянный фильтрующий тигель № 4.

Если необходимо определять иридий в серноокислых растворах, например, в растворах ванн анодного растворения или в растворах, содержащих окислители (хлорную или азотную кислоты и др.), то такой раствор обрабатывают H_2SO_4 с выпариванием до густых паров SO_3 , а затем снова выпаривают с водой и HCl до появления паров SO_3 . Такая обработка способствует удалению окислителей из раствора и разрушению многоядерных сульфатов иридия, присутствие которых затрудняет количественное осаждение иридия в виде сульфида тиомочевинной.

Как и для остальных платиновых металлов, сульфиды иридия(III), выделяемые с помощью тиомочевинной, не имеют определенного состава, поэтому их сжигают, прокаливают при умеренной температуре в атмосфере водорода и взвешивают в виде металла.

Несколько иной способ осаждения иридия тиомочевинной в растворе после отделения родия тиацетанилидом [1260] приведен в [79].

Осаждение в виде комплексных соединений с органическими реагентами

Осаждение 2-меркаптобензотиазолом [79, 176, 786]. 2-Меркаптобензотиазол количественно осаждает иридий из ацетатных растворов, концентрация соляной кислоты в которых не превышает 0,01 *N*. Метод позволяет определять иридий в присутствии незначительного избытка свинца.

Осаждение производят при кипячении из раствора комплексного хлорида иридия(IV), содержащего ~ 1 мг иридия в 1 мл, в присутствии уксусной кислоты и ацетата аммония, добавляя свежеприготовленный 1%-ный этанольный раствор 2-меркаптобензотиазола.

Объемистый оранжевый осадок отфильтровывают на следующий день и после промывания ацетатной смесью осторожно озоляют во взвешенном тигле, прокаливают при $650-700^\circ C$, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в атмосфере азота и взвешивают. Из веса осадка вычитают вес «холостой» пробы, обработанной таким же способом.

Метод не рекомендуется для определения более 200 мг иридия, так как появляются затруднения в промывании, связанные с большим объемом осадка.

Осаждение тионалидом [492]. Иридий(III) с тионалидом образует соединение определенного состава $Ir(C_{12}H_{10}ONS)_3$, пригодное в качестве весовой формы. Коэффициент пересчета на металл 0,2293. Другие платиновые металлы необходимо отделять.

В раствор хлороиридата натрия, содержащего 1—20 мг иридия, для восстановления $Ir(IV)$ до $Ir(III)$ прибавляют этанол и выпаривают на водяной бане досуха в присутствии небольшого количества $NaCl$. Сухой остаток растворяют в ~ 50 мл воды и нагревают до кипения. К кипящему раствору добавляют 1—2%-ный раствор тионалида в ледяной уксусной кислоте не менее, чем в 3-кратном избытке по отношению к количеству, рассчитанному для образования соединения $(C_{12}H_{10}ONS)_3Ir$. Раствор кипятят не менее 1 часа.

Осадок отфильтровывают через взвешенный фильтрующий тигель № 3. Промывают 10 мл подогретого спирта или ледяной уксусной кислотой, затем горячей водой до отсутствия реакции на тионалид в фильтрате. (В присутствии тионалида иодкрахмальная бумажка обесцвечивается.) Тигель с осадком высушивают в сушильном шкафу до постоянного веса при 115—120° С и взвешивают.

Если определяют иридий в виде металла, осадок осторожно сжигают, прокаливают, восстанавливают в токе водорода и после охлаждения в токе углекислого газа взвешивают металлический иридий.

Осаждение *n*-аминофенилдитиокарбаматом аммония [501, 506]. Метод позволяет определять 5—20 мг иридия с ошибкой, не превышающей $\pm 3\%$. При большом содержании металла выгорание серы затрудняется. Чувствительность реакции 1 мкг Iг/мл. Осаждение проводят так, как описано для родия (см. стр. 178).

Осаждение 2-меркаптобензимидазолом [368]. Реагент в зависимости от условий образуют с иридием соединения различного, но постоянного состава, пригодные в качестве весовых форм. В слабокислом ацетатном растворе образуется соединение $(C_7H_5N_2S)_3Iг$. Фактор пересчета на иридий 0,3004. В присутствии минеральных кислот, например HCl, можно выделить соединение состава $Iг(C_7H_6N_2S)_3Cl_3$, для которого фактор пересчета на металл равен 0,2563.

К 5—7 мл раствора соли иридия (0,2—2 мг иридия), содержащего ацетатную буферную смесь (рН 3,27—5,37), прибавляют 0,5%-ный раствор 2-меркаптобензимидазола в 0,5%-ном растворе NaOH в таком количестве, чтобы его избыток не превышал 50% по сравнению с рассчитанным на образование соединения $Iг(C_7H_5N_2S)_3$.

Если испытуемый раствор содержит иридий(IV), то его вначале восстанавливают на холоду 1—2 каплями 2-меркаптобензимидазола, а затем ведут осаждение. Осаждение иридия ускоряется интенсивным нагреванием (100° С) и частым перемешиванием раствора.

Через 1—1,5 часа реакция заканчивается. Раствор охлаждают и осадок отфильтровывают через тигель Шотта № 3. Промывают 4—5 раз горячей водой, высушивают при 120—140° С и взвешивают.

В присутствии минеральных кислот (HCl или HNO₃) определение проводят, придерживаясь следующей методики [366]:

К раствору соли иридия в объеме 5—10 мл, содержащему 1—5% кислоты (по объему), добавляют избыток реактива в виде 0,5%-ного раствора в 0,5%-ном растворе NaOH (1 мл реактива на 1 мг определяемого металла). Раствор нагревают до 60—70° С при хорошем перемешивании и выдерживают на водяной бане до обесцвечивания раствора.

После охлаждения осадок отфильтровывают через стеклянный фильтрующий тигель, промывают 1%-ным (по объему) раствором HCl и высушивают при 120—140° С до постоянного веса.

Осаждение хлоридом тетрафениларсония [1515]. Определению иридия этим методом мешают все другие платиновые металлы.

В 0,2—1 М солянокислый раствор комплексных хлоридов, содержащий весь иридий в виде $[IгCl_6]^{2-}$ и 100—200 мг NaCl, добавляют 0,04 М раствор хлорида тетрафениларсония до концентрации его в растворе 0,01 М. Образующийся краснокоричневый кристаллический осадок через 1 час отфильтровывают через взвешенный стеклянный тигель, промывают насыщенным водным раствором осадителя, высушивают до постоянного веса при 110° С. Фактор пересчета на иридий 0,1647,

Для гравиметрического определения иридия пригоден также и хлорид бензилтрифенилфосфония. Методика определения аналогична приведенной выше.

Осаждение диантипирилпропилметаном [99]. Реагент образует с гексахлориридатом соединение состава $(C_{26}H_{30}O_2N_4H)_2 [IrCl_6]$. Коэффициент пересчета на металл 0,1523. Остальные платиновые металлы мешают определению. Погрешность определения 5—13 мг иридия $\pm 3\%$.

К 60—70 мл солянокислого (0,1—0,5 N) раствора, содержащего иридий в форме $[IrCl_6]^{2-}$, медленно при перемешивании добавляют 2%-ный раствор диантипирилпропилметана в уксусной кислоте (1:1) до прекращения образования осадка. Затем добавляют еще 1 мл реагента.

Через 2—3 часа осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4, промывают 4—5 раз 0,05—0,1%-ным раствором реагента в 0,5 N HCl, высушивают до постоянного веса при 100—110 °C и взвешивают.

Предложен метод осаждения иридия бензидином [1511]. Ошибка определения иридия в количествах 21,8—54,6 мг составляет $\pm 0,5\%$.

Палладий

подавляющее большинство реагентов, используемых для гравиметрического и спектрофотометрического определения палладия, относятся к классу органических реагентов. В зависимости от места, занимаемого в современной аналитической химии палладия, органические реагенты могут быть разделены на следующие группы.

1. Эталонные реагенты, как например, диметилглиоксим, α -нитрозо- β -нафтол, *n*-нитрозодифенил- и диметиланилин, салицилальд-оксим обладают ценными аналитическими свойствами (точность и правильность получаемых результатов) и поэтому используются обычно для установки титров растворов палладия, а также служат эталоном надежности при опробовании других реагентов.

2. Реагенты, полученные путем модифицирования молекул эталонных реагентов с целью дальнейшего улучшения их аналитических свойств (α -фурилдиоксим, 1,2-циклогександиондиоксим, нитрозо-R-соль и др.).

3. Новые органические реагенты, полученные при систематическом исследовании целых классов органических соединений (моно- и бисазосоединения, меркаптокислоты и их эфиры, тиокетоны, меркаптохинолины и т.п.), обладающие ценными аналитическими свойствами. Некоторые реагенты этой группы уже получили практическое применение, но многие еще не нашли его вследствие малой доступности. Большинство реагентов этой группы проверено на бинарных смесях и синтетических пробах и лишь в редких случаях на анализе сплавов, шламов и концентратов.

4. Реагенты, выявленные в результате исследований определенных групп органических соединений, часто с целью установления теоретических закономерностей. Такие реагенты не всегда представляют практический интерес.

Число реагентов, предложенных для гравиметрического определения палладия, велико, но значительно меньше, чем для его спектрофотометрического определения. Это, возможно, обусловлено тем, что модификация органической молекулы, приводящая часто к весьма эффективному изменению оптических характеристик комплексов, образуемых палладием, существенным образом не сказывается на ее свойствах в качестве осадителя. Например, оптимальная область концентраций палладия при спектрофотометрическом определении последнего с помощью диметилдиоксима соответствует интервалу 25—125 мкг/мл ($\lambda = 295 \text{ нм}$, $\epsilon_{295} = 9 \cdot 10^3$) и 100—800 мкг/мл ($\lambda = 370 \text{ нм}$, $\epsilon_{370} = 1,9 \cdot 10^3$), в то время как с α -фурилдиоксимом этот интервал соответствует 1—3 мкг/мл ($\lambda = 380 \text{ нм}$, $\epsilon_{380} = 2,2 \cdot 10^4$).

Для гравиметрического определения палладия замена диметилдиоксима на α -фурилдиоксим не дает столь существенной разницы в определяемых концентрациях: 5—25 и 5—35 мг соответственно. Поэтому внимание исследователей при поиске реагентов для гравиметрического определения палладия направляется на изучение свойств самих реагентов (их растворимости в воде, этаноле и т. д.), структуры, компактности образующегося осадка и, конечно, селективности реагента.

Например, в качестве осадителя палладия 1,2-циклогександиондиоксим следует предпочесть α -фурилдиоксиму, поскольку первый легко вымывается из осадка горячей водой, несмотря на то, что фактор пересчета на металл более благоприятен для второго реагента. Для определения больших количеств палладия используют β -фурфуральдоксим, но не диметилдиоксим, поскольку первый дает более компактный осадок.

Наиболее обеспеченной реагентами для гравиметрического определения палладия следует считать область его концентрации в пределе 1—30 мг . Количество реагентов для осаждения меньших и больших концентраций палладия сравнительно невелико. Для осаждения микрограммовых количеств используются салицилальдоксим, α -бензонноксим, виолуровая кислота, пиаселенол; для 0,01—0,1 мг — α -нитрозо- β -нафтол и 5-бромбензотриазол (0,01—1,0 мг). Для осаждения больших количеств палладия (≥ 30 —50 мг) используют β -фурфуральдоксим, 8-меркаптохинолин, дальцин, иодид в присутствии пиридина.

До настоящего времени наилучшим реагентом для гравиметрического определения палладия считается диметилдиоксим, так как он достаточно чувствителен, селективен и доступен. Благодаря этому независимо различными исследователями изучено влияние различных факторов на полноту выделения бис-(диметилдиоксимато)палладия в присутствии большого числа других элементов. Этого нельзя сказать о других реагентах, предлагаемых взамен диметилдиоксима (2-фурилнитрофтороацетон, 1, 2, 3-бензотриазол, дальцин, 4-иодонитрозоацетанилид, 3-окси-1,3-дифенилтриазен), поскольку, кроме рекомендаций авторов других

сведений об изучении этих реагентов в литературе, как правило, не встречается.

Все органические реагенты, применяемые для определения палладия, разделяются на азот- и серусодержащие, а также органические реагенты с азотом, кислородом и серой в гетероциклах. Кроме того, для гравиметрического определения палладия нашли применение и неорганические реагенты.

Ввиду очень большого числа предложенных методов ниже приведены только характерные особенности, присущие методам, использующим перечисленные выше группы реагентов.

Осаждение α -диоксимами

Для иона палладия(II) известно большое число соединений с α -диоксимами, отличающихся структурой органического радикала.

Реакции образования *бис*-(диоксимато)палладия отличаются высокой селективностью, вследствие чего диоксимы занимают особое место среди других органических реагентов на этот элемент.

Из α -диоксимов (см. табл. 45) наибольшее практическое применение имеет **диметилдиоксим**. Этот реагент, используемый более пятидесяти лет [79] для гравиметрического определения палладия, до сих пор не имеет себе равных. Он доступен и дешев. По существу, его можно назвать эталонным, поскольку правильность и точность результатов, полученных с другими, вновь предложенными реагентами, обычно сравнивают с методом, основанным на применении диметилдиоксима.

При исследовании свойств диметилдиоксима в качестве осадителя ионов палладия(II) исследователи обращали внимание на следующие факторы: 1) оптимальный интервал кислотности раствора, обеспечивающий полную осаждения палладия, 2) условия, соответствующие наибольшей селективности реакции, 3) весовую форму.

Вопрос об интервале кислотности раствора, соответствующем максимальному осаждению палладия, решен многими исследователями далеко не однозначно. Для HCl полнота осаждения палладия наблюдалась до 2 M [426] или, по другим данным, до 1,5 M по HCl, HNO₃, HClO₄ и 2M по H₂SO₄ [79]. Считают, что оптимальная кислотность раствора соответствует 0,2 M по HCl [79]. Кислотность раствора имеет большое значение и для увеличения селективности выделения *бис*-(диметилдиоксимато)палладия.

Большие количества золота и платины мешают применению диметилдиоксима для гравиметрического определения палладия. Золото восстанавливается реагентом до металлического состояния, а платина может соосаждаться с осадком *бис*-(диметилдиоксимато)-палладия [79]. Однако при осаждении палладия диметилдиоксимом из раствора, содержащего 7—8 мл концентрированной HCl в 100 мл [79], соосаждения платины не наблюдается.

Характеристика диоксимов в качестве реагентов

Реагент	Условия определения		
	pH	маскирующие средства	высушивание или прокаливание
Диметилдиоксим	Кислая среда (2N HCl)	F ⁻ при определении Pd в присутствии Fe (II) и NaNO ₂ для отделения Pd от Au, Ag и основных металлов—ЭДТА, винная кислота	Прокаливание в токе водорода. Высушивание при 110—120°C
Дифенилдиоксим	5—6	—	Высушивание при 110—120°C
Бензоилметилдиоксим	Кислая среда	—	То же
1,2-Циклогександиондиоксим	0,5—8,0	Комплексон III в присутствии Fe(II)	Высушивание при 110°C
α -Фурилдиоксим	Кислый раствор, pH 0,2—8, pH 2—3, не > 0,5% HCl по весу [491]	—	Прокаливание в токе H ₂ ; высушивание при 110—120°C
4-Метил-1,2-циклогександиолдиоксим	0,7—5,0	Винная кислота	Высушивание при 105°C
4-Изопропил-1,2-циклогександиондиоксим	1—1,5	То же	То же

для гравиметрического определения палладия

Весовая форма и фактор пересчета	Влияние других элементов		Область применения	Литература
	не мешают	мешают		
Металлический Pd (C ₄ N ₂ O ₂ H ₇) ₂ Pd	Pt-металлы, Ni, Co, Cu, Zn, Sn и др.	—	Определение в присутствии Ni, Cu, Fe; Отделение Pd от Pt, Ir, Rh, Ru, Os, Pb, Bi, Cd, Tl, Cu, Co, Ni, Sn	[79, 1134] [1682]
(C ₁₄ H ₁₁ O ₂ N) ₂ Pd	Нет сведений	—	Определение палладия в объектах, содержащих Pt, Au; Анализ сплавов Au—Ag—Pd	[79] [1164]
(C ₁₀ H ₉ O ₃ N ₂) ₂ Pd	Pt	—	—	[1045, 1884] [79 688, 1200]
(C ₆ H ₉ O ₂ N ₂) ₂ Pd F=0,2743	Другие Pt-металлы, U, Be, Al, щелочные и щелочно-земельные металлы, Ni, Cu, Fe, Pb, Se, Te	Большие количества Fe	5—25 мг Pd	[487, 1868]
Металлический Pd (C ₁₀ H ₇ O ₄ N ₂) ₂ Pd F=0,1957	—	—	Определяется 30—35 мг Pd	[491, 1338, 1644]
(C ₇ H ₁₁ O ₂ N ₂) ₂ Pd F=0,2558	Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , C ₄ H ₄ O ₆ ²⁻ , Pt, Rh, Ru, Co, Fe(II) и др.	Ir, Ni, Nb, Au, Al	—	[780]
(C ₉ H ₁₅ O ₂ N ₂) ₂ Pd F=0,2555	То же	То же	—	[780]

Спектрографическое исследование осадка *бис*-(диметилдиоксимато)палладия, выделенного из солянокислых растворов (2—3%-ных по объему) в присутствии платины, родия и иридия, а также исследование фильтрата показало полную осаждения палладия и отсутствие соосаждения элементов [1134]. Соосаждение платины зависит от количества палладия [1134] и увеличивается при осаждении из кипящего раствора.

Существующее ранее мнение о невозможности определения палладия в присутствии никеля основывалось на явлении сопряженного осаждения *бис*-(диметилдиоксимато)палладия и никеля, изоморфных друг другу, в нейтральных растворах [194]. Но осаждение палладия диметилдиоксимом даже из слабокислых растворов (рН 3) приводит к точным результатам [322].

Присутствие железа(III) снижает полноту осаждения палладия, а в определенных условиях может полностью предотвратить его. Поэтому обычно прибегают к маскированию железа(III) с помощью фторида натрия [322]. Ранее причиной этого явления считали способность диметилдиоксима к восстановлению железа(III) до железа(II) [79], однако позже было установлено, что в растворе, содержащем железо, в слабокислой среде могут образовываться смешанные комплексы, соотношение компонентов в которых соответствует $\text{Pd} : \text{H}_2\text{Dm} : \text{Fe} = 1 : 2 : 1$ или $1 : 2 : 1$. В щелочной среде смешанных комплексов не образуется [193].

Долгое время оставался дискуссионным вопрос о весовой форме при осаждении палладия диметилдиоксимом. В ряде работ рекомендуется производить взвешивание в виде металлического палладия после прокаливания осадка в токе водорода [79]. Такое окончание определения вызвано малой растворимостью реагентов, вследствие чего последний не может быть полностью вымыт из осадка. Однако работы последующих лет показали, что осадок *бис*-(диметилдиоксимато)палладия, промытый водой, устойчив к высушиванию при 110—120° С, а полученные при этом результаты вполне соответствуют теоретически рассчитанному фактору пересчета ($F = 0,3167$).

Для предупреждения осаждения реагента в качестве осадителя можно использовать натриевую соль диметилдиоксима, лучше растворимую в воде.

Диметилдиоксим получил наиболее широкое применение в практике аналитической химии при анализе самых различных объектов, содержащих палладий [635, 1164, 1682]. Применяется он для осаждения главным образом 10—15 мг и реже — 100 мг палладия [491].

В солянокислый раствор (1%-ный по HCl), содержащий 10—50 мг Pd, прибавляют 1%-ный спиртовой раствор диметилдиоксима или его водный горячий раствор. На каждые 10 мг палладия вводят 2,5 мл 1%-ного раствора диметилдиоксима. После добавления реактива раствор выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин. и фильтруют. Фильтрат проверяют на полноту осаждения.

Осадок фильтруют через взвешенный стеклянный или фарфоровый фильтрующий тигель, отмывают от избытка реагента сначала 1%-ной (по объему) HCl, а за-

тем водой, температура которой не должна превышать 85° С, и сушат при 110° С до постоянного веса. Фактор пересчета на металл равен 0,3167.

При определении палладия в виде металла осадок отфильтровывают через беззольный бумажный фильтр. Фильтр с осадком, завернутый в другой фильтр, помещают во взвешенный фарфоровый тигель, высушивают, осторожно обугливают, прокаливают сначала на воздухе, потом в токе водорода, охлаждают в атмосфере углекислого газа и взвешивают металлический палладий.

Бензоилметилдиоксим обладает также высокой селективностью взаимодействия с палладием и позволяет определять его в присутствии платины [1200]. Золото, по-видимому, мешает [79]. Большие количества железа(II) приводят к заниженным результатам [688].

При исследовании **дифенилдиоксима** [1045] было показано, что только α (*анти*)-форма диоксима способна образовывать с палладием внутрикомплексное соединение; γ (*амфи*)-форма образует с палладием соединение, в котором на 1 атом палладия приходится 1 молекула диоксима. В нейтральных и кислых средах только палладий осаждается β (*син*)-формой диоксима. В аналогичных условиях платина, родий, рутений, золото, никель с β -формой диоксима нерастворимых соединений не образуют [1045]. Дифенилдиоксим рекомендован для количественного осаждения палладия, причем образующееся соединение менее растворимо, чем *бис*-(диметилдиоксимато)палладий. Селективность реагента не проверена [1884].

Рядом преимуществ по сравнению с диметилдиоксимом в качестве осадителя палладия обладает 1,2-циклогександиондиоксим [487, 1868]. Этот диоксим более растворим в воде, а потому легче вымывается из осадка, а его соединение с палладием менее растворимо, что создает возможность фильтрования горячих растворов. Осаждение палладия количественно при pH 0,5—8,0 [487]. Осадок может быть высушен при 110° С ($F = 0,2743$). Определение палладия с достаточной точностью возможно в присутствии меньших или соизмеримых количеств платины, родия и иридия, никеля, меди, свинца. Мешает золото и железо(II); последнее можно маскировать комплексом(III) [487].

Производные 1,2-циклогександиондиоксима особых преимуществ в качестве осадителей палладия не имеют [780].

Избирательным действием по отношению к палладию обладает **α -фурилдиоксим**, позволяющий количественно осаждать палладий в солянокислых растворах (0,5%-ных по весу HCl). Оптимальный избыток реагента 125—150% по отношению к палладию; снижение избытка реагента до 28% приводит к недоосаждению 35,5% палладия [491, 1644].

В последние годы изучено большое число вицинальных диоксимов в качестве осадителей палладия(II) и дано теоретическое обоснование устойчивости образующихся соединений [788, 794].

В табл. 45 дана характеристика диоксимов как реагентов для гравиметрического определения палладия.

Осаждение монооксимами

Несмотря на то, что в настоящее время известно большое число монооксимов, способных к количественному осаждению палладия, практическое применение нашли лишь салицилальдоксим и β -фурфуральдоксим.

Салицилальдоксим образует с палладием в растворах, кислотность которых не превышает 1% по соляной кислоте или 5% по серной кислоте, труднорастворимое соединение желтого цвета. Весовой формой служит промытый 30%-ным этанолом и высушенный при 110°С *бис*-(салицилальдоксимато)палладий.

С помощью этого реагента возможно определение микроколичеств палладия и отделение его от платины, рутения, иридия и золота. Отделение палладия от этих элементов рекомендуется проводить в присутствии окислителей: концентрированной азотной кислоты при наличии в растворе золота и платины и перекиси водорода при наличии в нем иридия и рутения [491].

В присутствии родия осадок *бис*-(салицилальдоксимато)палладия необходимо переосаждать, так как 12,5—13,0% родия, содержащего в растворе, захватывается осадком палладия.

Реагент не пригоден для определения палладия в присутствии меди, так как значительное количество последней осаждается вместе с палладием из солянокислых сред, однако позволяет количественно отделять палладий от никеля, железа(III) (в присутствии вин-

Характеристика монооксимов в качестве реагентов

Реагент	Условия определения		
	pH	маскирующие средства	высушивание или прокаливание
Салицилальдоксим	Кислая среда ($\leq 1\%$ HCl, $\leq 5\%$ H ₂ SO ₄)	Винная кислота, Fe (III) [491]	Прокаливание в токе H ₂ ; Высушивание при 110°С
α -Бензоинооксим	Слабокислая среда (0,14% HCl)	—	Прокаливание в токе H ₂
β -Фурфуральдоксим	Кислая среда (2% HCl)	Винная кислота в присутствии Fe (III)	Прокаливание в токе H ₂ Высушивание при 110—120°С

ной кислоты) и, что особенно важно, от больших количеств свинца, благодаря чему и нашел применение при анализе сплавов свинца [79].

С помощью β -фурфуральдоксима возможно определение палладия в присутствии больших количеств никеля и меди. Этот реагент взаимодействует с палладием в растворе, содержащем до 12% HCl с образованием соединения $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}-\text{CH}=\text{NOH})_2\text{Cl}_2$. Полученное соединение может быть непосредственно взвешено или прокалено до металла. Осадок очень компактен, благодаря чему этот реагент можно использовать в отличие от диметилглиоксима и 1,2-циклогександиондиоксима для гравиметрического определения больших количеств палладия. Возможно определение палладия β -фурфуральдоксимом не только в присутствии никеля и меди, но и платины, иридия, рутения, железа(III). Реагент используют для опробования ювелирных сплавов, содержащих 86—47% палладия [522]. Мешают определению золото и свинец [491].

Раствор, содержащий хлорид палладия, разбавляют водой до 100 мл, подкисляют HCl с таким расчетом, чтобы раствор содержал 2% HCl, после чего осаждают палладий при непрерывном помешивании 10%-ным спиртовым раствором реагента.

Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4 и промывают 50 мл 1%-ного раствора соляной кислоты и 50 мл воды. Соединение высушивают до постоянного веса при 110° С и взвешивают; фактор пересчета равен 0,2669. Возможно определение около 30 мг палладия [491].

Таблица 46

для гравиметрического определения палладия

Весовая форма и фактор пересчета F	Влияние других элементов		Область применения	Литература
	не мешают	мешают		
Металлический Pd	В присутствии 1 мл конц. HNO ₃ —Au и Pt и 0,5 мл 30%-ной H ₂ O ₂ —Ru, Ir, Fe, Ni, Pb	Cu	Определение макро- и микроколичеств палладия	[491]
(C ₇ H ₆ O ₂ N) ₂ Pd F=0,2817				
Металлический Pd	—	Au, Ni, Cu, Fe, Pb, платиновые металлы	Определение микроколичеств палладия	[491]
Металлический Pd	Pt-металлы, Fe, Co, Ni, Cu	Au, Pb	Определение больших количеств палладия в присутствии меди и никеля	[491]
(C ₅ H ₄ O ₂ N) ₂ Pd F=0,2669				

α -**Бензоиноксим** осаждает микрограммовые количества палладия из растворов, кислотность которых не превышает 0,5% HCl (по весу). Реагент не избирателен, мешают все другие платиновые металлы, а также золото, никель, медь, железо, свинец [491].

Позже для гравиметрического определения палладия были предложены метилфенилпиразолоноксим [1603], 2-тиофен-*транс*-альдоксим [1833], *бис*-диацетилмонооксим этилендиамина и *о*-фенилендиамина [1442], 2-окси-5-метилпропеофеноноксим [1835], селенофенальдоксим [790], *о*-ванилиноксим [1154], *о*-гидроксиацетофеноноксим [1593], а также ди-2-тиенилкетоксим [1237], фенантренхинонмонооксим [1768] и резацетофеноноксим [1649], из которых, по-видимому, наибольший аналитический интерес представляют три последних, однако и они не имеют явных преимуществ по сравнению с салицилальдоксимом и β -фурфуральдоксимом.

В табл. 46 приведена характеристика монооксимов как реагентов для гравиметрического определения палладия.

Осаждение из гомогенных растворов

В большинстве случаев осаждение палладия органическими реагентами сопровождается образованием объемистых аморфных осадков, обладающих большой поверхностью, вследствие чего становится возможным соосаждение как самого реагента, так и посторонних катионов, присутствующих в растворе. Более чистые осадки, свободные от избытка реагента и сопутствующих элементов, можно получить, используя метод осаждения из гомогенных растворов.

Выделение труднорастворимых комплексных соединений из гомогенных растворов приводит к получению компактных осадков кристаллической структуры, которые легко фильтруются и промываются.

Для получения количественных и воспроизводимых результатов при осаждении палладия из гомогенных растворов необходимо создание строго определенных условий протекания реакции: времени стояния растворов [1162], времени и температуры нагревания реакционной смеси, дозировки компонентов реагента [1857].

В табл. 47 приведены компоненты реакционной смеси и условия осаждения *бис*-(диоксимато)палладия из гомогенных растворов.

Осаждение α -нитрозо- β -нафтолом

Для отделения палладия от других платиновых металлов, а также меди и железа в качестве очень чувствительного реагента предложен α -нитрозо- β -нафтол, с которым палладий образует

Осаждение бис-(диоксимато)палладия из гомогенных растворов

Форма осаждения	Компоненты реagentной смеси	Содержание палладия, мг	Условия осаждения	Влияние других элементов	Литература
бис-(Диметилдиоксимато)палладий	Биацетил, гидроксиламин солянокислый	1—200	pH 0,4, время стояния 13—14 час.	Не мешают 75 мг Pt	[1093,1162]
бис-(1,2 Циклогександиондиоксимато)-палладий	1,2-Циклогександион, гидроксиламин солянокислый	1—50 (обычный метод 6—30 мг/мл)	0,3—1 М HCl ^{1*}	Не мешают 25 мг Cu, Ni, Co, Pt ^{2*}	[1857]
бис-(β-Фурфуральдоксимато)палладий	Фурфурол, гидроксиламин солянокислый	30—40	Время стояния 3 часа	Мешает Au(III)	[1584]
бис-(Индан-1,2-диоксимато)палладий	Индан-1-ОН-2-оксим, гидроксиламин солянокислый	5	pH 2,0—2,5, нагревание в течение 2,5—3 час. при 65°C	Мешают Pt и Au; не мешают Co, Cu, Fe(III) в присутствии ЭДТА	[787]
бис-(Салицилальдоксимато)палладий	Салициловый альдегид, гидроксиламин солянокислый	3—50	2,0—2,5 объемн. % H ₂ SO ₄	—	[734]

^{1*} Результаты точны, если раствор быстро доводят до 100°C и затем кипятят в течение 5 мин.

^{2*} В присутствии платины должно строго дозироваться количество 1,2-циклогександиона.

внутрикомплексное соединение красного цвета. Основным преимуществом этого реагента перед диметилдиоксिमом является возможность осаждения малых количеств палладия (0,001—0,05 мг) [79, 1598].

Реагент используется для гетерометрического определения палладия [866].

К кипящему слабокислому раствору хлорида палладия прибавляют насыщенный раствор α -нитрозо- β -нафтола в 50%-ной уксусной кислоте. Палладий выделяется в виде объемистого красно-бурого осадка состава $\text{Pd}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2$. Промытый горячей водой влажный осадок с фильтром переносят в фарфоровый тигель, прокаливают, восстанавливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и взвешивают металл. Осадок бис (α -нитрозо- β -нафтолато)палладия можно непосредственно взвесить после высушивания при 135°C ($F = 0,2367$).

В качестве осадителя палладия в присутствии примерно десятикратных количеств Zn, Ni, Pt, Cu, Bi и других элементов рекомендована 1-нитрозо-2-окси-3-нафтойная кислота [994].

Осаждение органическими реагентами, содержащими атомы N, O и S в пятичленном гетероцикле

Для гравиметрического определения палладия из этой группы реагентов предложены следующие: 1,2,3-бензотриазол [367, 1921], 5-бром-1,2,3-бензотриазол [367], бензимидазолкарбоновая кислота [1643], меркаптобензимидазол [368, 820, 1410], меркаптобензотриазол [1410], висмутиол I [1410] и висмутиол II [1410].

Палладий(II) реагирует с 1,2,3-бензотриазолом в широком интервале кислотности: в уксуснокислой среде (pH 2—5,3) и солянокислых растворах. Свойства осадков, выделенных в разных средах, различны. В аммиачных и щелочных растворах палладий(II) с 1,2,3-бензотриазолом не реагирует [367].

Для гравиметрического определения палладия используют соединение, образующееся в уксуснокислой среде [1921]. Метод применим для определения палладия в присутствии лишь следов других платиновых металлов [1921]. Мешают платина и золото(III). По другим данным в кислых растворах с 1,2,3-бензотриазолом щелочные, щелочноземельные металлы, а также Fe(III), Co, Ni, Au(III), Pt(IV), Ir(III), Rh(III), Ru(III), Os(VIII) заметно не реагируют [367].

Более интересным реагентом для гравиметрического определения палладия следует считать 5-бром-1,2,3-бензотриазол [367]. Палладий с этим реагентом в солянокислой среде образует осадок состава $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_3\text{BrN}_3)_2\text{Cl}_2$. 1,2,3-Бензотриазол и 5-бром-1,2,3-бензотриазол в отличие, например, от диметилдиоксима не обладают восстановительными свойствами [367]. В кислых растворах они не реагируют с Au(III), Pt(IV), Rh(III) и Ir(IV).

Раствор, содержащий 0,1—10 мг палладия, подкисляют соляной кислотой (не более 10% по объему). Прибавляют 1—2%-ный уксуснокислый раствор 5-бромбензотриазола до прекращения выделения желтовато-белого осадка и после этого еще несколько капель. Нагревают до $70\text{--}80^\circ\text{C}$ при помешивании и оставляют сто-

ять при комнатной температуре в течение 1 часа. После полного отстаивания осадок отфильтровывают через предварительно взвешенный микроигель с фильтрующим дном, промывают горячей водой 6—7 раз и высушивают при 120—130° С до постоянного веса. Фактор пересчета веса осадка на металл равен 0,1860

В присутствии меди, никеля и железа определение палладия производят, как указано выше, с той лишь разницей, что осадок промывают декантацией 1%-ным раствором соляной кислоты для предупреждения гидролиза сопутствующих солей. После этого промывают холодной водой и под конец горячей водой до отрицательной реакции на хлор-ион. Метод позволяет определять ~ 1,25—1,12 мг палладия в присутствии 100-кратных количеств меди, никеля и железа.

Методика определения палладия в присутствии платины(IV), золота(III), родия(III) и иридия(IV) та же, что и для определения палладия в растворах его чистых солей. В присутствии платины осаждение палладия лучше проводить из растворов, содержащих смесь HNO_3 и HCl в отношении 1 : 1 так, чтобы общая кислотность не превышала 10% по объему.

Возможно определение миллиграммовых количеств палладия в присутствии 100-кратных количеств платины(IV), золота(III), родия(III) и иридия(IV).

Метод проверен при анализе сплавов палладия с золотом, кобальтом, а также с кобальтом и медью [367].

Описаны высокоселективные методы гравиметрического определения палладия с висмутиолом I и висмутиолом II в присутствии маскирующих веществ (ЭДТА, винная, лимонная кислоты, тиомочевина, тиосульфат натрия, иодид калия). Висмутиол I [1410] осаждает палладий из слабокислых и слабощелочных сред (рН 3,5—8,5). В зависимости от применяемого маскирующего агента возможно отделение палладия от Ag, Pb и Hg (рН 6—8; KJ), Au(III), Ir и Os (рН 6—7; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), Bi, Sn, Fe(III), Cu, Pb, Ru, Os, Rh, Ir и др. (рН 3,5—8,5, винная и лимонная кислоты) [1410].

Более подробно изучен висмутиол II [1410]. Используя широко те же маскирующие агенты, а также KCN и варьируя кислотность раствора, можно отделять палладий практически от всех обычно сопутствующих палладию элементов, в том числе и всех других благородных металлов, присутствующих в растворе в преобладающих или соизмеримых с палладием (<18 мг) количествах. В присутствии винной кислоты при рН 6—8 определяют палладий при соотношении $\text{Pd} : \text{Pt} = 1 : 2$ [1410]. Мешают определению палладия Sn и CN^- .

Образуемое палладием комплексное соединение состава $\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{S}_3)_2$ может служить весовой формой после высушивания при 110° С. Возможен титриметрический конец определения палладия [1410].

Достаточно подробно изучены в качестве реагентов на палладий 2-меркаптобензимидазол и 2-меркаптобензотиазол. 2-Меркапто-

бензимидазол образует с ионами палладия в зависимости от кислотности раствора два комплексных соединения [368]. В слабнокислых средах (ацетатный буфер, рН 4—7) соединение состава $(C_7H_5N_2S)_2Pd$, а в сильнокислой среде — продукт присоединения $4C_7H_5N_2 \cdot PdCl_2$.

Соединения рекомендованы для определения микроколичеств палладия (~2 мг) в его чистых растворах [368]. Используя 2-меркаптобензимидазол и различные маскирующие средства (винную и лимонную кислоты, ЭДТА, КJ), удалось разработать весьма селективный метод определения палладия (7—13 мг) в присутствии всех обычно сопутствующих ему элементов в преобладающих количествах.

Мешают определению Pt(IV), Sn(II) и CN^- [1410]. Для определения палладия в присутствии Pt(IV), Ag, Hg и Cu сначала осаждают эти ионы 0,5%-ным раствором 2-меркаптометилбензимидазола в 50%-ном этаноле в присутствии CN^- (для маскирования палладия), а затем, разрушив цианидный комплекс палладия, определяют палладий гравиметрически этим же реагентом [820].

2-Меркаптобензотиазол реагирует с палладием в интервале рН 5,6—10,2 с образованием соединения, окрашенного в красный цвет и имеющего состав $Pd(C_7H_4NS_2)_2$. Характер взаимодействия этого реагента с палладием и его аналитические свойства по существу ничем не отличаются от таковых для 2-меркаптобензимидазола [1410]. Платина(IV), олово(II) и CN^- мешают определению палладия, многие другие (и в том числе благородные металлы) могут быть маскированы [1410] (ЭДТА, солями винной или лимонной кислоты, КJ и тиосульфатом).

Для гравиметрического определения палладия в присутствии большого количества посторонних ионов рекомендована бензимидазол-1-карбоновая кислота [1643]. Палладий образует с этим реагентом при рН 1,6—2,5 соединение желтого цвета, имеющее состав $Pd(C_8H_5O_2N_2)_2$. Определению палладия не мешают (до 10-кратных количеств) Ni, Co, Zn, Cd, Pb, Mn, As(V), Ca, Ba, Mg, Hg(II), Ag. Железо(III) можно маскировать NH_4HF_2 , а висмут — винной кислотой.

2-Меркаптобензоксазол при рН 4—10 количественно осаждают палладий в виде $PdR_2 \cdot H_2O$ в присутствии большого числа посторонних ионов, в том числе Cu, Pb, Co, Ni, Fe(III), Al, Ti(IV), Th, Zr, UO_2^{2+} , As(III), Sb(III), Bi(III), Mo(VI), V(V), Pt(IV) [822].

Мало селективен и менее изучен в качестве реагента для гравиметрического определения палладия 5-аминотиазолин-2-тиоформамид [1828], а также 2-(*o*-оксифенил)бензоксазол [1917].

Для всех рассмотренных соединений, содержащих пятичленные гетероциклы, характерна высокая чувствительность взаимодействия с палладием; использование маскирующих средств сообщает реакции высокую селективность. Однако большинство этих реагентов и разработанных на их основе методов не доведены до конкретных объектов, вследствие чего снижается их практическая ценность.

Осаждение производными пиридина и хинолина

Из этой группы соединений для гравиметрического определения миллиграммовых количеств (6—25 мг) палладия используются следующие: α -пиколиновая кислота [1415], β -аминопиколиновая кислота [1405], хинальдиновая кислота [1415], хинолиновая кислота [1405], хинолинимид [1405], 6-нитрохинолин [79], 8-оксихинолин, хиноасалин-2-карбоксикислота и ее производные [1028] и 8-меркаптохинолин [988].

Все эти реагенты образуют с палладием в слабокислой, нейтральной или щелочной среде труднорастворимые комплексы, соотношения компонентов в которых соответствуют $Rd : R = 1 : 2$. В наиболее широком интервале кислотности (1 N HCl — pH 12,5) реагирует с палладием β -аминопиколиновая кислота. Образуемые палладием соединения устойчивы и разлагаются при температуре выше 200—300° C.

Реагенты селективны: определение возможно в присутствии преобладающих количеств элементов, обычно сопутствующих палладию (в том числе и платиновых металлов). Селективность может быть повышена применением маскирующих средств: ЭДТА (Cu), винная кислота (Pb, Cu, Fe, Cr, Ti, UO_2^{2+} , Bi, Sb), лимонная кислота (Sn).

8-Оксихинолин [669] рекомендован для установки титра растворов чистых солей палладия. По точности и воспроизводимости результатов этот метод не уступает классическому методу определения палладия с диметилдиоксिमом. Реагенты проверены только на бинарных смесях и практического использования не получили. В качестве осадителя палладия опробованы также 5-метил-8-оксихинолин [1679].

К этой же группе реагентов можно отнести 8-меркаптохинолин, натриевая соль которого рекомендована для определения 2—100 мг палладия в солянокислой среде (1—1,5 N HCl). От избытка реагента Pd (C_9H_6NS)₂ отмывают водным метанолом (1 : 1) и высушивают при 120° C. В присутствии тиомочевины (маскирующее средство) не осаждаются золото, ртуть, осмий, сурьма (pH < 1—2), висмут, рутений, свинец(IV) при pH < 2—4 и медь при pH < 6—7 [988].

Осаждение производными ароматических аминов

Для количественного осаждения палладия предложена группа ароматических аминов, отличающихся структурой арильного радикала [α, β -диоксиминоацетоацетанилид (I), α, β -диоксиминоацетоацет-*o*-толуидин (II), α, β -диоксиминоацетоацет-*o*-хлоранилид (III) [995], образующих с палладием(II) в интервале pH 0,1—10 труднорастворимые соединения. Оптимальный интервал кислотности pH 0,4—0,7. Определение палладия возможно в присутствии преобладающих количеств Sn(II), Hg(II), Co(II), Fe(III) (ре-

агенты I, II, и III), Sb(III) (реагенты II и III), при соизмеримых или несколько больших концентрациях никеля и меди.

Определению палладия мешает нитрат-ион; иодид- и бромид-ионы не мешают, если осаждение палладия проводят из нейтральных или щелочных растворов. О влиянии элементов платиновой группы, золота и серебра сведения отсутствуют.

Изонитрозоацетанилиды, различающиеся природой и положением заместителей в бензольном ядре, могут быть также использованы для выделения палладия и отделения его от ряда элементов [915]. Исследованы изонитрозоацетанилид, 2-карбоксиизонитрозоацетанилид, 2- и 4-этоксиизонитрозоацетанилид, 2- и 4-метоксиизонитрозоацетанилид, а также 4-хлор- и 4-иодизонитрозоацетанилид, образующие с палладием внутрикомплексные соединения. Чувствительность взаимодействия с палладием зависит от природы и положения заместителя. 4-Иодизонитрозоацетанилид является самым чувствительным реагентом на палладий(II) из этой группы соединений. Среди большого числа элементов взаимодействие в кислой среде (рН 1—3) с выделением осадка наблюдается только для иона палладия(II). 4-Иодизонитрозоацетанилид используют для определения палладия в электролитических ваннах в присутствии никеля, платины, золота, хрома и лития [1292].

Для определения палладия в присутствии никеля и меди рекомендованы семикарбазоны α -оксиминоацетоацетанилида и α -оксиминоацетоацет-(*o*-толуида) [1567].

Осаждение производными окситриазена

Для гравиметрического определения палладия предложены производные окситриазена, а именно 3-окси-1,3-дифенилтриазен [1777], 3-окси-1-(*n*-толил)-3-метилтриазен [1185], 3-окси-1-(*n*-толил)-3-фенилтриазен [1184], 3-окси-1,3-(*n*-дитолил)-триазен, а также 5-метил- и 2-хлор-замещенные окситриазены [1624]. Палладий образует с этими реагентами труднорастворимые комплексные соединения.

Реагенты рекомендуются как весьма избирательные для гравиметрического определения миллиграммовых количеств (~ 12 мг) палладия в присутствии преобладающих количеств платины [1184], никеля, кобальта, железа(III), причём последние маскируют фторидом натрия. Сведения о влиянии других платиновых металлов отсутствуют. Золото и серебро реагентами восстанавливаются до металла [1777].

Преимуществом этих реагентов перед диметилдиоксимом является их хорошая растворимость в воде. Реагенты проверены только на бинарных смесях, конкретных рекомендаций о возможной области их применения не имеется.

Ионы палладия с органическими соединениями типов ROCSSNa (ксантогенаты), $(\text{RO})_2\text{PSSNa}$ (дитиофосфаты) и RSH или RSNa (тиофенолы, арил- и алкилмеркаптиды) в водном растворе образуют соединения, отличающиеся малой растворимостью и характерной окраской [121, 303, 985]. **Ксантогенаты** палладия имеют ярко-желтую окраску и явно выраженную кристаллическую структуру, дитиофосфаты — темно-желтую, а меркаптиды — от оранжевой до кирпично-красной.

Образование сульфгидрильных соединений палладия (общей формулы PdX_2 , где X — анион сульфгидрильного соединения) идет одинаково быстро из аммиачных и кислых (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) растворов.

Отделение палладия от других тяжелых металлов основывается на меньшей растворимости его ксантогената. В 0,5%-ной HCl можно отделить палладий (1,6 г/л) от равных весовых количеств Cu , Ni , Fe .

Явление соосаждения в этом случае почти не имеет места. Разработан метод отделения палладия в виде его ксантогената от других платиновых металлов (Rh , Ir) [303].

С анионами диалкил- и диарилдитиофосфорной кислот палладий(II) также образует малорастворимые соединения. Несмотря на то, что эти реагенты осаждают и все другие элементы платиновой группы, изменением условий осаждения и использованием комплексообразующих средств можно достичь количественного выделения палладия в присутствии платины, а также ряда неблагородных элементов [121, 871].

С диметил- и диэтилдитиофосфатом никеля палладий образует желто-оранжевый мелкокристаллический осадок, нерастворимый в концентрированной соляной и серной кислотах. Открываемый минимумом 1 мг Pd . *бис*-(Диметилдиоксимато)палладий в виде водной суспензии (рН 3—4) переходит немедленно в диэтилдитиофосфат палладия как менее растворимое соединение при добавлении диэтилдитиофосфата никеля. Аналогично образуется диэтилдитиофосфат палладия из его иодидных комплексов. В работе [121] показано, что цианид-ионы осаждению палладия этим реагентом мешают.

Диэтил- и диметилдитиофосфат палладия рекомендуются в качестве форм осаждения и весовых форм при гравиметрическом определении палладия, но диизобутил-, дифенил- и дибензилдитиофосфаты для этой цели рекомендованы быть не могут, так как плавятся уже при температуре 100°C .

Для удержания в растворе платины используют гидросульфит натрия в слабокислой среде. Железо, медь, свинец маскируют комплексоном III (рН 9) [121].

Ряд очень чувствительных и селективных методов гравиметрического определения палладия основан на применении также следующих органических реагентов.

Оксимидобензотетроновая кислота [1421] рекомендуется как весьма чувствительный и селективный реагент для определения миллиграммовых количеств палладия. Палладий с этим реагентом образует в кислых растворах (рН 5,1 до 0,75 *N* кислоты) трудно-растворимый комплекс коричнево-красного цвета состава $\text{Pd}(\text{C}_9\text{H}_4\text{NO}_4)_2$. Определение палладия возможно в присутствии других платиновых металлов, железа, никеля, кобальта, серебра и золота, а также различных комплексообразующих анионов: оксалат-, фторид-, ацетат-, тартрат-, цитрат- и фосфат-ионов.

Бензидин в разбавленной соляной кислоте образует с палладием(II) труднорастворимый комплекс желтого цвета. В аналогичных условиях рутений, родий и платина с бензидином не реагируют, иридий образует мутный раствор, а в присутствии осмия раствор окрашивается при нагревании в зеленый цвет [1511].

α -Диаминодифеновая кислота [5] образует с палладием (3—15 мг) осадок желтого цвета, который можно высушить при 100—105° С, $F = 0,2367$. В отличие от диметилдиоксима этот реагент не адсорбируется на осадке. Метод избирателен по отношению к платине, никелю, кобальту, железу, золоту. Медь осаждается реагентом, но может быть маскирована сульфосалициловой кислотой. Метод применен для определения палладия в платино-палладиевом концентрате, содержащем 44,6% палладия [5].

***n*-Аминоацетофенон** — весьма селективный осадитель палладия, рекомендуется для определения палладия в присутствии других платиновых металлов, а также золота и железа [1722]. Мешает церий. Метод применен для определения палладия в ювелирных сплавах [1245].

2-Фурилтрифторацетон [1671] рекомендуется для установления титра растворов палладия, а также для определения палладия в рудах и сплавах. В этом случае используют переосаждение и маскирующие средства. По свойствам реагент сравнивают с диметилдиоксимом.

Виолуровая кислота осаждает палладий в виде желтого осадка состава $\text{Pd}(\text{C}_4\text{N}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{NO})_2$. Реакция достаточно селективна и может быть использована для определения микроколичеств палладия. Метод проверен только на бинарных смесях [89, 1952, 1953].

Тиовиолуровая кислота [940] образует с палладием в интервале рН 0,3—4,0* комплексное соединение состава $\text{Pd}(\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{S})_2$. Селективность реакции достигается варьированием кислотности раствора и применением маскирующих средств (ЭДТА, лимонная и винная кислоты). Определению 10 мг палладия не мешает большое число катионов в преобладающих количествах.

Диаллилдитиокарбамидгидразин(дальцин) количественно осаждает палладий (30—50 мг). Образующийся в интервале рН 3,1—4,5 комплекс используют для определения палладия в присутствии никеля и цинка. Медь маскируют ЭДТА (рН 4,5). Состав осадка отвечает формуле $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2) \cdot \text{H}_2\text{O}$ при высушивании при 105° С ($F = 0,3022$) [1029].

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) в широком интервале кислотности количественно осаждает палладий. Если осаждение проводят в $1N$ HCl , то осаждается только палладий. При меньшей кислотности (pH 1) селективность реагента снижается и осаждаются висмут, медь(II), и железо(III). Осадок может быть высушен при $115^{\circ}C$ ($F = 0,2500$) [124].

β -Окси- α -нафтольный альдегид [425] предложен в качестве высокоселективного осадителя палладия (~ 5 мг) при pH 2,5—3. Изменением кислотности раствора достигают высокой избирательности реагента и определяют палладий в присутствии меди, никеля и других элементов. Разработан метод гравиметрического определения палладия при содержании никеля и меди в количествах, соизмеримых с содержанием палладия или вдвое превышающих его.

3,4-Бензо-1,2,5-селенодиазол (пиаселенол) [1953] рекомендован для гравиметрического определения полумикроколичеств палладия. Пиаселенол взаимодействует со слабокислым раствором палладия с образованием труднорастворимого соединения постоянного состава, пригодного в качестве весовой формы после высушивания до постоянного веса при 105 — $100^{\circ}C$. Реакции палладия с пиаселенолом не мешают соизмеримые количества платины, никеля, кобальта и свинца.

Тиоформамид [1121] рекомендуют использовать для отделения палладия от иридия при соотношении $Pd : Ir = 4 : 1$ или $1 : 4$.

n -Родананилин при pH 2,5 количественно осаждает 15—30 мг палладия в присутствии большого числа других элементов, в том числе платины, иридия, меди, кобальта, железа(III) и других. Метод дает точные и воспроизводимые результаты, однако время стояния раствора с осадком перед фильтрованием зависит от присутствующего в растворе постороннего элемента. Метод проверен на анализе сплава палладий — медь — железо [454].

Для определения миллиграммовых количеств палладия рекомендуют **салицилгидразид**. С этим реагентом 2,3 мг палладия можно определять в присутствии преобладающих количеств меди, никеля, железа(III), титана, родия, рутения, платины, золота, кобальта, ртути. Где это необходимо, используют маскирующие агенты (винная кислота) [1756].

Тиосалициламид [1699] используют для отделения палладия от родия и рутения, а также небольших количеств платины и золота. Разделение основано на том, что палладий образует соединение в кислых растворах, в то время как другие элементы при такой кислотности не осаждаются. При оптимальных условиях определения палладия в растворе могут присутствовать большие количества кобальта, никеля, железа(III), цинка, молибдена, вольфрама, алюминия, галлия, индия, ванадия, иридия. Состав осадка палладия отвечает формуле $Pd(C_7H_7ONS)_4Cl_2$.

Палладий образует с 0,5%-ным водным раствором **1,10-фенантролина** в кислой среде (5—10% по объему HCl) соединение

$\text{Pd}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)\text{Cl}_2$, пригодное для гравиметрического определения 0,2—2,0 мг палладия в присутствии платины [1676].

Формаимидинсульфиновая кислота (двуокись тиомочевины) [656] осаждает палладий из слабокислых растворов, нагретых до 40° С. Не мешают, родий, иридий и рутений; мешают платина, золото, селен и теллур.

Существует мнение, что лучшим реагентом для гравиметрического определения палладия является **N-фенил-N-фенилазогидроксиламин**. Однако сложность предлагаемой методики и отсутствие сведений о влиянии других элементов не дают возможности предпочесть его другим реагентам [1775].

Для гравиметрического определения палладия предложены также аскорбиновая кислота [1659], фенилгидразин *o*-гидросиацетофенона [1844], тиомочевина [721], *n*-аминосалициловая кислота [992], 1,3-диметил-4-амино-5-оксиминоаллоксан-1 [902], 1-фенилтетразолин-5-тион [1791], этилсульфофенилбензальтиосемикарбазон [1343], фталаниловая кислота и ее производные [993], гидразин *m*-нитробензойной кислоты [1866], тиобарбитуровая кислота [985].

Осаждение в виде смешанных комплексов

Миллиграммовые количества палладия могут быть быстро осаждены из нейтральных или слабокислых растворов в виде смешанных комплексов, например $^1 (\text{Chin H})_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$ [1120], а также из минеральнокислых растворов (0,01—4 *N*) в виде смешанного комплекса $\text{Pd}[\text{SC}(\text{NH}_2)_2]_4 [\text{Cr}(\text{SCN})_4(\text{NH}_3)_2]_2$ [46]. Первые два соединения сушат 10—30 мин. над пятиокисью фосфора, третье соединение высушивают при 105° С. Рекомендован метод количественного выделения палладия в виде $\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2\text{HgJ}_4$ [1883], а также $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2]_3 [\text{Cr}(\text{SCN})_6]_2$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2] \cdot [\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_2$ [1129].

Методы, основанные на восстановлении до металла

В качестве восстановителей для количественного выделения палладия из растворов его солей применяют серноокислый гидразин, этанол, муравьиную кислоту или муравьинокислый натрий, фосфорноватистую кислоту, каломель, этилен.

Большинство названных восстановителей не обладает селективным действием, а потому бывает необходимым предварительное отделение других элементов. Возможно образование коллоидных растворов, а также поглощение водорода поверхностью металла, поэтому рекомендуют проводить восстановление при температуре кипения, а полученный осадок палладия прокалывать в токе водорода и охлаждать в токе азота или окиси углерода.

¹ Chin — хинолин.

Восстановление палладия до металла с помощью серноокислого или солянокислого гидразина дает хорошие результаты [79], однако неселективно и требует предварительного удаления серебра, золота, свинца, меди, платины. Восстановление протекает как в кислых, так и в аммиачных растворах, однако в кислых растворах оно может быть не количественным, но в присутствии селена и теллура палладий выделяется полностью [911].

Восстановление палладия с помощью муравьиной кислоты. Восстановление палладия с помощью муравьинокислого натрия или муравьиной кислоты требует предварительного отделения платины [590]. Поскольку тонкораздробленный палладий заметно растворяется в соляной кислоте, осаждение должно быть закончено в нейтральной или слабощелочной среде в присутствии ацетата или карбоната натрия. Метод прост, быстр и удобен для регенерации палладия из отходов, содержащих только этот элемент.

К раствору хлористой соли палладия прибавляют муравьинокислый натрий и нагревают на водяной бане до прекращения выделения CO_2 . Затем добавляют ацетат натрия до слабощелочной реакции, нагревают, после чего фильтруют и промывают осадок горячей водой. Если восстановление проводят муравьиной кислотой, то после ее прибавления можно сразу добавить ацетат натрия до щелочной реакции по метилоранжу, нагреть раствор на водяной бане до полной коагуляции осадка. Осадок прокаливает на сильном огне горелки Меклера. Полученный таким образом металл бывает окрашен с поверхности в фиолетовый или синий цвет вследствие слабого окисления, которое обуславливает пренебрежимо малое увеличение в весе.

Каломель Hg_2Cl_2 в слабокислом растворе количественно восстанавливает до металла палладий и платину [305]. Метод используют для определения палладия и платины в медно-никелевых шлаках, а также для определения суммы палладия и платины и отделения их от родия и иридия [506]. Избыток ртути удаляют осторожным прокаливанием.

Восстановление палладия до металла этиленом более селективно. При пропускании этилена через горячий 5—20%-ный по объему солянокислый раствор восстанавливается только палладий. Выделение палладия из раствора смеси всех шести платиновых металлов может быть проведено с ошибкой, не превышающей +0,75% [1533].

Методы, основанные на применении других восстановителей (окиси углерода, этилового спирта, порошкообразной меди), не селективны и практически не используются.

Осаждение с использованием неорганических реагентов

В связи с успешным использованием органических реагентов методы гравиметрического определения палладия с неорганическими реагентами в настоящее время потеряли свое практическое значение. Однако их можно применять для регенерации или аффинажа палладия из растворов его солей, а также для суммарного выделения палладия и платины при ускоренных методах анализа. Большинство

из этих методов заканчивается прокаливанием образующихся соединений до металла.

Осаждение палладия в виде палладозамина $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ используют только для очистки и регенерации палладия, но не для количественных целей вследствие неполноты выделения палладия [246]. Для осаждения палладия в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{PdCl}_6]$ требуется предварительное окисление палладия(II) до палладия(IV) с помощью хлора, азотной кислоты или перекиси водорода. В шламах и концентратах, полученных при обработке медно-никелевых руд, при значительном преобладании палладия над платиной можно выделить сумму палладия и платины в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$ [475].

При выделении палладия в виде PdJ_2 необходимы строгое соблюдение кислотности раствора (0,8*N*) и дозировки реагента (иодистого калия). Весовой формой может быть или PdJ_2 после высушивания при 130° С или металлический палладий после прокаливания. В качестве формы осаждения и весовой формы рекомендовано использовать $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{J}_2$ после высушивания при 120° С. Описаны методы гравиметрического определения палладия осаждением его в виде диiodоdiamинных комплексов типа PdX_2J_2 , где X — пиридин, анилин, хинолин, и диiodоанидаминных комплексов типа $\text{PdX}_2(\text{SCN})_2$, где X — пиридин или хинолин [1864]. PdPy_2J_2 использован в качестве весовой формы при определении больших количеств палладия (80 г/л) после отделения последнего от железа и меди хроматографическим методом [687].

Количественное выделение палладия из растворов в виде $\text{Pd}(\text{CN})_2$ с помощью цианистого калия или цианистой ртути(II) в настоящее время потеряло свое практическое значение [79].

Взаимодействие палладия (II) с ацетиленом можно использовать для быстрого определения суммы палладия и платины при анализе медно-никелевых шламов [473]. Образующееся при этом соединение прокаливает до металла [582].

Сульфид палладия PdS не имеет самостоятельного значения для гравиметрического определения палладия. Прокаливание осадка до металла дает несколько завышенные результаты. Невоспроизводимые результаты и положительная ошибка (+3,6%) получаются при выделении $\text{PdS} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ путем разложения тиосолей палладия избытком уксусной кислоты в присутствии ацетата натрия. Поэтому в качестве весовой формы для гравиметрического определения палладия предложено использовать соединение TlPd_2S_3 , образующееся при пропускании сероводорода в раствор, содержащий палладий, таллий и серную кислоту. Метод дает удовлетворительную точность [521]. Предложено использовать в качестве весовой формы PdSe [1811].

Платина

В отличие от палладия количество реагентов, применяемых для гравиметрического определения платины, невелико. К ним относятся различные органические и неорганические восстановители, осаждающие платину из растворов ее соединений в виде металла. Такие реагенты, как муравьиная кислота [750], щавелевая кислота [656], соли ванадия (II) [1481], меди (II) [188], ртути (I) [176, 506] применяют для выделения платины в количествах от нескольких десятков миллиграммов до десятых долей грамма.

Осаждение платины в виде сульфида сероводородом, его органическими аналогами или некоторыми другими серусодержащими реагентами принадлежит к числу чувствительных реакций. Например, сероводородом, сернистым аммонием, тиомочевинной можно выделять платину как в микрограммовых, так и в миллиграммовых количествах.

Определяют платину и при помощи азот- и серусодержащих органических реагентов. Обычно осадки прокаливают до металла. В некоторых редких случаях образуются соединения, пригодные в качестве весовых форм.

Для гравиметрического определения осаждают платину в виде солей платиногексагалогенидных кислот. Гексахлоро- и гексабромоплатинаты аммония, калия, рубидия и таллия(I) имеют незначительную растворимость, но наиболее удобно осаждение в виде соли аммония, что используется при аффинаже и в технологии. Осаждение платины в виде хлороплатината аммония в анализе в настоящее время применяется редко и в тех случаях, когда требуется выделение из раствора относительно больших количеств платины, но этот метод не рекомендуют для определения миллиграммовых ее количеств. Замена аммония комплексным катионом, а также применение солей высокомолекулярных органических аминов, фосфония, арсония и некоторых других, образующих с галогеноплатинатом соединения ониевого типа, позволяет с достаточной полнотой осаждать и миллиграммовые количества платины, причем образуются соединения, пригодные в качестве весовых форм.

Осаждение при помощи восстановителей

Осаждение платины в виде металла производят главным образом в слабокислых растворах комплексных хлоридов. Осаждение муравьиной кислотой полнее протекает из растворов комплексных хлоридов в присутствии ацетата натрия при длительном нагревании [79, 176, 590]. Метод осаждения щавелевой кислотой предложен для серноокислых растворов платины [656]. Осаждению платины восстановителями мешают золото, палладий, так как они легко восстанавливаются до металлического состояния. В присутствии значительных количеств родия и иридия и особенно при использовании сильных восстановителей эти элементы загрязняют осадок

металлической платины, и требуется переосаждение. Выделившийся металл после прокаливания взвешивают. Во избежание потерь платины прокаливание производят при температуре не более 900°C [79]. Осаждение **цинком** используют большей частью для отделения платины от цветных металлов; для количественного определения этот метод имеет ограниченное применение из-за загрязнения цинком металлической платины и затруднений, связанных с его последующим удалением. При использовании **магния** платина выделяется более чистой [77]. Определению мешают все платиновые металлы.

Осаждение платины **солями титана(III)** или **ванадия(I)** производят в атмосфере инертного газа. При осаждении сульфатом ванадия(II) последний добавляют к солянокислому раствору комплексного хлорида платины ($\sim 0,1 \text{ г Pt}$), через который пропускают ток CO_2 . После 2-часового нагревания на водяной бане, проверив раствор на полноту осаждения, отфильтровывают осадок на стеклянный фильтрующий тигель, промывают водой, спиртом, высушивают при 105°C до постоянного веса и взвешивают металл [1481].

Из слабодиссоциирующих растворов при нагревании миллиграммовые количества платины можно осадить **каломелью** [176, 506]. Избыток меди и никеля не мешает осаждению. Палладий и золото осаждаются вместе с платиной. В присутствии значительно преобладающих количеств родия и иридия требуется переосаждение. Окислители и органические вещества должны отсутствовать. Подробная методика приведена в [176].

Для осаждения платины в количествах $0,3\text{--}111 \text{ мг}$ из слабосолянокислого раствора ее комплексных хлоридов пригодна **хлористая медь(I)** [188]. Метод основан на гетерогенной реакции восстановления платины до металла на поверхности частиц CuCl в сочетании с адсорбцией восстановленного металла осадком соли меди(I); он позволяет отделить платину или платину вместе с палладием и золотом от родия и иридия (см. гл. V). После растворения осадков медь отделяют от платины ионообменным методом на катионите.

При использовании **фосфорноватистой кислоты** металлическую платину осаждают совместно с ртутью [656] в солянокислых растворах. Ртуть удаляется при прокаливании выделенного осадка.

При **электролитическом определении** металлическую платину осаждают на платиновом вращающемся электроде при напряжении 2 в из сернокислых растворов при комнатной температуре. Полное осаждение платины занимает 30 мин. Катод с выделившейся платиной обмывают водой, спиртом и эфиром, прокаливают на горелке и взвешивают. Метод предложен для определения платины в урановых сплавах с содержанием платины от $0,1$ до 50% [1125].

Двуокись тиомочевины применяют для количественного выделения платины в виде осадка неопределенного состава, содержащего и металлическую платину. Определению платины мешают другие платиновые металлы. Этим реагентом можно осадить платину как из растворов ее комплексных хлоридов, так и из растворов других комплексных соединений, предварительно нагретых с серной кис-

лотой до выделения паров серного ангидрида. Двуокись тиомочевинны добавляют из расчета 1 г на 1 г платины. Выделившийся осадок выдерживают на водяной бане 2—3 часа и после фильтрования и высушивания прокаливают до металла.

При осаждении платины из растворов ее комплексных хлоридов испытуемый раствор подкисляют соляной кислотой до ее содержания 2—5% по объему, затем добавляют двуокись тиомочевинны и ведут осаждение так, как для сернокислых растворов. Для лучшей коагуляции осадка перед осаждением платины добавляют в раствор хлористый натрий.

Бензидин [1511] применяют для выделения миллиграммовых количеств платины из солянокислого раствора ее комплексных хлоридов, содержащего ацетат натрия. Осаждение проводят так же, как и в случае рутения (см. стр. 169). Состав осадка не установлен.

Осаждение в виде сульфидов

Одним из старых методов определения платины является метод осаждения ее в виде сульфида сероводорода, но несмотря на это механизм реакции осаждения изучен недостаточно [79]. Выделить осадки определенного состава не удастся, и поэтому платину взвешивают в виде металла после прокаливания сульфида. Присутствие в растворе хлористого натрия приводит к завышенным результатам.

Осаждение сероводородом [1140]. Метод пригоден для определения платины в чистых растворах и в присутствии металлов, не осаждаемых сероводородом. Реакция не избирательная. Мешают другие платиновые металлы. Окислители необходимо удалить.

Раствор комплексного хлорида платины выпаривают досуха в присутствии NaCl. Остаток растворяют в 0,5 N HCl, нагревают до кипения и пропускают в кипящий раствор ток сероводорода в течение 30 мин. Осадок сульфида платины отфильтровывают, промывают разбавленной HCl, высушивают, прокаливают и взвешивают платину в виде металла. В случае необходимости промывают осадок металлической платины водой, подкисленной HCl.

Согласно другим источникам [79], лучшие результаты получают в тех случаях, когда перед выпариванием испытуемого раствора досуха добавляют NH_4Cl .

Используя **сернистый аммоний [458]**, можно определять платину как в растворе ее комплексных хлоридов, так и в растворе комплексных сульфатов. В главе V приведена методика осаждения платины в растворе комплексных сульфатов, позволяющая отделить платину от родия и иридия. Золото, палладий и рутений мешают определению. В присутствии солей натрия получаются завышенные результаты при гравиметрическом определении платины. Платина количественно осаждается сернистым аммонием даже при концентрации $\sim 0,1$ мг/мл Pt. Ошибка определения 5—11 мг Pt не более 2%. Метод проверен при осаждении 0,2—60 мг Pt.

При осаждении платины **сероводородом в растворе, содержащем соли таллия**, выделяется смешанное соединение определенного состава TiPtS_3 , пригодное в качестве весовой формы для гравиметриче-

ского определения платины. Коэффициент пересчета на металлическую платину равен 0,3938. Ошибка определения 0,48—7,68 мг платины составляет $\pm 0,02$ —0,08 мкг. Метод не избирательный. Мешают другие платиновые металлы [521].

Предложены методы гомогенного осаждения сульфида платины. Образование сероводорода наряду с выделением элементарной серы и осаждением сульфида платины происходит при добавлении NaH_2PO_4 и сернистой кислоты к солянокислому раствору платины [1014].

Осаждение тиоацетамидом [1568]. Недавно для осаждения платины в виде сульфида непостоянного состава применили тиоацетамид. В присутствии маскирующих реагентов: ацетата натрия (Zn, Fe (III)), ЭДТА (Co, Mn), NH_4F (Al, Fe), 5—10-кратный избыток элементов не мешает определению платины. Ошибка определения платины в количествах 12,2—157,4 мг не превышает 2,08%.

К испытуемому 0,5 N по HCl раствору комплексного хлорида платины добавляют примерно 3-кратный избыток 2%-ного раствора реагента (0,21 мл на ~10 мл Pt) и нагревают 30 мин. на кипящей водяной бане. Выделяется коричневый осадок сульфида платины непостоянного состава. Жидкость обесцвечивается.

Осадок отфильтровывают на плотный бумажный фильтр, снимая его со стенок стакана кусочками фильтра. Промывают разбавленной кислотой и водой. Фильтр сжигают на слабом пламени и затем прокаливают остаток при 800° С в течение 1 часа или при 900° С в течение 10 мин. до металлической платины.

Большое распространение получил метод осаждения при помощи **тиомочевины** [176, 493]. Метод пригоден для осаждения платины в широком интервале концентраций: от микрограммовых количеств до сотен миллиграммов. Позволяет отделить платину от щелочных и многих цветных металлов. Мешают золото и другие платиновые металлы.

При осаждении тиомочевинной раствор, содержащий платину, в котором отсутствуют окислители и органические вещества, обрабатывают так, как указано в методике определения иридия тиомочевинной (см. стр. 180). Сернокислый раствор с осадком сульфида платины охлаждают, разбавляют водой и фильтруют через плотный бумажный фильтр. Осадок промывают, высушивают и прокаливают при хорошем доступе воздуха. Взвешивают металлическую платину.

Осаждение в виде комплексных соединений с органическими и неорганическими реагентами

Все большее применение для определения платины находят органические реагенты. В большинстве случаев при действии серусодержащих реагентов не удается выделить соединений постоянного состава, и поэтому образующиеся осадки сжигают, прокаливают до металла и взвешивают металлическую платину.

Осаждение тиофенолом [985]. Реагент успешно применяют для осаждения платины, но образующееся соединение состава $\text{Pt}(\text{C}_6\text{H}_5\text{S})_2$ загрязнено избытком реагента. Метод не избирательный.

К раствору комплексного хлорида платины, содержащего 10—25 мг платины в 200 мл, добавляют 4 капли концентрированной HCl и 1 мл 10%-ного раствора тиофенола в этаноле, после чего кипятят 2 часа. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой, затем высушивают, медленно озоляют, прокаливают и взвешивают металлическую платину.

Тионалид используется для определения платины [492]. Реакция осаждения чувствительна (десятые доли микрограмма платины на миллилитр), но не избирательна и пригодна для определения платины в чистых растворах. Осаждение платины тионалидом проводят по методике, приведенной в разделе определения родия (см. стр. 177). Полученный желтый осадок $Pt(C_{12}H_{10}ONS)_2$, загрязненный тионалидом, после коагуляции отфильтровывают через фильтр с красной лентой, промывают этанолом, осторожно озоляют, прокаливают, охлаждают и взвешивают платину в виде металла.

Осаждение 2-меркаптобензимидазолом [368]. Метод позволяет определять платину в количествах ~ 2 мг и менее. В зависимости от условий осаждения выделяются продукты различного состава. В уксуснокислом растворе (pH 4,27) образуется соединение $Pt(C_7H_5N_2S)_4$, для которого коэффициент пересчета на платину равен 0,2465. В азотнокислой среде выпадает соединение состава $4C_7H_6N_2S \cdot PtCl_4$, коэффициент пересчета на платину для которого равен 0,2082. Определение платины этим реагентом осуществляют согласно методике, приведенной в разделе «гравиметрическое определение иридия».

Осаждение *m*-меркаптоацетидамофенолом [1601]. При действии реагента платина (IV) восстанавливается до платины (II) и образует светло-зеленовато-желтое внутрикомплексное соединение состава $Pt(C_8H_8NSO_2)_2$. Не мешают определению ~ 5 -кратный избыток щелочных и щелочноземельных металлов, NH_4^+ , Co(II), Ni(II), Zn, Mn(II), Cd, Fe(III), Cr, Al(III), V(II), Th(IV), Ti(III). Медь (II) можно замаскировать добавлением иодистого калия (20%-ный раствор). Этим же раствором промывают осадок. Ошибка определения 20 мг платины лежит в пределах $\pm 0,07$ мг. Мешают золото, палладий, серебро.

Осаждение 2-меркаптобензотиазолом [369] приводит к выделению соединений, загрязненных реагентом, поэтому осадки прокаливают и взвешивают металлическую платину. Осаждение миллиграммовых количеств платины избытком 2-меркаптобензотиазола происходит количественно в различных условиях, но образующиеся при этом продукты реакции имеют разный состав. При осаждении в уксуснокислой среде (pH 2—2,5) образуется соединение состава $Pt(C_7H_4S_2N)_4$, загрязненное реагентом. Осаждение 1,3—2,6 мг платины при этом количественное. Определяют платину прокаливанием до металла. В сильнощелочном растворе (pH 10,3) платина осаждается при кипячении в течение 1—1,5 час. количественно в виде желтого аморфного осадка состава $Pt(C_7H_4S_2N)_2 \cdot H_2O$; при этом реагент восстанавливает Pt(IV) до Pt(II). В сильнокислом растворе (0,1—12 M HCl) при действии 6—7-кратного избытка реагента и нагревании в течение 10—15 мин. выделяется лимонно-желтый оса-

док, коагулирующий через 40—60 мин. Осадок загрязнен реагентом, но по составу близок соединению $\text{Pt}(\text{C}_7\text{H}_5\text{S}_2\text{N})(\text{C}_7\text{H}_4\text{S}_2\text{N})_2\text{Cl}_2$.

Применяют для определения платины **1-фенилтиосемикарбазид** [1513], который в виде раствора в 3 М уксусной кислоте добавляют к раствору комплексного хлорида платины(IV). После нагревания в течение 30 мин. на водяной бане смесь охлаждают, нейтрализуют аммиаком и снова нагревают 30 мин. Образующийся осадок отфильтровывают, сжигают. Мешают золото и палладий, не мешают следы серебра, меди, ртути.

Как уже упоминалось, метод осаждения платины в виде **хлороплатината аммония** в настоящее время редко используется для гравиметрического определения платины, так как он обладает рядом недостатков: необходимостью повторной обработки фильтратов, обусловленной заметной растворимостью $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, возможностью потери платины при прокаливании осадка. При анализе образцов большого веса, если не требуется высокая точность, метод дает приемлемые результаты. Сопутствующие неблагородные металлы мешают мало. В присутствии иридия(IV), родия и палладия необходимо переосаждение.

Используют для определения платины и другие комплексные соединения гексагалогенидов ее с различными тяжелыми катионами, а также осаждают платину в виде тиомочевинного комплексного катиона сложным комплексным анионом.

Осаждение в виде $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_18\text{N})_2[\text{PtBr}_6]$ [1905]. При действии свежеприготовленного раствора соли диметилфенилбензиламмония на комплексный бромид платины(IV) образуется соединение состава $(\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N})_2[\text{PtBr}_6]$, пригодное в качестве весовой формы. Медь, железо, никель, хром и умеренное количество свинца не мешают определению. Растворы комплексных бромидов платины получают выпариванием растворов комплексных хлоридов с бромистоводородной кислотой и бромистым натрием. Осадок высушивают при 80° С до постоянного веса.

Осаждение в виде $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_3][\text{PtCl}_6]$ [1341, 1954]. Метод рекомендован для определения 8—40 мг платины. Соединение постоянного состава образуется при действии на комплексный хлорид платины(IV) 5%-ным водным раствором $[(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_3)_3]\text{Cl}_2$. Осадок отфильтровывают через 8 час. Не мешают определению платины этим методом палладий, родий и железо в отношениях $\text{Pt} : \text{Pd} = 2 : 1$, $\text{Pt} : \text{Rh} = 1 : 0,2$ и $\text{Pt} : \text{Fe} = 2 : 1$ и значительные количества меди и никеля.

Осаждение в виде $(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4\text{H})_2[\text{PtJ}_4]$ [435]. Метод рекомендован для определения 4—40 мг платины.

К 20 мл раствора солей платины 0,5 N по HCl добавляют 0,5—1,0 мл 25%-ного раствора гидразина, 5 мл 1,5 М раствора KJ и выдерживают в течение 1 часа. Затем добавляют 80 мл 0,5 N HCl и постепенно вносят 10 мл 0,05 М раствора диантипирилметана. Через 10 мин. осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 3, промывают 0,1 N HCl, водой, этанолом и высушивают в вакуум-эксыкаторе. Фактор пересчета на платину равен 0,1319.

Осаждение в виде $[\text{Cu}(\text{en})_2][\text{PtJ}_6]$ [1128]. Метод позволяет определять платину в количествах 1—21 мг. Для получения комплексного иодида испытуемый раствор обрабатывают 10%-ным раствором КJ. При добавлении избытка кристаллического $[\text{Cu}(\text{en})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к комплексному гексаиодиду платины(IV) образуется темно-коричневый осадок, который можно взвешивать после 10-минутного высушивания в вакууме. Рекомендуемая исходная концентрация раствора не менее 1 мг/мл Pt.

При определении платины в виде $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4[\text{Cl}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{NH}_3)_2]_2$ [47] производят осаждение платины в виде **тетратииомиочевинного соединения** $[\text{Pt}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_4]^{2+}$ в нейтральном или кислом растворе (0,8—4,96 N HCl или 1—2,33 N HNO₃) при помощи соли Рейнке. Платина(IV) при добавлении тииомиочевины восстанавливается до платины(II). Этим методом определяли платину в количестве до 75 мг.

Для гравиметрического определения платины пригодны различные производные тииооксина [51, 631], производные диэтилдитиофосфорной кислоты [870], фентиазин [602], бромид тетрафениларсония [867, 932], хлорид тетраметилфосфония [730], тииоформамид [1121], тииоуксусная кислота и другие реагенты [806, 1519], но подробные методики во многих случаях отсутствуют.

ТИТРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Титриметрические методы определения платиновых металлов по сравнению с другими методами малочисленны. Они основаны на реакциях окисления — восстановления, на реакциях образования в растворе устойчивых комплексных соединений, а также на реакциях образования труднорастворимых соединений или соединений, экстрагируемых органическими растворителями.

Наиболее удобны реакции окисления — восстановления, так как они протекают (при правильном выборе реагентов) с достаточной скоростью. У элементов, характеризующихся легкостью перехода из одной степени окисления в другую — рутения ($\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$, $\text{IV} \rightleftharpoons \text{VII}$), осмия ($\text{VIII} \rightleftharpoons \text{IV}$, $\text{VI} \rightleftharpoons \text{IV}$, $\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$) и иридия ($\text{IV} \rightleftharpoons \text{III}$) — все титриметрические методы основаны на использовании таких реакций. Многие из титриметрических методов определения платины тоже основаны на реакциях в системе $\text{Pt(IV)} \rightleftharpoons \text{Pt(II)}$. Напротив, при титровании палладия и родия, характеризующихся высокими значениями редокс-потенциалов пар Pd(IV)/Pd(II) и Rh(IV, V)/Rh(III) и низкими значениями потенциалов пар Pd(II)/Pd(0) и Rh(III)/Rh(0) в соляно- и сернокислых растворах (см. гл. II), реакции окисления — восстановления используются реже.

Реакции, основанные на образовании устойчивых растворимых комплексов и особенно труднорастворимых соединений, быстро проходят лишь у палладия и поэтому широко используются при его титровании. У платины и родия такие реакции протекают во времени и только при нагревании, и поэтому они редко используются и

лишь в методиках обратного титрования. Из сказанного понятно, почему для родия предложено меньше титриметрических методов, чем для других платиновых металлов.

Успех применения титриметрических методов в значительной мере определяется тщательностью подготовки растворов к титрованию и соблюдением условий, обеспечивающих образование в растворе желаемых соединений. Это объясняется тем, что реакции, лежащие в основе многих титриметрических методов, особенно окислительно-восстановительных, характерны только для определенных соединений, в виде которых металлы должны находиться в растворе.

Говоря об избирательности титриметрических методов, всегда следует учитывать, что при проведении титрований в растворах, содержащих несколько платиновых металлов, а также неблагородные металлы, возможны сопряженные реакции. Интервалы концентраций элементов, в которых такие реакции не происходят, ограничены и определяются экспериментально. Обычно в растворах, содержащих несколько платиновых металлов, их определяют в отдельных аликвотных частях, пользуясь различными титрантами. Задача последовательного титрования одним и тем же реагентом нескольких металлов в силу близости их свойств затруднительна.

Точность определения металлов титриметрическими методами определяется, помимо других факторов, также выбором способа индикации конечной точки титрования (к.т.т.). При проведении окислительно-восстановительных титрований к.т.т. достаточно точно определяют с помощью индикатора (визуально), потенциметрически или амперометрически. При титрованиях, основанных на методах осаждения, визуальное определение к.т.т. требует большого навыка. Гораздо удобнее и проще делать это потенциметрически (для миллиграммовых количеств) и амперометрически (для микрограммовых количеств). Гетерометрический способ определения к.т.т., основанный на измерении оптической плотности суспензии, образующейся в ходе титрования, не достаточно точен, поскольку оптическая плотность суспензии зависит от степени дисперсности осадка, которая может изменяться от опыта к опыту.

Для определения очень малых количеств платины, палладия и родия успешно используются методы экстракционного титрования, основанные на образовании при постепенном прибавлении реагента окрашенных соединений, извлекаемых органическими растворителями.

В таблицах, включенных в разделы, посвященные титриметрическим методам определения каждого из металлов, помещены все используемые для титрования реагенты, приведены реакции, положенные в основу метода, и указаны количества металлов, определяемые данным методом. Методики, помещенные в каждом разделе, служат примером использования реакций разных типов. Их выбор определялся распространенностью, простотой, селективностью и доступностью реагентов и т. п.

Рутений

Все титриметрические методы определения рутения основаны на реакциях окисления — восстановления (табл. 48).

Титрование рутения (IV) восстановителями

В качестве восстановителей, переводящих Ru(IV) в Ru(III), используют хлорид олова(II) [4, стр. 65], иодид калия [984], хлорид титана(III) [470, 984], сульфат ванадия [745], гидрохинон [481]. При применении сильных восстановителей определению рутения мешают все платиновые металлы, кроме родия; гидрохинон восстанавливает, кроме рутения(IV), только иридий(IV) и золото(III).

Титрование хлоридом олова(II) дает лишь приближенные результаты, так как этот реагент способен частично восстанавливать образующийся Ru(III) дальше до Ru(II). Восстановление гидроксопентахлоридов и бромидов рутения(IV) иодидом калия с последующим оттитровыванием образовавшегося иода — метод, использованный многими исследователями для установления степени окисления рутения, но редко применяемый в аналитической практике.

Титрование хлоридом титана(III) с потенциометрической индикацией к.т.т. — хороший метод определения 5—20 мкг рутения, опробованный на реальных материалах. Для получения стабильных результатов необходимо превращение всего находящегося в растворе рутения в $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$. Реакция восстановления $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ протекает через образование промежуточного соединения, в состав которого входят Ru(III) и Ru(IV). Образование этого соединения сопровождается скачком потенциала на кривой титрования в точке, соответствующей половине эквивалентного количества $TiCl_3$, требующегося для восстановления Ru(IV) до Ru(III). Восстановление $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ до промежуточного соединения протекает с достаточной скоростью при комнатной температуре. Полное восстановление до Ru(III), сопровождающееся также скачком потенциала, происходит лишь при нагревании раствора до 60° С.

Мешают определению органические вещества, значительные количества ионов SO_4^{2-} , все платиновые металлы и золото. Ошибка определения рутения $\pm 2,0\%$.

Потенциометрическое титрование рутения(IV) хлоридом титана [470]. Для получения в растворе $Ru_2OCl_{10}^{4-}$ испытуемый солянокислый раствор, содержащий 5—20 мг рутения, выпаривают с 5—7 мл концентрированной HCl и 0,2—0,3 г NaCl до влажных солей, добавляя во время выпаривания 1—2 мл хлорной воды. Влажные соли растворяют в 15 мл HCl (1:4), добавляют 2—3 мл хлорной воды и кипятят раствор в течение 5—7 мин. Повторно добавляют 3 мл хлорной воды и кипятят 5—10 мин. до удаления запаха хлора. (Следует строго придерживаться рекомендуемой кислотности раствора при окислении хлором — 2—2,5 N HCl, так как при более низкой кислотности образуется RuO_4 и происходит потеря рутения, а при более высокой кислотности окисление Ru(III) до Ru(IV) может быть неполным.)

Титриметрические методы определения рутения

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, мг	Литера- тура
SnCl ₂	HCl	Ru(IV) + Sn(II) → Ru(III) + Sn(IV); Sn(II) + J ₂ → Sn(IV) + J ⁻ (избыток)	Визуальный	Миллиграммовые количества	[4]
KJ	2M HCl	Ru(IV) + J ⁻ → Ru(III) + J ₂ ; J ₂ + S ₂ O ₃ ²⁻ → J ⁻ + S ₄ O ₆ ⁴⁻	„	10—150	[984]
TiCl ₃	2M HCl	Ru(IV) + Ti(III) → Ru(III) + Ti(IV)	Потенциометрический	Миллиграммовые количества	[984]
	0,7—0,8M HCl	Ru(IV) + Ti(III) → Ru(3,5) → Ru(III) + Ti(IV)	„	5—20	[470]
VSO ₄	HClO ₄	Ru(IV) + V(II) → Ru(3,5) → Ru(III) + V(III)	„	Миллиграммовые количества	[745]
C ₆ H ₄ (OH) ₂	6M HCl	Ru(IV) + C ₆ H ₄ (OH) ₂ → Ru(III) + C ₆ H ₄ O ₂	Амперометрический	0,02—2	[481]
Ce(SO ₄) ₂	8M H ₂ SO ₄	Ru(IV) + Ce(IV) → RuO ₄ ↑ + Ce(II); Ce(IV) + Fe(II) → Ce(II) + Fe(III) (избыток)	Визуальный	0,3—16,6 мг/мл	[1703]
Pb(CH ₃ COO) ₄	0,03—0,1N HClO ₄	Ru(IV) + Pb(IV) → Ru(VIII) + Pb(II)	Потенциометрический	2—15	[1524]

Затем переносят раствор в сосуд для титрования с индикаторным электродом — платиновой проволокой и электродом сравнения — насыщенным каломельным элементом. Разбавляют раствор водой до 40—50 мл, титруют стандартным раствором хлорида титана(III) при комнатной температуре в атмосфере CO_2 или N_2 до первого скачка потенциала. Можно продолжить титрование и до второго скачка потенциала [до полного перехода Ru(IV) в Ru(III)], однако в этом случае следует предвзительно нагреть раствор.

Если при подготовке раствора к титрованию хлор не был полностью удален, его присутствие в растворе обнаружится по высокому значению потенциала электрода в начале титрования (более 650—700 мв). Восстановление хлора происходит перед восстановлением рутения и сопровождается отдельным отчетливым скачком потенциала. Количество восстановителя, пошедшее на титрование хлора, учитывают при расчете содержания рутения.

Кривая титрования перхлората рутения(IV) **сульфатом ванадия(II)** [745] тоже содержит два скачка потенциала, отвечающих последовательному восстановлению двух атомов Ru(IV) в димере.

В методике, использующей более мягкий восстановитель — **гидрохинон** [481], рутений перед титрованием превращают в мономер $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, как описано на стр. 361. Конечную точку титрования определяют амперометрически по катодному току Ru(IV) при потенциале +0,5 в. При этом потенциале гидрохинон не образует волн восстановления, и кривая титрования имеет вид нисходящей прямой, пересекающейся с прямой, параллельной оси абсцисс. Электродами служат вращающийся платиновый и насыщенный каломельный. Метод позволяет определять от 0,02 до 2 мг рутения в присутствии больших количеств платины, палладия, родия, осмия, меди, никеля, селена, теллура с точностью 1—5%. Мешают определению иридий и избыточное количество золота.

Титрование рутения(IV) окислителями

В методиках с применением окислителей мешают определению рутения осмий, платина, иридий, золото. В качестве окислителей, превращающих Ru(III) и Ru(IV) в RuO_4 , используют **сульфат церия(IV)** [1703] и **тетраацетат свинца(IV)** [1524]. Последняя реакция предложена для прямого титрования и в отличие от [1703] достаточно детально исследована. Метод [1524] основан на окислении Ru(IV) до металла тетраацетатом свинца, имеющим в растворе HClO_4 высокий окислительно-восстановительный потенциал (1,7 в). Титрованию предшествует нагревание с HClO_4 , во время которого образуется комплексное соединение рутения(IV), легко окисляющееся свинцом(IV) до четырехоксида рутения. Метод рекомендуется для определения 2—15 мг рутения.

Потенциометрическое титрование рутения(IV) тетраацетатом свинца [1524]. Солянокислый раствор рутения выпаривают на водяной бане почти досуха. Если в растворе есть Ru(III) , прибавляют перед выпариванием хлорную воду. Остаток растворяют в 0,3 N HClO_4 и раствор переносят в мерную колбу, выбранную с таким расчетом, чтобы после разбавления раствор содержал 0,5—2 мг рутения в 1 мл. Колбу помещают на 2 часа в водяную баню с температурой около 80—85° С. За это время цвет раствора меняется от темно-коричневого до красно-коричневого. Охлаждают раствор,

Титриметрические методы определения осмия

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, мг	Примечания	Литература
KJ	H ₂ SO ₄	Os(VIII) + J ⁻ → Os(IV) + J ₂ ;	Визуальный	2—100		[983]
		J ₂ + S ₂ O ₃ ²⁻ → J ⁻ + S ₄ O ₆ ⁴⁻	Потенциометрический	До 1000		[525]
HBr	8M HBr	Os(VIII) + Br ⁻ → Os(IV) + Br ₂ ; Br ₂ + N ₂ H ₄ → Br ⁻ + N ₂	То же	~2		[983]
NH ₄ VO ₃	4—6M H ₂ SO ₄	Os(IV) + V(V) → → Os(VI) + V(IV); V(V) + Fe(II) → V(IV) + Fe(III) (избыток)	Визуальный	2—10	Os(IV) получен восстановлением Os(VIII) висмутом	[569]
KMnO ₄	> 1M H ₂ SO ₄	Os(III) + Mn(VII) → → Os(VIII) + Mn(IV)	Потенциометрический	0,5—10	Os(III) получен восстановлением Os(VIII) висмутом	[1691]
Ce(SO ₄) ₂		Os(III) + Ce(IV) → → Os(VIII) + Ce(II)	То же			
Pb(CH ₃ COO) ₄		Os(III) + Pb(IV) → → Os(VIII) + Pb(II)	»			
Na ₂ S ₂ O ₃	NaOH (pH 13)	Os(VIII) + S ₂ O ₃ ²⁻ → → Os(VI) + S ₄ O ₆ ⁴⁻	»	До 1000; 10 ⁻⁴ —10 ⁻² M		[524] [983]
CrSO ₄	0,5—5N HCl	Os(VI) + Cr(II) → → Os(III) + Cr(III)	»	86—328	Os(VI) получен восстановлением Os(III) в щелочной среде этиолом	[1462]

Таблица 49 (окончание)

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, $\mu\text{г}$	Примечания	Литература
CrSO_4	HCl , HBr	$\text{Os(IV)} + \text{Cr(II)} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Os(III)} + \text{Cr(III)}$	Потенциометрический	Миллиграммовые количества	—	[980]
KMnO_4	Кислая	$\text{Os(IV)} + \text{Mn(VII)} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Os(VIII)} + \text{Mn(IV)}$	То же	~ 20	Os(IV) получен при добавлении NaOH к H_2OsCl_4	[1692]
Br_2	$0,1 \text{ M HBr}$	$\text{Os(IV)} + \text{Br}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Os(VIII)} + \text{Br}^-$; $\text{Br}_2 + \text{Ti(III)} \rightarrow \text{Br}^- + \text{Ti(IV)}$ (избыток)	»	~ 2	—	[983]
$\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$	$0,1 \text{ N HCl}$	$\text{Os(VIII)} + \text{Fe(CN)}_6^{4-} \rightarrow$ $\rightarrow \text{K}_2\text{OsO}_5\text{OsFe(CN)}_6$; $\text{Fe(CN)}_6^{4-} + \text{Ce(IV)} \rightarrow$ (избыток) $\rightarrow \text{Fe(CN)}_6^{3-} + \text{Ce(II)}$	Визуальный	$0,68—14,1$	—	[1702]
Диэтанолдитиокарбамат натрия	$\text{pH } 8$, $\text{pH } 5$, $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$	—	Амперометрический (Pt-электрод)	$0,8—22 \text{ мг/мл}$	При $\text{pH } 8$ перегиб на кривой титрования при $i_r : R = 1 : 2$; При $\text{pH } 5$ — при $i_r : R = 1 : 1$; $i : 2$; $1:3$; В $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ при $i_r : R = 1:1$; $1:2$; $1:3$ и $1:6$	[654a]

отбирают соответствующую аликвотную часть, содержащую 5—15 мг Ru при титровании 0,1 N Pb(CH₃COO)₄ и 2—10 мг Ru — при титровании 0,05 N Pb(CH₃COO)₄; разбавляют водой до 50 мл (концентрация HClO₄ равна 0,03—0,1 N) и титруют стандартным раствором Pb(CH₃COO)₄ при комнатной температуре.

Индикаторный электрод — платиновый, электрод сравнения — насыщенный каломельный. Вблизи точки эквивалентности приливают реагент по 0,02 мл и выжидают 20—60 сек. установления постоянного значения потенциала. В конце титрования раствор приобретает желтую окраску.

Титрование необходимо проводить в вытяжном шкафу. По окончании титрования электрод промывают водой и прокалывают для удаления с его поверхности оксидов рутения. После прокалывания помещают электрод на некоторое время в соляную кислоту.

Осмий

В основе всех титриметрических методов определения осмия лежат процессы окисления — восстановления¹ (табл. 49). Все титриметрические методы определения осмия не избирательны и пригодны лишь для растворов, полученных после отделения осмия от других металлов.

Титрование осмия(VIII) восстановителями

Поскольку осмий обычно отделяют от других металлов в виде OsO₄, наиболее интересны методы, в которых осмий(VIII) можно было бы титровать непосредственно в дистилляте. К таким методам относится прямое титрование Os(VIII) в щелочных растворах **тиосульфатом натрия** [525, 799]. Преобладающей формой в растворах с рН 12—13 является [H₂OsO₈]²⁻, восстанавливаемая тиосульфатом натрия до [OsO₂(OH)₄]²⁻. Эквивалентную точку определяют потенциометрически. Исходный щелочной раствор имеет низкий окислительно-восстановительный потенциал (около 160 мв); переход в эквивалентной точке происходит вблизи 0 мв, скачок потенциала невелик, но достаточно резок.

В более щелочной среде (начиная от 2 M NaOH) кривая титрования тиосульфатом натрия содержит два скачка потенциала, так как восстановление Os(VIII) до Os(VI) протекает через промежуточное образование Os(VII). Второй скачок потенциала, отвечающий восстановлению до Os(VI), менее четок, особенно при малых содержаниях осмия (10⁻⁴ — 10⁻² M). В растворах с рН < 12 возможны гидролитические процессы с образованием OsO₂ [799].

В отличие от тиосульфата натрия другие реагенты способны восстанавливать OsO₄ только в кислой среде. Однако проводить прямое титрование в кислой среде нельзя вследствие возможных потерь осмия. Поэтому в таких методах OsO₄ сначала восстанавливают до Os(IV) избытком восстановителей (иодидом калия [525, 643, 983], бромистоводородной кислотой [983]), после чего титруют про-

¹ Механизм реакций между K₂[OsO₄] и диэтанолдитинокарбаматом натрия, недавно предложенной для амперометрического титрования микрограммовых количеств осмия, не выяснен [654a].

дукты окислительно-восстановительной реакции — иод или бром — восстановителями.

Реакцию OsO_4 с бромистоводородной кислотой проводят в запаянной ампуле при охлаждении. По окончании реакции потенциометрически титруют выделившийся бром серноокислым гидразином. При восстановлении OsO_4 иодидом калия выделяющийся иод титруют тиосульфатом натрия.

Иодометрический метод имеет несколько вариантов. В одном из них [983] во избежание окисления иодида калия рекомендуют проводить реакцию в деаэрированных растворах. Визуальное установление конечной точки титрования при титровании иода затруднено из-за довольно яркой окраски восстановленной формы осмия. Его можно облегчить при добавлении перед концом титрования бензола или хлороформа, извлекающих иод [79, 643], а также при использовании потенциометрического метода [525].

Потенциометрическое иодометрическое титрование осмия(VIII) [525]. Четырехокись осмия, растворенную в щелочи ($\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$) переносят в реакционный сосуд прибора, добавляют 60—75 мл воды, затем 3 мл 25%-ного раствора H_2SO_4 . При этом образуется осмиевая кислота. Чтобы исключить потерю осмия вследствие летучести OsO_4 , немедленно прибавляют 2 г KJ. Раствор приобретает зеленоватую окраску, которая постепенно переходит в темно-бурю вследствие образования мелкого осадка OsO_2 . Через 15 мин. выделившийся в результате реакции иод титруют 0,1 N раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ при перемешивании. Потенциал раствора устанавливается быстро. Скачок потенциала резкий. Осадок OsO_2 проведению титрования не мешает.

Титрование осмия(IV, III и VI), полученного в результате восстановления OsO_4

Предложены методы, в которых Os(VIII) в кислой среде сначала восстанавливают до Os(IV) (или Os(III)) пропуская через редуктор с металлическим висмутом, а затем титруют восстановленную форму окислителями — ванадатом аммония [569], перманганатом калия, сульфатом церия(IV) или тетраацетатом свинца [1691].

В первом случае восстановленную форму осмия [по мнению [569] — Os(IV)] окисляют до Os(VI) метаванадатом аммония, избыток которого затем титруют раствором соли Мора. В более поздней работе [1691] считают, что при пропускании серноокислых растворов OsO_4 через редуктор, заполненный металлическим висмутом, происходит восстановление Os(VIII) до Os(III) . Степень окисления осмия в растворе, вышедшем из редуктора, была установлена с привлечением нескольких физико-химических методов. Восстановленная форма Os(III) устойчива на воздухе. Ее можно окислить в 4—8 M растворе H_2SO_4 до Os(VI) ванадатом аммония (с визуальной индикацией к.т.т.) [569] или более сильными окислителями — KMnO_4 , $\text{Ce(SO}_4)_2$, $\text{Pb(CH}_3\text{COO)}_4$ — до OsO_4 с потенциометрической индикацией к.т.т. [1691].

Во всех описанных выше методах щелочные растворы OsO_4 перед титрованием делают кислыми. Напротив, в методе [1462] к кислым растворам OsO_4 прибавляют щелочь. В щелочном растворе этанол

восстанавливает Os(VIII) до Os(VI), который затем титруют сульфатом хрома (II). Метод был предложен для определения титра кислых растворов OsO₄. Он может быть также использован для анализа щелочных дистиллятов OsO₄.

Восстановление Os(VIII) этанолом и титрование Os(VI) сульфатом хрома(II) [1462]. Аликвотную часть раствора OsO₄ в воде или кислоте с концентрацией осмия 0,05—0,5 M приливают к смеси 5 мл этанола с 25 мл 2,5 N NaOH и оставляют на 20 мин. За это время OsO₄ восстанавливается до Os(IV). Затем добавляют раствор HCl с таким расчетом, чтобы получить 100 мл раствора, 0,5—5 N по HCl. Переводят этот раствор в сосуд для титрования, закрывают его полиэтиленовой пробкой, вытесняют из раствора кислород пропусканием азота или углекислого газа, после чего титруют потенциометрически сульфатом хрома(II).

При титровании используют платиновый индикаторный электрод и насыщенный каломельный электрод сравнения. Кривая титрования имеет три скачка потенциала, из которых первый отвечает восстановлению Os(VI) до Os(IV), а второй и третий — восстановлению до Os(III) двух находящихся в равновесии форм Os(IV).

Количество осмия рассчитывают по третьему скачку потенциала ($E \approx -110$ мВ). Точность метода при определении 86—328 мг осмия составляет $\pm 0,5\%$.

Недавно опубликован метод, основанный на реакции между OsO₄ и K₄[Fe(CN)₆], в результате которой образуется дивалентное соединение, содержащее Os(VIII), Os(VI) и [Fe(CN)₆]⁴⁻ [1702].

Титрование осмия(IV) окислителями и восстановителями

В кислых растворах, содержащих осмий(IV), при титриметрическом определении осмия применяют как окислители — бром в разбавленной HBr [983], ванадат аммония [569], так и восстановитель — сульфат хрома(II) [980]. В двух первых случаях к.т.т. определяют, оттитровывая избыток окислителей. В случае сульфата хрома титрование Os(IV) — прямое с потенциометрической индикацией к.т.т.

Предложен оксидиметрический метод титрования Os(IV) в щелочной среде перманганатом калия [1692]. В этом методе Os(IV), который в солянокислом растворе находится в виде H₂[OsCl₆], прибавлением щелочи переводят в суспензию OsO₂. Последнюю растворяют в присутствии H₆TeO₂, после чего потенциометрически титруют перманганатом.

Родий

В немногочисленных титриметрических методах определения родия используются реакции нескольких типов: окисления — восстановления, осаждения или комплексообразования (табл. 50).

Титриметрические методы, основанные на реакциях окисления — восстановления

Вследствие невысокого редокс-потенциала системы RhCl₆³⁻/Rh⁰ (см. стр. 42) хлорид родия(III) восстанавливается до металла только при действии сильных восстановителей. На возможность

Титриметрические методы определения родия

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества	Примечания	Литература
TiCl ₃	HCl	Rh(III) + Ti(III) → Rh(0) + Ti(IV)	Потенциометрический	~0,01 M		[1499]
FeSO ₄	H ₂ SO ₄ , HClO ₄	Rh(VI) + Fe(II) → Rh(III) + Fe(III)	То же	Миллиграммовые количества	Rh(VI) получен анодным окислением Rh(III)	[1180]
FeSO ₄	H ₂ SO ₄	Rh(V) + Fe(II) → Rh(III) + Fe(II)	Визуальный	1—12 мг	Rh(V) получен окислением Rh(III) висмутатом	[572]
KJ	HCl	Rh(IV) + J ⁻ → Rh(III) + J ₂ ; J ₂ + S ₂ O ₃ ²⁻ → J ⁻ + S ₄ O ₆ ⁴⁻	"	~2 мг/л	Rh(IV) получен окислением Rh(III) гипохлоритом	[1629]
Ce(SO ₄) ₂	8N H ₂ SO ₄	Rh(III) + Ce(IV) → Rh(?) + Ce(II); Ce(IV) + Fe(II) → Ce(II) + Fe(III) (избыток)	"	0,2—11 мкг/мл		[1703]
Тионалид	H ₂ SO ₄	Rh(III) + C ₁₀ H ₁₁ O ₃ → (RhC ₁₀ H ₁₁ O ₃) ₃	"	0,25—1,0 мг		[1325]
Пиперидин-дитиокарбамат натрия (R)	HCl	Rh(III) + SnCl ₂ + R → Rh(R) _x	"	0,003—0,3 мг	Экстракционное титрование в присутствии SnCl ₂	[500]
ЭДТА	HCl	Rh(III) + ЭДТА → Rh-ЭДТА; ЭДТА + Fe(III) → Fe-ЭДТА (избыток)	Потенциометрический или визуальный	Миллиграммовые количества		[405]

потенциометрического титрования $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ хлоридом титана(III) указывалось давно [1499], однако методика количественного определения до сих пор не разработана.

Перспективнее методы, основанные на переведении родия(III) в более высокую степень окисления с помощью сильных окислителей (висмутата натрия [572], гипохлорита натрия [1629], сульфата церия(IV) [1703]) и титровании окисленной формы родия сравнительно мягкими восстановителями [572, 1180, 1447], тем более, что реагенты, используемые для окисления родия(III), не окисляют платину(IV) и позволяют определять родий в ее присутствии.

Согласно [572], **висмутат натрия** окисляет при комнатной температуре родий(III), находящийся в растворе в виде сульфата, до родия(V). Фиолетовую окисленную форму родия титруют солью Мора. Метод рекомендуют для определения 1—12 мг родия в присутствии значительных количеств платины. Однако если в растворе содержится > 30 мг платины, она частично выпадает в осадок при переводе в сульфаты и может увлечь за собой родий.

В присутствии иридия, тоже окисляющегося висмутатом, определение родия затрудняется [1447]. Ошибка определения 1—12 мг родия не превосходит $\pm 5\%$. Метод был проверен при анализе платино-родиевых сплавов [572].

Методика, использующая **гипохлорит натрия** [1629], состоит в осаждении гидроокиси родия(III), окислении ее гипохлоритом до Rh(IV), восстановлении последнего иодидом калия до Rh(III) и титровании выделившегося иода тиосульфатом натрия. 1 г-моль выделившегося иода эквивалентен 1 г-атому родия. Метод позволяет определять до 20 мг/мл родия; он был предложен для анализа фосфатных ванн родирования. Определению мешают все платиновые металлы, а также элементы, окисляющие иодид калия. Железо может быть замаскировано фторидом аммония.

При окислении **сульфатом церия(IV)**, предложенным для широкого интервала концентраций родия [1703], не требуется тщательного перевода хлоридов в сульфаты, как в [572]. Окисление родия(III) происходит очень быстро. Избыток церия(IV) оттитровывают раствором соли Мора. Определению мешают Pd, Ru, Ir, Ag, Cu и Ni; не мешают Pt, Au, Pb, Cd, Zn, щелочные и щелочноземельные металлы.

Титриметрические методы, основанные на осаждении

К таким методам относится определение полумикро- и микроколичеств родия с помощью **тионалида** [1325]. Метод основан на образовании труднорастворимого соединения родия(III) с тионалидом $\text{Rh}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{OS})_3$. Он применяется для определения родия только в сернокислых растворах, поскольку в солянокислых осаждается смешанное соединение, содержащее Rh, Cl и тионалид. Избыток не вошедшего в реакцию тионалида, окисляют иодом, взятым тоже в избыточном количестве. Непрореагировавший иод оттитровывают

тиосульфатом натрия. Метод, таким образом, требует использования трех стандартных растворов, что несколько затрудняет расчеты. Все платиновые металлы мешают определению. Определяемые количества родия 0,25—10 мг. Относительная ошибка определения 0,1—30 мг родия составляет 1%.

Титрование родия тионалидом [1325]. К раствору комплексного хлорида или нитрита родия¹ добавляют 5 мл концентрированной H_2SO_4 . Выпаривают раствор до паров SO_3 для перевода в сульфаты. Разбавляют раствор водой до 50 мл и приливают отмеренный объем стандартного раствора тионалида в ледяной уксусной кислоте, взятый в избытке. Нагревают в течение 1 часа до коагуляции оранжево-желтого осадка тионалида родия. Горячую смесь фильтруют и промывают осадок небольшим объемом уксусной кислоты. Фильтрат охлаждают, прибавляют 0,01 N раствор иода, взятый с небольшим избытком, и титруют избыток иода 0,01 N раствором тиосульфата натрия.

Экстракционное титрование микроколичеств родия

Для определения микроколичеств родия (0,003—0,3 мг) рекомендовано экстракционное титрование пиперидиндиокарбаматом натрия окрашенного соединения родия с хлористым оловом. Определение мешают все платиновые металлы.

Экстракционное титрование родия пиперидиндиокарбаматом натрия [500]. Раствор комплексного хлорида родия для удаления свободной HCl выпаривают на водяной бане 3—4 раза досуха в присутствии 0,3 мг NaCl, растворяя каждый раз сухой остаток в горячей воде. Затем сухой остаток смывают 2,5 мл 0,9 N HCl в пробирку с пришлифованной пробкой (диаметр 20 мм, высота 110 мм). (Содержание HCl во время титрования должно находиться в пределах 0,7—1,2 N.) Прибавляют 0,5 мл 1 M раствора $SnCl_2$ в 0,9 N HCl и нагревают, помещая пробирку на 10 мин. в стакан с кипящей водой.

Затем охлаждают, добавляют 10 мл дихлорэтана и титруют водным раствором пиперидиндиокарбамата натрия соответствующей концентрации. Раствор пиперидиндиокарбамата натрия прибавляют постепенно (по 0,05—0,1 мл). После каждого его прибавления пробирку энергично встряхивают 10—15 раз, чтобы образовавшийся осадок полностью перешел в слой дихлорэтана. Титрование ведут до обесцвечивания водного слоя, сравнивая его окраску с «холостой» пробой (на белом фоне).

Титр раствора пиперидиндиокарбамата натрия устанавливают по раствору родия с известным содержанием металла; он не изменяется в течение 5—6 дней. Растворы удобнее готовить так, чтобы количество реагента, пошедшего на титрование, не превышало 1 мл. Так, для определения 0,003—0,015, 0,015—0,075 и 0,075—0,30 мг родия нужно пользоваться растворами, содержащими соответственно 0,08, 0,4 и 2,0 мг/мл реагента.

Комплексометрическое титрование с помощью соли этилендиаминтетрауксусной кислоты [405], основанное на образовании в растворе при pH 4—5 этилендиаминтетраацетата родия, применяют для определения миллиграммовых количеств родия. Избыток ЭДТА оттитровывают солями Fe(III), определяя конец реакции потенциометрически или с индикатором. Мешают платина, палладий, родий.

¹ Применение этой соли обусловлено тем, что комплексный нитрит родия легче, чем хлорид, полностью переходит в сульфат. Получение раствора $Na_3 Rh(NO_2)_6$ см. стр. 121.

Иридий

В основе всех титриметрических методов определения иридия лежит реакция окисления — восстановления $\text{Ir(IV)} + e \rightleftharpoons \text{Ir(III)}$ ($E^0 \approx 1,0$ в) (табл. 51).

Титрование иридия(IV) восстановителями

В качестве титрантов-восстановителей используют как довольно слабые восстановители — сульфат железа(II) [222, 471, 494, 1447], ферроцианид калия [218, 1476], гидрохинон [87, 344, 480, 526, 844, 1599] и родственные ему соединения [87, 526, 844], аскорбиновую кислоту [480, 494], так и такие сильные восстановители, как соли титана(III) [176, 1447] и меди(I) [217, 222, 528].

Конечную точку титрования при определении сравнительно больших количеств иридия находят визуально (с индикаторами) или потенциометрическим методом. При титровании малых количеств (до 1 мг) удобно определять конечную точку амперометрически.

Во всех восстановительных титрованиях не мешает родий, но мешают золото, рутений и осмий. При применении слабых восстановителей определению иридия не мешают также палладий и платина. Сильные восстановители титруют и эти металлы. Так, при использовании SnCl можно потенциометрически определить сумму $\text{Ir} + \text{Pt}$ [217, 529], а в строго определенных условиях последовательно Ir и Pt [217]. Потенциометрическое титрование иодидом калия позволяет определять сумму $\text{Ir} + \text{Pd}$ [468]. Наименее избирательный из всех восстановителей — $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$ [1476]. Из всех предложенных титрантов-восстановителей удобнее всего работать с гидрохиноном вследствие устойчивости его растворов.

Титрованию восстановителями обычно предшествует окисление иридия(III) до иридия(IV). По этой причине в испытуемом растворе не должно быть никаких восстановителей и органических веществ, которые могут препятствовать полному окислению иридия. Для окисления иридия(III) применяют хлорную воду, азотную кислоту или перекись водорода в HCl (1 : 1). Если к.т.т. определяют визуально или амперометрически, избыток окислителя необходимо удалять перед титрованием. При потенциометрическом методе окислитель не мешает, так как он титруется вначале с отдельным скачком потенциала.

Потенциометрическое и визуальное титрование иридия(IV) гидрохиноном, солью Мора, аскорбиновой кислотой [494]. Раствор, содержащий смесь различных хлоридов иридия (III) и (IV), подкисляют HCl и обрабатывают окислителем (смесью HCl и HNO_3 , хлорной водой или H_2O_2). После кипячения с окислителем раствор выпаривают в водяной бане до сухих солей. HNO_3 удаляют повторным выпариванием с HCl , сухой остаток растворяют в 50—80 мл 0,5—1 NHCl и титруют раствором восстановителя при комнатной температуре. При определении 1—15 мг иридия применяют 0,01—0,05 N растворы восстановителей.

В случае потенциометрического титрования индикаторным электродом служит платиновая проволока, электродом сравнения — насыщенный каломельный

Титриметрические методы определения иридия

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, мг	Литература
FeSO ₄	HCl	$\text{Ir (IV)} + \text{Fe (II)} \rightarrow \text{Ir (III)} + \text{Fe (III)}$	Визуальный	Миллиграммовые количества	[494]
	HCl		Потенциометрический	10—100	[222]
	H ₂ SO ₄		"	2—20	[1447]
	H ₂ SO ₄		"	0,1—6	[471]
K ₂ Fe(CN) ₆	H ₂ SO ₄	$\text{Ir (IV)} + \text{Fe (II)} \rightarrow \text{Ir (III)} + \text{Fe (III)}$	"	Десятые—сотые доли миллиграмма	[218]
	HCl		Визуальный	0,2—6,0	[1476]
<i>n</i> -Аминофенол, <i>n</i> -метиламинофенол	HCl	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	Потенциометрический	—	[87]
Гидрохион	HCl	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	"	10—100	[87, 526]
Гидрохион, <i>n</i> -фенилендиамин, <i>n</i> -аминофенол	HCl	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	"	2—20	[844]
Гидрохион	HCl	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	Визуальный	0,2—6,0	[1476]
	H ₂ SO ₄		"	0,001—0,1	[1599]
	HCl		Амперометрический	0,02—5,0	[480]
	HCl		"	Миллиграммовые количества	[344]
Аскорбиновая кислота	HCl	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	Визуальный	1—10	[494]
	HCl		Потенциометрический	1—10	[494]
	HCl		Амперометрический	0,02—5,0	[480]

Таблица 51 (окончание)

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения к т. т.	Определяемые количества, мг	Литература
KJ	HCl	Ir (IV) → Ir (III)	Иодометрический	Миллиграммовые количества	[79]
	HCl		Потенциометрический	0,5—10	[468]
TiCl ₃	H ₂ SO ₄	Ir (IV) → Ir (III)	„	2—20	[1447]
	HCl		„	Миллиграммовые количества	[176]
CuCl	HCl	Ir (IV) → Ir (III)	„	Сотые и десятые доли грамма	[217, 222, 529]
Меркаптохинолин KMnO ₄	HCl	Ir (IV) → Ir (III)	Амперометрический	—	[600]
	H ₂ SO ₄	Ir (III) → Ir (IV)	Потенциометрический	Миллиграммовые количества	[208, 210, 211, 222]
Ce (SO ₄) ₂ K ₄ Fe (CN) ₆	HCl	Ir (III) → Ir (IV)	„	То же	[208]
	—	Ir (III) + K ₄ Fe (CN) ₆ → → [Ir (I) Ir (III) Fe (CN) ₆] ²⁻ ; Fe (CN) ₆ ⁴⁻ + Ce (IV) → (избыток) → [Fe (CN) ₆] ³⁻ + Ce (III)	Визуальный	2—17 мг/л	[1702]

электрод. При визуальном титровании точку эквивалентности определяют с помощью индикаторов (дифениламина [494], *o*-дianiзидина [1476], дихлорбензидина [1599], *o*-фенаитролина [494]).

Амперометрическое титрование иридия(IV) гидрохиноном [480]. Раствор комплексного хлорида иридия выпаривают почти досуха в присутствии NaCl. Приливают 25 мл HCl (1:1) и несколько капель H₂O₂, нагревают на водяной бане, прикрыв стакан часовым стеклом, до тех пор, пока выделение пузырьков почти не прекратится. При этом иридий(III) окисляется до иридия(IV). Затем кипятят раствор на плитке около 5 мин. для удаления хлора, образовавшегося при взаимодействии HCl с H₂O₂. Охлаждают раствор и переносят в стакан для титрования, разбавляют до 10—30 мл 0,1 N раствором NaCl и титруют гидрохиноном (1 мл раствора реагента отвечает 0,1 или 1,0 мг иридия).

Титрование проводят по катодной волне восстановления иридия(IV) при потенциале, отвечающем его предельному току от +0,4 до -0,5 в. Индикаторным электродом служит вращающийся платиновый электрод, электродом сравнения — насыщенный каломельный. Метод пригоден для определения 10⁻⁵—10⁻³ M иридия, точность определения 1—2%. Определению иридия не мешают родий, платина, палладий, медь, никель, селен, теллур. Железо может быть связано в комплекс добавлением 2 мл 60% -ной H₃PO₄.

Почти все восстановительные реакции проводят в солянокислых растворах (см. табл. 51). Для определения иридия(IV) в растворах сульфатов используют титрование гидрохиноном с индикатором — дихлорбензидином [1599], потенциометрическое титрование солью Мора [471], а также восстановление солями титана(III), железа(III) [1447]. В двух первых методах [471, 1599] иридий(III) перед титрованием переводят в иридий(IV) окислением хлорной кислотой (в конц. H₂SO₄) и получают фиолетовый сульфат, а в [1447] окисляют Ir(III) сульфатом церия в разбавленной H₂SO₄ и получают малиновый сульфат (стр. 107). Основным условием, обеспечивающим необходимую точность анализа в сернокислых растворах, является полное переведение анализируемых комплексных соединений в комплексные сульфаты.

Микротитрование иридия гидрохиноном в сернокислой среде [1599]. К анализируемому раствору, помещенному в маленькую пробирку, добавляют 5 капель смеси H₂SO₄ и Li₂SO₄¹, 2 капли 72% -ной HClO₄ и 1 каплю индикатора — 3,3-дихлорбензидина. Стенки пробирки обмывают водой и нагревают ее на горелке до исчезновения окраски. После этого нагревают еще 2 сек. За это время раствор приобретает розово-фиолетовую окраску. Вынимают пробирку из пламени, охлаждают, добавляют 2 мл воды, снова нагревают и кипятят 10 сек. для удаления продуктов разложения HClO₄.

Охлаждают раствор и титруют его раствором гидрохинона (1 мл соответствует 0,1 мг Ir) до почти полного исчезновения розово-фиолетовой окраски. Затем прибавляют 1 каплю индикатора и оставляют на 1 мин. За это время раствор снова становится желтым. Титрование продолжают до исчезновения желтой окраски индикатора.

Для проверки можно снова окислить иридий и вновь оттитровать его гидрохиноном. Интенсивность окраски зависит от многих факторов. Поэтому условия титрования должны соблюдаться точно.

¹ 8 г Li₂SO₄·H₂O нагревают в кварцевой чашке для удаления кристаллизационной воды. Прибавляют 30 мл 98% -ной H₂SO₄ и нагревают при перемешивании до растворения.

Титрование иридия(III) окислителями

Реакции, основанные на окислении иридия(III) до иридия(IV), применяются сравнительно редко. Иридий(III) титруют перманганатом калия [208, 210, 211, 222] или сульфатом церия(IV) [208]. Окислению предшествует превращение всего иридия в иридий(III), для чего используют восстановители — FeSO_4 или CuCl .

Определению иридия при окислительных титрованиях не мешают родий, платина(IV) и некоторые неблагородные металлы (железо(III), кобальт(III) и др.). Предложены методы суммарного определения иридия и платины [208, 222]. Палладий в таких методах определению не мешает.

Потенциометрическое титрование иридия(III) перманганатом калия [208, 222]. К раствору комплексного хлорида иридия(III), подкисленному 5—10%-ной H_2SO_4 , добавляют малыми порциями раствор перманганата калия до скачка потенциала в точке эквивалентности. Если в растворе наряду с иридием(III) присутствует иридий(IV), то добавляют раствор соли Мора в количестве, достаточном для восстановления Ir(IV) до Ir(III) , и некоторый избыток ее и затем титруют раствором перманганата калия. Титрование в этом случае протекает с двумя скачками потенциала: первый — при окислении Fe(II) до Fe(III) и второй — при окислении Ir(III) до Ir(IV) . При расчете содержания иридия из общего объема израсходованного окислителя вычитают объем окислителя, пошедшего на титрование железа (1).

Методы, основанные на окислении иридия(III) или восстановлении иридия(IV), можно применять при необходимости определении иридия лишь в одной из степеней окисления.

Недавно предложенный титриметрический метод определения с использованием ферроцианида калия основан на образовании при реакции между $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ и Fe(CN)_6^{4-} соединения иридия, которому авторы [1702] приписывают формулу $[\text{Ir}^{\text{I}}\text{Ir}^{\text{II}}\text{Fe(CN)}_6]^{2-}$. Избыток Fe(CN)_6^{4-} оттитровывают сульфатом церия(IV). Определению иридия мешают рутений, платина, золото и некоторые неблагородные металлы.

Палладий

В титриметрических методах определения палладия (табл. 52) используются реакции осаждения его в виде труднорастворимых соединений. Кроме того, известно довольно много методов, основанных на образовании в растворе устойчивых комплексных соединений. Окислительно-восстановительные титрования используют значительно реже. Для определения микроколичеств палладия применяют методы экстракционного титрования.

Титриметрические методы, основанные на реакциях осаждения

По методу осаждения палладий определяют как прямым титрованием осадителями (табл. 52, № 1—27), так и косвенными методами, в которых осаждение палладия является первой стадией

Титриметрические методы определения палладия

№ п/п	Реагент (R)	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, мг	Влияние примесей	Литература
1	KJ	$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow \text{PdI}_2$	Визуальный (турбидиметрический)	Миллиграммовые количества	Не мешают Pt, Rh, Ru, Ir, Au, Cu, Co, Fe	[742, 1654]
			С иодкрахмальным индикатором	7—35	То же	[1731]
			С индикатором нитрозодиметиланилином	7—35	„ „	[1279]
			Потенциометрический	5—15	Мешают Au, Ir, Ru, преобладающие количества Pt, Rh	[463, 474, 495, 553, 782, 1496]
			Амперометрический	0,002—2	Не мешают Pt, Rh, цветные металлы; мешает Ag	[556]
2	Нитрон	$\text{Pd (II)} + 2\text{SCN}^- + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2 (\text{SCN})_2$	Гетерометрический	~0,5	Не мешают Co, Ni, Fe, Cu, Pb; мешают благородные металлы	[865]
3	Папавери	$\text{Pd (II)} + 2\text{R}' \rightarrow \text{PdR}_2$	„	~ 0,3	—	[862]
4	α -Нитрозо- β -нафтол	$\text{Pd (II)} + 3\text{R} \rightarrow \text{PdR}_3$	„	0,2—0,5	Мешают Cu, Cl^-	[866]
		$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Амперометрический (Hg- и Pt-электроды)	$2 \cdot 10^{-3}$ M	Мешают Cu, Co	[620, 1339]
5	2-Аминотиоазолин	$\text{Pd (II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR} (\text{Pd}_2\text{R})$	Гетерометрический	Микроколичества	Не мешают Pt, Cu, Co, Fe, Pb, Cr	[1829]

№ п/п	Реагент (R)	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, $\mu\text{г}$	Влияние примесей	Литература
6	Диэтилдитиокарбамат	$\text{Pd(II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Гетерометрический Амперометрический (Pt-электрод)	~ 1 0,08—0,5	— Не мешают Rh, Cu, Ag; мешают Ir, Pt	[863] [595]
7	Пиперидиндтиокарбамат	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	То же	0,08—0,5	То же	[595]
8	Пирамидиндтиокарбамат	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	" "	0,08—0,5	" "	[595]
9	Гексаметилендтиокарбамат	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	" "	0,02—0,5	Не мешают Pt, Rh, Ni; мешают Au, Cu, Sb	[595]
10	1,10-Фенагролин	$2\text{Pd(II)} + 3\text{R} +$ $+ 4\text{SCN}^- \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pd}_2\text{R}_3(\text{SCN})_4$	Гетерометрический	~ 1	Мешают Au, Pt	[862]
11	Диметилдиоксим	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	" "	Миллиграм- мовые коли- чества	—	[866]
		$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Амперометрический (Hg-электрод)	0,5—10	Не мешают Au, Ag, Co, Ni, Pb, Bi, Cd, Zn	[1831]
12	Салицилальдоксим	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	То же	0,5—10	То же	[589, 1831]
13	α -Фуриaldiоксим	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Амперометрический (Pt-электрод)	10^{-4} — 10^{-2}M	Мешают Pt-металлы	[62]
14	β -Фурфуральдоксим	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	То же	10^{-4} — 10^{-3}M	То же	[60]

15	Циклогексаидион-диоксим	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Амперометрический (Pt-электрод)	0,5—5,0	—	[291]
16	2-(<i>o</i> -Гидроксифенил)-безоксазол	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Амперометрический (Hg-электрод)	0,5—5,0	Мешают Ir, Pt, Hg, Cu; не мешают Au, Ni, Cr, As, Sb	[1917]
17	Меркаптобензотиазол	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	То же	0,1—6,0	Не мешают Co, Ni, Al, Zn, Mn; мешают Au, Ag, Pt-металлы	[589, 1409, 1831]
18	Меркаптобезоимидазол	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	" "	1,2—6,0	—	[1409]
19	2-Меркаптобензооксазол	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	" "	1—5	Мешают Pt, Cu, Ag, Hg; не мешают Pb, Co, Ni, Sb, As	[821]
20	Висмутиол I, II	$\text{Pd (II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR}$	" "	1,2—2,5	—	[1409]
21	8-Меркаптохинолин	$\text{Pd (II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR}; \text{Pd}_2\text{R}_3$	Амперометрический (Pt-электрод)	0,02—4,5	Не мешают Ir, Pt, Rh, Ni, Co, Pb	[599]
22	1,2,3-Бензотриазол	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Амперометрический (Hg-электрод)	—	Не мешают Pt, Rh, Ir, Cr, Co, Al; мешают Os, Ru, Au, Fe, Ni	[1921]
23	Бензимидазол-2-метантион	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	То же	0,5—4,0	Не мешают Pb, Ni, Co, Zn, Bi, Sb, Mn; мешают Cu, Pt, Hg, Fe	[825]
24	Тиомочевина	$\text{Pd (II)} + n\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2(\text{PdR}_3)$	Амперометрический (Pt-электрод)	0,06—7,5	Не мешают Pt, Rh, Se, Cu, Co, Fe, Pb, Ni, Sn; мешают Au, Ag	[55, 601]
25	Тионалид	$\text{Pd (II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	То же	0,1—1,0	Не мешают Pt, Ir, Rh, Cu, Fe, Ni, Co, Pb, Ag	[598]

Таблица 52 (продолжение)

№ п/п	Реагент (R)	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, мкг	Влияние примесей	Литература
26	2,4-Дитиобиурет	—	Амперометрический (Pt-электрод)	0,03—1,0	Не мешают As, Bi, Cd, Co, Ni, Pb; мешают Au, Ir, Pt, Fe, Se, Sb	[567]
27	Соль Рейнке	$\text{Pd(II)} +$ $+ \text{Cr(SCN)}_4(\text{NH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pd}[\text{Cr(SCN)}_4(\text{NH}_3)_2]$	То же	0,05—13	Не мешают Pt, Au, Sb, Cu, Bi	[46]
28	KJ и [[C ₂ H ₅ O) ₂ PS ₂] Ni	$\text{Pd(II)} + \text{KJ} \rightarrow \text{PdJ}_2;$ $\text{PdJ}_2 +$ $+ [(C_2H_5O)_2PS_2] Ni \rightarrow$ $\rightarrow [(C_2H_5O)_2PS_2] Pd$	Визуальный	0,5—15,0	Не мешает Pt; мешает Cu	[121]
29	α -Пиколиновая кислота; хицальдиновая кислота	$\text{Pd(II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR};$ $\text{PdR} + \text{CN}^- \rightarrow \text{Pd(CN)}_4^{2-};$ $\text{CN}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgCN}$	"	2,0—15,0	—	[1415]
30	Хицальдиновая кислота	$\text{Pd(II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR};$ $\text{PdR} + \text{Ni(CN)}_4^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pd(CN)}_4^{2-} + \text{Ni}^{2+};$ $\text{Ni}^{2+} \text{ ЭДТА} \rightarrow \text{Ni ЭДТА}$	Визуальный (мурексид)	2—16	—	[1405]
31	Соль Рейнке $\text{Cr(SCN)}_4(\text{NH}_3)_2$	$\text{Pd(II)} +$ $+ \text{Cr(SCN)}_4(\text{NH}_3)_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pd}[\text{Cr(SCN)}_4(\text{NH}_3)_2];$ $\text{Pd}[\text{Cr(SCN)}_4(\text{NH}_3)_2] +$ $+ \text{KOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Pd(OH)}_4 + \text{SCN}^-;$ $\text{SCN}^- + \text{JO}_3^- \rightarrow$	Визуальный	2—10	—	[46]

32	ЭДТА Обратное титрование избытка ЭДТА	$\text{Pd(II)} + \text{ЭДТА} \rightarrow \text{Pd ЭДТА};$ $\text{ЭДТА} + \text{Zn}^{2+}$ $\text{ЭДТА} + \text{Bi}^{2+}$ $\text{ЭДТА} + \text{Bi}^{2+}$ $\text{ЭДТА} + \text{Hg}_2^{2+}$ $\text{ЭДТА} + \text{Ca}^{2+}$	Визуальный Эриохромчерный (рН 10) Пирокатехин (рН 2) Ксиленоловый оранжевый (рН 6) (рН 8,5) Стандартный индикатор (рН 10—14)	0,6—30 1,0—50 0,5—30 0,1—4,0 1—5	Не мешают Pt, Ir, Rh, Ru, Os То же " " " " " "	[1455] [695] [1329] [1317] [636]
33	ЭДТА (метод вытеснения) ЭДТА	$\text{Pd(II)} + \text{Ni(CN)}_4^{2-} \rightarrow \text{Pd(CN)}_4^{2-} + \text{Ni}^{2+};$ $\text{Ni}^{2+} + \text{ЭДТА}$ $\text{PdCl}_4^{2-} + \text{ЭДТА} \rightarrow [\text{Pd ЭДТА Cl}_2]$	Мулексид (рН 6—7) Спектрофотометрический	0,3—30 Миллиграммовые количества	—	[1094] [774]
34	Унитиол	$\text{Pd(II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR}$	Амперометрический (Pt-электрод)	0,01—2,0	Мешают Au, Ag, Fe, Cu; не мешают Pb, Cd, Zn	[555]
35	Триазен	$\text{Pd(II)} + \text{R} \rightarrow \text{PdR}$	То же	$10^{-5} - 10^{-3} \text{ M}$	Не мешает Au	[372]
36	3-Метил-2,6-димеркапто-1,4-пирон	$\text{Pd(II)} + 2\text{R} \rightarrow \text{PdR}_2$	Потенциометрический	0,02—0,1	Не мешают Pt(II), Rh, Ir, Au, Fe, Ni, Co, Zn, Cr, Al	[439a]
37	KCN	$\text{Pd}^{2+} + \text{CN}^- \rightarrow \text{Pd(CN)}_4^{2-};$ $\text{CN}^- + \text{HgO} \rightarrow \text{OH}^- + \dots;$ $\text{OH}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Визуальный	—	—	[910]

№ п/п	Реагент (R)	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, мкг	Влияние примесей	Литература
38	HNO ₃ [или (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈] и FeSO ₄	Pd (II) → Pd (IV); Pd (IV) + Fe (II) → → Pd (II) + Fe (III); Fe (II) + Cr ₂ O ₇ ²⁻ → (избыток) → Fe (III) + Cr (III)	Визуальный (феинлан- триливая кислота)	2—15	Не мешает Pt	[570]
39	NaClO в среде 0,05 M NaN ₃ + + 0,5 M NaCl (рН 2—3)	Pd (II) → Pd (IV)	Амперометрический (Pt-электрод)	0,5—2,1	Не мешают Rh, Cu, Co, Ni, Fe (III), Cr; мешают Pt, Au (большие количест- ва), Ir	[952]
40	VCl ₅	Pd (II) → Pd (0)	Потенциометрический	1—3	Не мешают Ni, Co, Fe (II); мешают Pt, Cu, Au, Ag	[232]
41	Глюкоза (фруктоза)	Pd (II) → Pd (0); Pd (0) + Fe (III) → → Pd (II) + Fe (II); Fe (III) + Ce (IV) → → Fe (II) + Ce (III)	Визуальный	5,4—31,6	Мешают Cu, Pb, Hg, Au, Se, Te, платиновые металлы	[1704]
42	Диэтилдитиокар- бамаат (в C ₆ H ₆)	Pd (II) + SnCl ₂ + R → → PdR _x	Экстракционный	0,01—1,0	Мешают Pt, J ⁻	[505, 1598]
43	Дитизон (в CCl ₄)	Pd (II) + SnCl ₂ + R → → PdR ₂	"	0,5—1,0 мкг/мл	Мешают Pt, Au	[1942]
44	Диметилдиоксим (в CHCl ₃)	Pd (II) + 2R → PdR ₂	Флотационный	1,0—50	—	[302]

(табл. 52, № 28—31). При прямом титровании конечную точку определяют, фиксируя прекращение образования осадка визуально, либо отмечая изменение оптической плотности при образовании осадка (гетерометрическое титрование), либо потенциометрическим или амперометрическим методами. За исключением иодида калия, все применяемые в таких методиках осадители — органические соединения, функциональные группы которых содержат серу или азот.

Титрование **иодидом калия**, основанное на образовании мало-растворимого PdJ_2 , нашло применение в анализе сплавов палладия с серебром и другими металлами [742, 1279, 1731] и промышленных продуктов, содержащих Pd, Pt, Au и Ag [474, 495, 556, 782], а также палладиевых катализаторов [553].

При визуальном определении к.т.т. титрованию иодидом калия не мешают Pt, Rh, Cu, Co, Fe и некоторые другие металлы. Иридий (IV), рутений (IV) и золото (III) предварительно восстанавливают сульфатом железа (II). Точность определения миллиграммовых количеств палладия этим методом высока ($\pm 0,25\%$) [1654], однако определение конца реакции требует навыка.

Для облегчения нахождения к.т.т. предложено после центрифугирования осадков PdJ_2 определять в растворе палладий с помощью *n*-нитрозодиметиланилина [1279] или использовать иодкрахмальный индикатор [1731]. Гораздо проще электрохимические способы определения конечной точки титрования: потенциометрический [468, 474, 495, 498, 553, 782] и амперометрический [566].

Потенциометрическое титрование палладия иодидом калия. Определяют 5—15 мг Pd. В материалах, содержащих десятки доли грамма палладия [553], потенциометрически титруют палладий, оставшийся в растворе после осаждения его основного количества. Мешающее действие иридия и золота устраняют, восстанавливая их (или титруя) перед добавлением КJ гидрохиноном.

Влияние избытка платины (IV) может быть уменьшено путем насыщения раствора перед титрованием хлористым калием, выделяющим платину в виде мало-растворимого K_2PtCl_6 . Можно подобрать условия для последовательного титрования Ag и Pd [468].

Раствор комплексного хлорида палладия разбавляют до 50 мл 0,15—0,3 N H_2SO_4 и титруют при комнатной температуре стандартным раствором КJ в токе углекислого газа во избежание окисления кислородом воздуха образующейся в кислой среде иодистоводородной кислоты. Равновесный потенциал после прибавления каждой новой порции иодида калия обычно устанавливается в течение 2—3 мин. Интенсивное перемешивание способствует более быстрому установлению потенциала. В качестве индикаторного электрода используют золотую или палладиевую проволоку или пластину.

Амперометрическое титрование палладия иодидом калия [556]. Титрование проводят в сернистой среде при pH 1—2, пользуясь обычной амперометрической установкой с вращающимся платиновым электродом и ртуть-иодидным электродом сравнения. Индикацию к. т. т. проводят по току окисления иодид-иона при +1,0 в, что значительно повышает селективность определения. Не мешает 1000- и 10 000-кратные количества цветных металлов.

В растворах, содержащих серебро и палладий в соотношении от 1:1 до 1:100, в одной аликвотной части определяют в приведенных выше условиях сумму серебра и палладия. К другой аликвотной части прибавляют аммиак до pH 6—7, охлаждают раствор и титруют серебро раствором иодида калия соответствующей концентрации. Палладий определяют по разности.

В гетерометрических титрованиях в качестве осадителей для определения десятых долей миллиграммов применяют нитрон [865], папаверин [862], α -нитрозо- β -нафтол [866], 5-аминотиазолин-2-тиокарбоксамид [1829], а для определения 1—3 мг — диметилдиоксим [866], диэтилдитиокарбамат [863], 1,10-фенантролин [862]. Соотношение палладия и реагента в образующихся соединениях равно 1 : 1 [1829], 1 : 2 [862, 865], 2 : 3 [862] и 1 : 3 [866]. Состав их определен предположительно.

При одновременном содержании в растворе палладия, золота и платины на кривых титрования, кроме точки перегиба, отвечающей суммарному содержанию этих элементов, имеются перегибы, отвечающие осаждению одного из элементов. Введение дополнительных анионов SCN^- , J^- и варьирование pH позволяют определять в различных аликвотах Pd или Au [862, 863, 865]. Цветные металлы не мешают определению. На кривых титрования (оптическая плотность — объем реагента) точки перегиба часто выражены недостаточно четко. На результатах опыта сказывается степень дисперсности частиц.

В последние годы предложено очень много методик амперометрического титрования палладия органическими реагентами. Эти методики рекомендуются для определения малых количеств палладия (от 0,01 до 2,5 мг). В качестве титрантов применяют оксимы [60, 63, 291, 589, 1831], α -нитрозо- β -нафтол [620, 1339], меркаптобензотиазол [1409, 1831], меркаптобензимидазол [1409], 8-меркаптохинолин [599], висмутиол [1921], 1, 2, 3-бензотриазол [1921], дитиокарбаматы [595], 2, 4-дитиобиурет [567], тиомочевину [55, 601], тионалид [598] и др.

Индикаторными электродами служат капельный ртутный или вращающийся платиновый [см. табл. 52]. При использовании ртутного электрода обычно определяют не менее 1 мг палладия. Вращающийся платиновый электрод позволяет определять десятые и даже сотые доли миллиграмма.

В тех методиках, в которых титрование проводят по току окисления реагента, часто можно определять палладий в присутствии большого избытка многих цветных и платиновых металлов. Наиболее избирательные реагенты — тиомочевина [55, 601] и тионалид [598] — нашли применение в анализе производственных материалов. Использование производных тиомочевины с большим молекулярным весом [601], а также гексаметилендитиокарбамата [595] увеличивает чувствительность определения палладия вследствие уменьшения растворимости осадков. Следует отметить 8-меркаптохинолин, при помощи которого можно последовательно титровать соизмеримые количества иридия, палладия, железа и меди [599].

Амперометрическое титрование тиомочевинной [55]. Метод основан на образовании труднорастворимого соединения палладия с тиомочевинной с отношением Pd:Thio = 1:2. Точность определения палладия 1,5—2%. Мешают определению золото и серебро, титрующиеся совместно с палладием.

Платина мешает при равном содержании, а родий — при десятикратном. Медь, кобальт, железо, олово, свинец, селен и теллур не мешают даже при 400—500-кратном избытке.

В стаканчик емкостью 50 мл наливают 25 мл раствора, 1N по H_2SO_4 и содержащего от 0,06 до 7,5 мг Pd, и приливают из микробюретки стандартный раствор тиомочевины, титр которого был определен иодометрически. Титрование проводят с помощью обычной установки с индикаторным электродом (анодом) — платиновой проволокой и электродом сравнения — насыщенным каломельным элементом по анодному току тиомочевины при 1,0 в. После достижения точки эквивалентности начинается частичное растворение осадка вследствие образования комплексов, содержащих 3 и 4 молекулы тиомочевины. Присутствие соляной кислоты искажает нормальный ход кривой титрования.

Кроме прямых титрований, основанных на осаждении, предложены косвенные методы, в которых осаждение является первой стадией анализа. Палладий выделяют из раствора каким-либо осадителем: иодидом калия [121], хинальдиновой или α -пиколиновой кислотами [1405, 1415], солью Рейнеке [46]. Затем осадки переводят в растворимые комплексные соединения, после чего титруют либо один из продуктов этой реакции [1405], либо избыток комплексообразующего аниона [1415], либо палладий [121]. Такие методики довольно сложны, особенно та, в которой осадителем служит соль Рейнеке [46].

Титриметрические методы, основанные на комплексообразовании

В титриметрических методах, основанных на образовании растворимых в воде устойчивых комплексных соединений, в качестве реагента используют главным образом этилендиаминтетраацетат натрия. Несмотря на то, что реакция между $[PdCl_4]^{2-}$ и ЭДТА, приводящая к образованию комплекса состава 1 : 1, быстро протекает при комнатной температуре, почти все известные методики — косвенные: прибавляют к палладию ЭДТА с избытком и этот избыток титруют солями Zn(II), Bi(II), Hg(II), Ca(II) [636, 695, 1094, 1329, 1455] или же вытесняют палладием никель из его цианидного комплекса, после чего титруют последний с помощью ЭДТА. Кислотность среды зависит от выбранного индикатора.

Отсутствие методик прямого титрования ЭДТА, видимо, можно объяснить отсутствием чувствительного индикатора на ион палладия. Однако недавно предложено прямое титрование ЭДТА со спектрофотометрической индикацией конечной точки при длине волны, характеризующей комплексонат палладия [774].

Титрование комплексного хлорида палладия этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА) [1455]. Прибавляют небольшой избыток стандартного раствора натриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты к раствору хлорида двухвалентного палладия. При помощи 0,1N раствора КОН устанавливают рН раствора равным 10 ± 1 . Прибавляют 5 капель индикатора эриохромчерного Т и титруют стандартным раствором цинка до изменения цвета раствора от синего или зеленого до ярко-розового.

На комплексообразовании основаны методы амперометрического титрования малых количеств палладия унитиолом [555] и триазеном [372], димеркаптопиапироном [439a]. Триазен позволяет определять палладий в смесях его с золотом, которое служит амперометрическим индикатором при титровании и может быть тоже определено этим реагентом. 3-Метил-2, 6-димеркаптопиапироном палладий титруют с потенциометрической индикацией к. т. т. Определению мешает платина. Различие в устойчивости соединений реагента с палладием и платиной(II) положено в основу дифференциального метода определения этих элементов при соотношении от 1 : 10 до 10 : 1.

**Титриметрические методы,
основанные на реакциях окисления — восстановления
(см. табл. 52, № 38—41)**

Проведение окислительно-восстановительных титрований в хлоридных системах сопряжено с трудностями вследствие неустойчивости Pd(IV) ($E^\circ \text{PdCl}_6^{2-}/\text{PdCl}_4^{2-} = 1,2 \text{ в}$). Чтобы предотвратить восстановление Pd(IV), его получают в виде труднорастворимого $(\text{NH}_4)_2 \cdot [\text{PdCl}_6]$ окислением $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ персульфатом аммония или азотной кислотой [570]. Осадок отфильтровывают и восстанавливают Pd(IV) сульфатом железа(II), избыток которого титруют окислителями. Таким довольно громоздким методом определяют 2—15 мг палладия в присутствии небольшого избытка платины.

Увеличить устойчивость Pd(IV) удалось и другим способом — связав его в комплекс с азидом натрия [952]. Потенциал системы Pd(IV)/Pd(II) в среде 0,05 M азиды натрия и 0,5 M NaCl при pH 2—3 равен 0,63—0,53 в. В этих условиях можно успешно титровать Pd(II) гипохлоритом натрия. Метод рекомендуется для определения палладия в довольно узком интервале концентраций (от 0,5 до 2,1 мг) с точностью до 0,5%. Точку эквивалентности определяют амперометрически с платиновым электродом, проводя титрование по току окисления ClO^- .

Примером использования реакций восстановления палладия(II) служит потенциометрическое титрование $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ (в соляно- или сернокислой среде) хлоридом ванадия(II) [232].

Экстракционное титрование

Для определения микроколичеств палладия удобны экстракционные методы. При титровании диэтилдитиокарбаматом [505, 1598, 1942] и дитизоном [1942] с реагентами взаимодействует яркоокрашенный комплекс палладия со SnCl_2 , переходящий в органический слой в виде карбамата или дитизоната палладия. Определению этими методами мешает платина. Методика титрования диэтилдитиокарбаматом почти не отличается от описанной в разделе определения платины (см. стр. 244).

Экстракционное титрование палладия дитизоном [1942]. Раствор комплексного хлорида палладия, содержащий не более 25% HCl, помещают в делительную воронку емкостью 50 мл. Добавляют 0,2 мл SnCl_2 и титруют из микробюретки 0,001% -ным раствором дитизона в CCl_4 , добавляя реагент небольшими порциями. После каждого прибавления реагента раствор встряхивают, дают отстояться и отделяют нижний органический слой. Когда весь палладий будет оттитрован, окраска органической фазы меняется от оливково-зеленой, характерной для дитизоната палладия, до изумрудно-зеленого цвета самого дитизона.

По технике выполнения к экстракционным титрованиям близко флотационное титрование [302], предложенное для определения больших количеств палладия (1—50 мг). Метод основан на избирательной флотации суспензии диметилдиоксимата палладия в слой тяжелой не смешивающейся с водой жидкости (CHCl_3 , CCl_4). Титрование ведут до тех пор, пока органический слой не перестанет окрашиваться глиоксиматом.

Платина

В титриметрических методах определения платины используют реакции окисления — восстановления, реакции осаждения, а также реакции образования в растворе устойчивых комплексных соединений платины, в том числе соединений, извлекающихся в органическую фазу (табл. 53).

Методы, основанные на реакциях окисления — восстановления

В основе этой группы методов лежит реакция в системе $\text{PtCl}_6^{2-}/\text{PtCl}_4^{2-}$ ($E^\circ = 0,71$ в). Сравнительно невысокое значение окислительно-восстановительного потенциала обуславливает применение для титрования Pt(IV) довольно сильных восстановителей, таких, как хлориды меди(I) и титана(III) [217, 474, 495, 529], гидразин [1790], аскорбиновая кислота [380].

Сульфат железа (II) не восстанавливает $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, однако путем введения в раствор пирофосфата или фторида, связывающих ионы Fe(III) в устойчивый комплекс, удается понизить потенциал системы Fe(III)/Fe(II) и сделать возможным использование Fe(II) для восстановления $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ [571].

Из всех этих реагентов для прямого титрования пригоден лишь хлорид меди(I), быстро восстанавливающий $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ до $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Титрование проводят как в солянокислой, так и в сернокислой среде [474, 495]. Определению платины не мешают Rh, Ni, Cu, Se, Te. Иридий титруется вместе с платиной, однако можно найти определенные соотношения этих элементов, температуру и кислотность, при которых эти металлы восстанавливаются хлоридом меди(I) последовательно [217]. При небольших количествах палладий не мешает, но при его избытке скачок потенциала уменьшается и даже исчезает. В таких случаях рекомендуют осаждать большую часть

Титриметрические методы определения платины

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения к. т. т.	Определяемые количества, мг	Примечание	Литература
CuCl	HCl H ₂ SO ₄	Pt (IV)+Cu (I)→Pt (II)+Cu (I)	Потенциометрический	Десятки миллиграммов 3—30		[217, 528] [475, 495]
		Pt (IV)+Cu (I)→Pt (II)+Cu (II)				
FeSO ₄	Кислая	Pt (IV)+Fe (II)→Pt (II)+Fe (III)	Визуальный	15—56	В присутствии H ₃ PO ₄ и NaF	[571]
Аскорбиновая кислота	0,02N HCl	Pt (IV)+C ₆ H ₈ O ₆ →Pt (II)+C ₆ H ₆ O ₆ C ₆ H ₈ O ₆ +Fe (III)→C ₆ H ₆ O ₆ +Fe (II) (избыток)	Потенциометрический	0,1—1,0		[380]
KBrO ₃	H ₂ SO ₄	Pt (II)+Br (IV)→Pt (IV)+Br	То же	Миллиграммовые количества	Pt (II) получают восстановлением Pt (IV) гидроксил-аминном	[1790]
KMnO ₄	H ₂ SO ₄	Pt (II)+Mn (VII)→Pt (IV)+Mn (IV)	„ „	То же		[1790]
	H ₂ SO ₄	Pt (II)+Mn (VII)→Pt (IV)+Mn (IV)	„ „	Десятые доли грамма	Pt (II) получают восстановлением Pt (IV)	[207, 208, 210, 222]
Ce(SO ₄) ₂	H ₂ SO ₄	Pt (II)+Mn (VII)→Pt (IV)+Mn (IV)	Визуальный	То же	То же	[222]
	H ₂ SO ₄	Pt (II)+Ce (IV)→Pt (IV)+Ce (II)	Потенциометрический	„ „	„ „	[207, 208, 210, 222, 524]
KJ Na ₂ S ₂ O ₃	HCl	PtCl ₆ ²⁻ +J ⁻ →PtJ ₆ ³⁻	Визуальный	Миллиграммовые количества		[79, ч. 2, стр. 112]
		PtJ ₆ ²⁻ +S ₂ O ₃ ²⁻ →Pt (II)				
KCl, NH ₄ Cl	HCl	PtCl ₆ ²⁻ +2K ⁺ →K ₂ PtCl ₆ ;	Визуальный	0,09—1,8		[1885]
		K ₂ PtCl ₆ →Pt+Cl ⁻ ; Cl ⁻ +Ag ⁺ →AgCl				

Таблица 53 (окончание)

Реагент	Среда	Реакция	Способ определения К. Т. Т.	Определяемые количества, мг	Примечание	Литература
TlCl	HCl	$PtCl_6^{2-} + 2Tl^+ \rightarrow Tl_2PtCl_6$; $Tl(I) + J_2 \rightarrow Tl(III) + J^-$; (избыток) $J^- + S_2O_3^{2-} \rightarrow J_2 + S_4O_6^{4-}$	Визуальный	Миллиграммы ^e количества		[79, ч. 2, стр. 112]
¹³⁷ CsCl	HCl	$PtCl_6^{2-} + 2Cs^+ \rightarrow Cs_2PtCl_6$	Радиометрический	0,002—0,2 М	В фильтрате определяют ¹³⁷ Cs	[932]
KJ	HCl (pH~1)	$PtCl_6^{2-} + 6J^- \rightarrow [PtJ_6]^{2-} \rightarrow PtJ_4 + 2J$; $J^- + Hg^{2+} \rightarrow HgJ_2$	Потенциометрический	0,024—29		[1316a]
K ₄ Fe(CN) ₆	HCl	$PtCl_6^{2-} + Fe(CN)_6^{2-} \rightarrow$ $\rightarrow Pt(II) Pt(IV) Fe(CN)_6$ ₂ $Fe(CN)_6^{2-} + Ce(IV) \rightarrow Fe(CN)_6^{3-} + Ce(II)$ (избыток)	Визуальный	2,4—49		[1704]
1,10-фенантролин	HNO ₃ (pH1)	$PtCl_6^{2-} + SCN^- + R \rightarrow$ $\rightarrow [PtR_2(SCN)_2](SCN)_2$	Гетерометрический	3—4	В присутствии KSCN	[862]
Папаверин	HNO ₃ (pH1)	$PtCl_6^{2-} + R + SCN^- \rightarrow PtR(SCN)_4$;	То же	>0,5	То же	[862]
	HNO ₃ (pH1)	$PtCl_6^{2-} + R + J^- [PtR_4J_2]J_4$	„	<0,5	В присутствии KJ	[862]
ЭДТА	pH 5	$Pt(IV) + ЭДТА \rightarrow Pt ЭДТА$; $ЭДТА + Zn^{2+} \rightarrow Zn ЭДТА$ (избыток) * $PtCl_4^{2-} + 2H_2R \rightarrow PtR_2$	Визуальный	Миллиграммы ^e количества		[652]
3-Метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирон (H ₂ R)	1N H ₂ SO ₄	$PtCl_4^{2-} + 2H_2R \rightarrow PtR_2$	Потенциометрический	0,08—0,4	Pt(II) получают восстановлением Pt(IV) FeSO ₄	[439a]
Диэтилдитиокарбамат	HCl	$Pt(IV) + SnCl_2 + R \rightarrow PtR$	Визуальный—по обесцвечиванию водного слоя	0,01—1	Экстракционное титрование в присутствии SnCl ₂	[505, 1600]
Дитизон	HCl	$Pt(IV) + SnCl_2 + R \rightarrow PtR$	Визуальный—по изменению окраски органического слоя	0,001—0,020	То же	[200, 373, 1313, 1942]

палладия в виде PdJ_2 перед титрованием платины [474]. В присутствии золота определяется суммарное содержание этого металла и платины [495].

Потенциометрическое титрование платины (IV) раствором хлорида меди (I) [474, 495]. Раствор хлороплатината, содержащий 15—20 мг платины в 50 мл, подкисляют, добавляя H_2SO_4 в таком количестве, чтобы ее концентрация была в пределах 0,2—0,5 N, так как при более высокой кислотности платина (IV) полностью не восстанавливается и результаты определения оказываются заниженными. Если в растворе присутствует палладий, перед выпариванием с HCl добавляют NaCl во избежание образования нерастворимых продуктов гидролиза.

Титрование проводят при комнатной температуре, при непрерывном перемешивании и пропускании через раствор углекислого газа. Раствор хлористой меди (I) (0,02—0,05 N) приливают из бюретки, соединенной со склянкой, в которой CuCl хранится в токе углекислого газа.

Индикатором могут служить платиновый или золотой электроды. Лучше пользоваться последним. Электрод сравнения — насыщенный каломельный элемент.

При использовании аскорбиновой кислоты ее избыток титруют солью Мора. Мешают иридий, рутений и золото.

При применении сульфата железа (II) (в присутствии H_3PO_4 и NaF) избыток реагента оттитровывают ванадатом аммония. Определению не мешает 65% родия.

Реакции $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с KJ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, положенные в основу иодометрического метода определения платины, протекают сложнее, чем это предполагали раньше [79, ч. 2, стр. 112]. При взаимодействии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с J^- образуется $[\text{PtJ}_6]^{2-}$, а во времени происходит также и восстановление Pt(IV) с выделением иода. Проверка [207] показала, что реакция $[\text{PtJ}_6]^{2-}$ с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ сложна, и результаты титрования (с крахмалом, а также с прибавлением бензола) недостаточно точны. Тем не менее для малых количеств платины (< 2 мг) недавно предложена методика визуального титрования тиосульфатом натрия красных растворов, образующихся после 10-часовой реакции $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с KJ . Ошибка этого метода не превышает 1% [1885].

При окислительных титрованиях $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ применяют перманганат, сульфат церия (IV), бромат. Окислительному титрованию Pt(II) обычно предшествует восстановление Pt(IV) солями Cu(I) или гидразином, взятыми в избытке [207, 208, 210, 524, 1790]. В таких случаях кривые потенциометрического титрования содержат два скачка потенциала, первый из которых отвечает окислению избытка восстановителя. В методиках, использующих аскорбиновую кислоту [380] и FeSO_4 [571], оттитровывают окислителями — железом (III) или ванадием (V) — только избыток восстановителя, не затрагивая платину (II).

При использовании сульфата церия [208] возможно определение платины и железа при совместном присутствии: в одной аликвотной части определяют сумму этих металлов титрованием перманганатом, а в другой — железо (II), титруя его в присутствии H_3PO_4 сульфатом церия (IV).

Показана возможность определения суммы платины и иридия в присутствии железа. В этом случае Pt(IV) и Ir(IV) восстанавливают хлоридом меди(I) (избыток которой окисляется воздухом), а затем в одной аликвотной части определяют сумму иридия и платины титрованием KMnO_4 или $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, а в другой — железо, как сказано выше.

Методы, основанные на реакциях осаждения

Старые методики, использующие реакции осаждения трудно-растворимых хлороплатинатов калия, аммония и таллия [79, ч. 1, стр. 111], не получили распространения вследствие длительности их выполнения и недостаточной полноты осаждения платины, особенно при малых ее количествах.

Напротив, сравнительно недавно предложенное радиометрическое титрование, основанное на осаждении $\text{Cs}_2[\text{PtCl}_6]$ в серии растворов с возрастающей концентрацией $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ фиксированным количеством CsCl , меченного Cs^{137} , и определении активности в центрифугате (фильтрате), позволило весьма точно определить платину при концентрациях ее $2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ [932].

В методике [1316a] найдены условия количественного осаждения малорастворимого PtJ_4 при реакции между $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и KJ . Избыток KJ и J^- , выделяющийся при разложении PtJ_6^{2-} (см. табл. 53), титруют раствором соли ртути(II) с амальгмированным серебряным электродом. Резкий скачок потенциала при титровании как миллиграммовых, так и микрограммовых количеств платины обеспечивает достаточную точность определения. Поскольку палладий тоже осаждается в виде иодида, возможно суммарное определение обоих элементов. Определению не мешают металлы, не реагирующие с KJ . $\text{Fe}(\text{III})$ маскируют ЭДТА.

Титрованием избытка $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$, остающегося после реакции его с $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, в результате которой образуется плохо растворимое соединение с отношением $\text{Pt} : [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-} = 1 : 1$, определяют от 2,4 до 49 мг платины [1704]. Автор [1704] полагает, что в этом соединении платина находится в степенях окисления (II) и (IV).

Пользуясь гетерометрическим методом, проводят титрование кислых растворов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, содержащих KSCN или KJ , 1,10-фенантролином (Ф) [862] или папаверином (П) [862]. Конечную точку определяют по перегибам на кривых титрования, отвечающих образованию осадков $[\text{PtF}_2(\text{SCN})_2](\text{SCN})_2$, $\text{PtPt}_2(\text{SCN})_4$ и $[\text{PtPt}_4\text{J}_2]\text{J}_2$. При титровании 1,10-фенантролином определяют более 3 мг Pt, а при титровании папаверином — более 0,5 мг Pt.

Гетерометрическое титрование было применено при анализе сплавов золота, платины и палладия. Варьируя кислотность растворов, а также дополнительный лиганд (SCN^- , J^- или Cl^-), удалось определить в разных аликвотах $\Sigma \text{Pd} + \text{Pt}$, Pd , Au , $\Sigma \text{Au} + \text{Pt}$ и по разности вычислить содержание платины [862].

Предложен метод комплексонометрического титрования миллиграммовых количеств платины. Реакцию $[PtCl_6]^{2-}$ с **этилендиаминтетраацетатом** проводят при кипячении. Избыток ЭДТА оттитровывают ацетатом цинка с индикатором кислородным оранжевым. В присутствии палладия титруется сумма платины и палладия [652]. Родий мешает определению. На 1 моль $[PtCl_6]^{2-}$ расходуется 1 моль ЭДТА. Возможность восстановления Pt(IV) этилендиаминтетраацетатом не учитывается. Для прямого титрования платины предложен **3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиапирион**, образующий с Pt(II) и (IV) соединение с соотношением компонентов 1 : 2 [439a]. Реакция проходит во времени при 60° С. Конечные точки титрования определяют потенциометрически (с Pd-электродом). Титрованию не мешает 20-кратный избыток Ir, Rh, Au и 500-кратные количества Fe, Ni, Co, Zn, Cr, Al, щелочных и щелочноземельных металлов. В смесях платины(II) с палладием при молярном отношении от 1 : 10 до 10 : 1 возможно последовательное титрование обоих элементов в одном растворе. Метод был испытан на анализе сплавов Pd—Pt.

Экстракционное титрование платины. Для определения микрограммовых количеств платины применяют экстракционное титрование, основанное на образовании комплексов платины, извлекающихся в органическую фазу. В качестве титрантов используют **диэтилдитиокарбамат натрия** [505, 1600] или **дигизон** [200, 373, 1313, 1942], которые приливают к растворам комплексов платины с галогенидами олова(II). Титрование диэтилдитиокарбаматом применялось для определения платины в серебряном корольке [1600] и аффинированном серебре [505]. В присутствии палладия вместо $SnCl_2$ употребляют $SnBr_2$, осаждающий палладий. Золото не мешает, так как осаждается хлоридом или бромидом олова.

Титрование платины диэтилдитиокарбаматом натрия в присутствии золота [505]. Солянокислые растворы, содержащие платину и золото, помещают в пробирку с шлифованной пробкой. Если в растворе есть серебро, добавляют 6 мл концентрированной HCl, встряхивают смесь до растворения AgCl, затем смесь нагревают, прибавляют 1 мл $SnCl_2$ и доводят раствор до кипения. При этом золото выделяется в осадок, а платина реагирует с $SnCl_2$, окрашивая раствор в желто-оранжевый цвет.

Охлаждают раствор, прибавляют к нему 5 мл бензола и титруют раствором диэтилдитиокарбамата натрия из микробюретки. В начале титрования после добавления реактива образуется белый осадок, который при перемешивании становится зеленым. При встряхивании зеленое соединение переходит в бензольный слой, окрашивая его в желтый цвет. После прибавления каждой новой порции диэтилдитиокарбамата натрия пробирку закрывают и хорошо встряхивают. Титрование ведут до обесцвечивания водного слоя; это проверяют сравнением окраски (на белом фоне) с окраской контрольного опыта.

Титрование дигизоном было использовано при определении 1—20 мг платины в серебряном корольке [373, 1942], металлической сурьме [200], пергидроле и фториде аммония [1313]. Подбор соответствующих концентраций HCl и $SnCl_2$ позволяет определять платину в растворах, содержащих золото, ртуть и медь. При значитель-

ном избытке этих металлов рекомендуется предварительное извлечение их дитизоном (в отсутствие SnCl_2) [200]. Методика титрования аналогична описанной для определения палладия (см. стр. 239).

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В современной аналитической химии платиновых металлов спектрофотометрические методы являются самыми распространенными вследствие чувствительности, быстроты выполнения и широкого интервала концентраций, охватываемых ими. Фотометрируемые соединения представляют собой устойчивые комплексы металлов с органическими, а реже с неорганическими лигандами.

Применяемые в качестве реагентов органические соединения чаще всего содержат функциональные группы с донорными атомами азота и серы. Особенно устойчивы внутрикомплексные соединения, образуемые металлами с реагентами, содержащими два донорных атома — азот и серу, а также азот и кислород. Значительно реже фотометрируемым соединением является окисленная форма органического реагента, образующаяся в результате окислительно-восстановительной реакции реагента с металлом. Такие реакции используют в спектрофотометрических методах определения элементов, для которых характерны несколько степеней окисления (Ir, Ru).

Число неорганических реагентов, применяемых в спектрофотометрии, невелико, и они не отличаются избирательностью. Тем не менее они наиболее употребительны, так как обычно легко доступны. Охотно применяют методики, в которых измеряется так называемая «собственная окраска» соединений, образующихся в ходе анализа, например окраска комплексных галогенидов, четырехокисей.

Наибольшую практическую ценность представляют методы определения одного металла в присутствии других, а также одновременное определение нескольких металлов в одном растворе. Особенно интересны методы определения Rh и Ir, Ru и Os, Pd и Pt в присутствии друг друга. Однако ввиду близости свойств платиновых металлов нахождение избирательных реагентов трудно. Наибольшее число избирательных реагентов предложено для палладия, поскольку его исходные соединения более реакционноспособны, чем соединения других металлов, и взаимодействуют с реагентами при комнатной температуре. При разработке методик для растворов, содержащих несколько элементов, пользуются приемами маскирования, а также стремятся найти разницу в значениях pH образования комплексов или различие в спектрах поглощения. В последнем случае часто удается одновременное определение двух элементов (метод смешанной окраски).

Избирательность реагентов существенно повышается при экстракции окрашенных соединений органическими растворителями. При экстракции уменьшаются минимальные определяемые количества элементов, так как они концентрируются в возможно малом объеме

ме. Новые методики, опубликованные в последние годы,— главным образом экстракционно-фотометрические.

Число спектрофотометрических методов неодинаково для всех платиновых металлов. Больше всего их предложено для палладия, хотя потребность в них наименьшая, поскольку содержание палладия в большинстве объектов достаточно велико и доступно определению и другими методами. В последние годы резко возросло количество спектрофотометрических методик для рутения и осмия. Для иридия и платины их по-прежнему немного.

Несмотря на значительное число предложенных спектрофотометрических методов, практически используются очень немногие. Нередко оптимистические сообщения авторов об аналитических качествах предлагаемых ими реагентов не подтверждаются в последующих работах. Объективная оценка методик и использование их на практике часто затрудняются отсутствием физико-химических характеристик реагентов (λ_{max} , ϵ), а также отсутствием достаточных сведений об исходных растворах платиновых металлов и способах их приготовления. Мало известно и о механизме взаимодействия металла с реагентами, о составе образующихся комплексов. Металлы, влияние которых на определяемый элемент изучается, не всегда выбираются правильно и отвечают реальным сочетаниям. Необходимо дальнейшие исследования в этой области и накопление данных о применении предложенных методик в анализе конкретных объектов.

Рутений

В связи с увеличением числа объектов с малым содержанием рутения количество методов его спектрофотометрического определения все возрастает. Методики, опубликованные до 1967 г., критически рассмотрены в обзоре [114].

При определении рутения спектрофотометрическим методом используют собственные окраски кислородных соединений рутения(IV) и (VIII), комплексных хлоридов и бромидов рутения(IV), комплексных роданидов. Известен нефелометрический метод, в котором измеряют светопоглощение коллоидных растворов сульфида рутения(IV). До 1 мкг/мл Ru можно определять косвенным методом — по окраске иода, выделяющегося при восстановлении Ru(IV) иодидом калия. Однако чаще всего используют окрашенные растворы соединений рутения(IV), (III), (II) с целым рядом органических лигандов, относящихся к различным классам, преимущественно содержащим серу и азот, а именно: с тиомочевинной и ее производными, с производными нитрозоанилина и фенантролина, с нафталами, сульфо- и аминокислотами, кетонами, гетероциклическими азосоединениями, красителями гидроксотрифенилметанового ряда и др. (табл. 54).

Все эти методы не применимы к азотнокислым растворам, содержащим нитрозокомплексы рутения. Такие комплексы перед опре-

делением необходимо разрушить выпариванием с серной кислотой и отогнать RuO_4 .

Для определения сравнительно больших (миллиграммовых) количеств рутения используют окраски рутената [729, 1433] и перрутената [292, 968, 1367, 1795], образующихся при реакции RuO_4 с растворами щелочи различной концентрации. Для определения довольно больших количеств рутения (2—36 мкг/мл) можно применить в качестве реагента также щавелевую кислоту [1469], служащую одновременно и поглотителем четырехоксида рутения. Самый чувствительный реагент, позволяющий определять 0,001—0,01 мкг/мл рутения, — смесь сульфаниловой кислоты с диметиланилином [548]. Весьма чувствителен метод, использующий 1,10-фенантролин [778]. К сожалению, этот реагент не избирателен. Напротив, с 5-гидроксохинолин-8-карбоксилевой кислотой можно определять вплоть до 0,02 мкг/мл рутения в присутствии небольших количеств некоторых платиновых металлов [884].

Большинство реагентов предложено для определения от 0,2—0,3 до 3—10 мкг/мл рутения.

Особенно интересны реагенты, позволяющие определять рутений в присутствии осмия, поскольку эти два элемента часто совместно отделяют от остальных платиновых металлов. К таким реагентам относится дифенилтиомочевина, с помощью которой определяют рутений при 3-кратном избытке осмия [1336]. В сочетании с экстракцией этот реагент, а также 2,4- (или 1,4)-дифенилтиосемикарбазид [1127, 1201] допускают присутствие в растворе еще большего избытка осмия. Пригодны в присутствии осмия также сульфосалициловая кислота [1369], пиридиновые и тиазольные азосоединения (ПАР и ТАР) [88]. Большое различие в скорости образования комплексов рутения и осмия с тиомочевинной в растворе бромистоводородной кислоты использовано для определения рутения в этих условиях в присутствии осмия [837]. В методе, основанном на образовании пероксокомплексоната рутения(III), осмий не мешает определению, так как улетучивается в условиях проведения реакции [257].

Вследствие значительной разницы спектров поглощения комплексов рутения и осмия с роданидом [622], селеномочевинной [436] и ПАР [88] оказалось возможным одновременное определение обоих элементов (метод смешанной окраски).

Из реагентов, позволяющих определять рутений в присутствии значительных количеств остальных платиновых металлов (кроме осмия, урана и других), следует отметить нитрозо-R-соль [1478, 1509], 2-амино-8-нафтол-6-сульфоновую кислоту [1369], антралиловую кислоту [1418]. Оксимидобензотетроновая кислота рекомендована для совместного определения микроколичеств рутения и осмия [1422].

Ни один из предложенных методов не обладает полной селективностью. Однако этот недостаток легко преодолим, поскольку рутений отделяется от остальных платиновых металлов и многих благородных металлов дистилляцией. Если определению предшествует

Спектрофотометрические методы определения рутения

Фотометрируемое соединение или реагент	Степень окисления рутения в исходном растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, рН	температура, °С	время развития окраски	интервал концентраций, $\mu\text{г}/\text{мл}$	λ , н.м	ϵ или чувствительность ($\mu\text{г}/\text{мл}$)	молярное отношение Ru : R	мешают	не мешают	
RuO_4^{2-}	VI	>1M NaOH	80—90	15 мин.	10—40 $\mu\text{г}$	385 465	1820 1820	—	Pt-металлы	—	[729, 1433]
RuO_4^-	VI	1M NaOH	Без нагревания	30 мин.	0,1—12 $\mu\text{г}$ 200—400 $\mu\text{г}$ 0,9—1000	380—385	2275	—	Pt-металлы, Cl_2 , HNO_3	—	[292, 1367, 1765]
HCl	IV	HCl	100	3—5 мин.	Миллиграммы	—	—	—	Pt-металлы	Os	[273]
HBr	IV	HCl, HBr	90	2—3 мин.	0,2—16	535	2550	—	Pt, большие количества Rh, Pd, Ir, Au	Os	[543]
NaSCN	VIII	CCl_4	Без нагревания	30 мин.	20—100 $\mu\text{г}$	590	4000	1:1	—	Os, U (в небольших количествах)	[813]
	IV, VIII	HCl, HClO_4	90	5—10 мин.	0,25—2,5	590	3600 (0,13)	1:1; 1:2; 1:3	Pt, Pd, Rh	Os, U, Fe, Nb, Ta	[622, 672, 1109]
H_2S	IV	HCl	80	—	0,32—3,2	372	—	1:2	—	—	[1537]
KJ	IV	pH2—4 (H_2SO_4)	Без нагревания	Мгновенно	1—7,5	—	—	1:1	Cl_2 , Os, Ir, Rh, Pd, Pt	—	[1060]
Тиомочевина	IV, III	6M HCl + $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	85	10 мин.	2—15	620	—	1:1; 1:3	Os, Pd, Co, Cr (избыток)	Rh, Ir, Fe, Cu, Ni, Pt (соизмеримые количества)	[438, 495, 764]
Тиомочевина	IV	6M HBr	Без нагревания	15 мин.	0,2—1,2	446	763	—	—	Os	[837]
						620	2470				

Таблица 54 (продолжение)

Фотометрируемое соединение или реагент	Степень окисления рутения в исходном растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, pH	температура, °C	время развития окраски	интервал концентраций, мкг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность (мкг/мл)	молярное отношение Ru:R	мешают	не мешают	
Дифенилтиомочевина	IV	HCl + C ₂ H ₅ OH	85	5 мин.	6—18	630	—	—	—	Os (1:3), Pt, Pd, Rh, Ir (1:3)	[1336]
		6N HCl, CHCl ₃	100	30 мин.	1,5—7,5	650	—	—	Pt, Fe (большие количества)	Os (1:20), Rh, Ir, Pd (малые количества)	[1127]
1,4-(2,4-Дифенилтио-семикарбазид)	IV	5,5—6,5N HCl, CHCl ₃	100	10—15 мин.	0,5—15 мкг	565	$\epsilon = 10\,000$ (0,01 мкг/см ²)	—	Окислители	Os (1:10), Pt, Pd, Rh, Ir (малые количества)	[1127, 1201]
Дитиооксамид (рубенаоводородная кислота)	III, IV	HCl + C ₂ H ₅ OH	85	30 мин.	0,4—2,5	650	8500 (0,23)	—	Os	Pt, Pd, Rh, Ir (незнач. количества), U (1:100)	[659, 764, 1937]
N,N'-бис-(3-Диметиламинопропил)дитиооксамид	IV, III	7,5N HCl	80—100	15 мин.	0,27—9,52	630	0,02 мкг/см ²	—	Ir, Rh, Pt	—	[1265]
Дитиофальмид Селеномочевина	IV	CHCl ₃	90—95	15 мин.	0,08—0,8	660	—	—	—	—	[660]
	IV, III	6N HCl	Без нагревания	30 мин.	2—60	760	—	—	Pd	Os, Pt, Rh, Ir	[437]
p-Нитрозодиметиланилин	IV, III	pH 4 (HCl)	70	50 мин.	0,3—3	610	—	—	Pt-металлы	—	[986]
1,10-Феантролин	IV, III	6	Водяная баня	2 часа	0,1—1,5	448	—	—	То же	—	[778]
4,7-Дифенил-1,10-феантролин	IV, III	pH 4—5 (гексан)	—	—	—	—	—	—	—	—	[1862]
2-Нитрозо-1-нафтол	III	Концентрированная HCl	85	20 мин.	1—10	600	6500	Не определяли	Pt-металлы	U, Fe, Co, Ni	[1425]

Таблица 54 (продолжение)

Фотометрируемое соединение или реагент	Степень окисления рутения в исходном растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, pH	температура, °C	время развития окраски	интервал концентраций, мкг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность (мкг/см ²)	молярное отношение Ru:R	мешают	не мешают	
1-Нитрозо-2-нафтол	VIII	CCl ₄ +аскорбиновая кислота	Без нагревания	Оставляют на ночь	0,16—2,2	645	18 300	—	То же	—	[1316]
Нитрозо-R-соль	III	4,5	90	1 час	0,2—8,2	586	22 200 (0,004 мкг/см ²)	1:2	Большие количества Os, Pt	Pd, Co, U, Cu	[1478, 1509]
Сульфосалициловая кислота	VIII	H ₂ O+ C ₂ H ₅ OH	Без нагревания	—	1,5—9,0	540	—	—	—	Os, Pt, U	[1368]
1-Нафтиламин-3,6,7-трисульфоновая кислота	VI	2,5—3	То же	Мгновенно	0,5—14	530	0,1	1:2	Pt-металлы	—	[1787]
2-Амино-8-нафтол-6-сульфоновая кислота	VII	pH 0,85 (H ₂ SO ₄)	Без нагревания	7 мин.	0,8—27,0	585	—	—	Os, Pd	U, Pt	[1607]
Антрахиновая кислота	III	5—6	24	2 часа	4—16	620	4271 (0,024 мкг/см ²)	1:2	Rh, Co, Ni, Fe, Hg, Cu, W, Zn	Pd, Th, Sr, Zr, U, Cd, Mn (небольшой избыток)	[1418]
Оксимидобензотетраоновая кислота	III	pH 3,5 (H ₂ O+ C ₂ H ₅ OH)	90	45 мин.	—	520	—	1:3	Os	Rh	[1422]
5-Гидроксохинолин-8-карбоксиловая кислота	III	HBr, pH 1,4 (H ₂ SO ₄)	100	5 мин.	0,02—0,5	540	0,02	—	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ ·HCl	Os, Ir, Pt, Fe (небольшие количества)	[884]
Щавелевая кислота	III	H ₂ C ₂ O ₄	—	2—36 мин.	374 475	—	—	—	—	—	[1469]
Ацетилацетон	III	pH 7 (CHCl ₃)	100 или 85	45 мин.	0,4—20	505	2,5 мкг/см ²	1:3	—	Fe, Al, V, Ti	[881]
Теномтрифторацетон	III	pH 4 (C ₂ H ₅)	Без нагревания	—	6—42	450	740	—	Fe, Cu	Pd, Rh, Ir, Pt, Pb, Co, U	[1638]

Таблица 54 (окончание)

Фотометрируемое соединение или реагент	Степень окисления рутения в исходном растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, pH	температура, °С	время развития окраски	интервал концентрации, мкг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность (мкг/мл)	молярное отношение Ru:R	мешают	не мешают	
2,4,6-Три (2-пиридил-сим-трнази)	III	pH 2,6 ($H_2O + C_2H_5OH$)	87	1 час	1—4	510	—	1:2	Os, Pt, Pd, Rh, Ir	—	[1065]
ЭДТА + H_2O_2	III, IV	3—5	Без нагревания	Мгновенно	6—30 25—250	390 630	7700 200	1:1:0,5 1:1:0,5	—	Pt, Pd, Rh, Ir	[257]
Сульфаниловая кислота + диметиламин	VIII	1,05—1,65	90	2 часа	0,001—0,01	510	—	—	Os, Cl ₂ , окислитель	—	[548]
4-(2-Тиазолилао)-резорцин (ТАР)	VIII, IV	Диметил-формамид, pH 5—7 (HCl или HClO ₄)	—	50 мин.	0,35—4,5	560—570	15 600	1:1	—	Os	[284]
4-2-Пиридилрезорцин (ПАР)	IV	Диоксан, pH 5—7 (HCl или HClO ₄)	—	90 мин. 30 мин.	0,3—4,5	560	16 000	1:2	—	Os	[88]
Хромазуrol S	III	3,5—4,5	90	45 мин.	0,45—7	540	0,02 мкг/см ²	1:2	Pt, Os, Ir, Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	Cu, Ni, Co, Rh, Pt(II), Pd	[1700]
Ксиленоловый оранжевый	III	4	100	70 мин.	0,32—7,3	540	12 000	1:2	—	—	[1758]
8-Оксихинолин	VI	4—6,5	85	30 мин.	2—80 мкг	430	—	3:2	Co, Cr, Mo, Pd, Rh	U, Fe	[1208]

дистилляция (особенно в тех случаях, когда реагент входит в состав поглотительных смесей), при выборе окислителя нужно помнить о возможности взаимодействия его или продуктов его разложения с реагентом. Обычно следует избегать таких летучих окислителей, как хлор, бром и т. п.

Увеличения селективности определения рутения достигают также экстракцией его галогенидов или кислородных соединений перед проведением колориметрической реакции с реагентом или экстракцией окрашенных соединений рутения с реагентом. Примером может служить соединение рутения(III) с теноилфторацетоном, экстрагируемое органическим растворителем из смесей с родием, палладием, иридием и платиной [1638], а также соединение рутения с 8-гидроксихинолинтетрафениларсонием [1272], применяемое при последовательной экстракции и определении Ru, Pd и Rh из их смесей (см. гл. V). Используя разные условия образования ацетилацетонатов рутения(III) и некоторых благородных металлов (Fe, Al, V, Ti), их отделяют от рутения экстракцией, после чего экстрагируют ацетилацетонат рутения [881]. Экстракция комплексов рутения с дифенилтиомочевинной, дифенилтиосемикарбазидом и роданидом повышает селективность и уменьшает определяемый минимум рутения. В табл. 54 охарактеризованы все спектрофотометрические методы определения рутения. Ниже рассмотрены более подробно некоторые из них.

Определение рутения по окраске его комплексов с неорганическими лигандами

Весьма распространены методы определения рутения по оранжево-красной окраске рутената [729, 1433] и по зеленой окраске перрутената [292, 968, 1367, 1795], образующихся при поглощении RuO_4 растворами щелочи разной концентрации (см. гл. II). Методика определения в виде перрутената превосходит по чувствительности методику, использующую рутенат.

В виде рутената рутений можно определять после экстракции его из кислых растворов четыреххлористым углеродом и последующей экстракцией водным раствором щелочи [729]. Методы определения в виде $[RuO_4]^-$ и $[RuO_4]^{2-}$ удобны, так как способы получения фотометрируемых соединений одновременно являются способами отделения рутения от других элементов. Они нашли применение в анализе производственных материалов, например урановых руд с содержанием до 5% рутения [1367, 1795], продуктов деления [292], сплавов с молибденом и вольфрамом [968]. Осмий мешает определению и должен быть предварительно отогнан.

Определение рутения в виде перрутената [1367, 1795]. 0,1—12 мг рутения окисляют до RuO_4 , затем отгоняют одним из описанных методов (см. гл. V) и поглощают 2 M раствором КОН. Полученный дистиллят разбавляют водой до 100 мл и после разбавления измеряют оптическую плотность при длине волны 380 нм. Для поглощения следует применять чистейший КОН, так как даже небольшие количества примесей могут вызвать вос-

становление рутения (VII) и (VI) до нерастворимой окиси рутения(IV). Определению мешают пары хлора и HNO_3 .

Согласно методике [1367], четырехокись рутения поглощают охлаждаемым льдом раствором 1 N NaOH, к которому добавлен 1 мл 5%-ного раствора гниохлорита натрия. Гниохлорит служит для окисления рутения(IV) до рутения(VII). Дистиллят нагревают до комнатной температуры, добавляют 1 N NaOH до нужного объема и измеряют оптическую плотность раствора в кювете длиной в 1 см при 385 нм по отношению к раствору реагента.

Одним из наиболее часто применяемых вследствие доступности реагента и простоты проведения реакции является метод, использующий комплексы рутения с роданидом натрия. В разных вариантах этого метода реакцию с NaSCN проводят после дистилляции четырехокиси в соляную кислоту [672] либо после экстракции RuO_4 четыреххлористым углеродом [813]. Можно также сразу поглощать RuO_4 раствором роданида [622].

Определению в виде роданида не мешает осмий, поскольку максимумы поглощения роданидов осмия ($\lambda = 470$ нм) и рутения ($\lambda = 590$ нм) значительно отстоят друг от друга. Роданид рутения экстрагируется из кислых растворов гексоном [1109] и другими растворителями, например аминами и кислородсодержащими соединениями (см. гл. II). Экстракция приводит к увеличению чувствительности метода.

Определение рутения при помощи роданида натрия. В варианте I [813] применяют после экстракции RuO_4 четыреххлористым углеродом. Методика заключается в окислении рутения окисью серебра до четырехокиси рутения, экстракции последней четыреххлористым углеродом и последующем извлечении рутения в водную фазу в виде синего роданидного комплекса. Возможно определение (20—100 мг) рутения в присутствии примесей многих металлов, а также в присутствии азотной кислоты. Метод был применен при анализе сплавов рутения с железом.

Азотнокислый раствор рутения (1N по HNO_3) помещают в делительную воронку, содержащую 5 мл высаливателя — 1 M NaNO_2 в 0,2 M HNO_3 . Прибавляют ~ 30 мг окиси серебра и 10 мл CCl_4 , встряхивают смесь в течение 2 мин. При этом весь рутений окисляется до четырехокиси, которая переходит в органическую фазу.

Сразу после разделения фаз органический слой переносят в другую делительную воронку, содержащую 10 мл 1 M раствора NaSCN. Экстракцию четыреххлористым углеродом (5 мл) повторяют, экстракты объединяют. Объединенный экстракт встряхивают с раствором NaSCN в течение 1 мин., а затем отделяют водный слой. Синяя окраска комплексного роданида рутения развивается в течение 30 мин. и устойчива в течение суток. Оптическую плотность измеряют при 590 нм.

Вариант II пригоден для определения 0,25—2,5 мкг/мл рутения в присутствии осмия, урана, железа, ниобия, тантала [622, 672]. Был использован при определении рутения и осмия в рудах и продуктах обогащения.

Четырехокись рутения (вместе с четыреххлоридом осмия) отгоняют с помощью HClO_4 (см. гл. V) и поглощают в приемники, содержащие по 5 мл 4 M раствора NaSCN. Содержимое приемников объединяют, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 5 мл 0,01 N HCl и нагревают на кипящей водяной бане 10 мин. Затем охлаждают до комнатной температуры, доводят объем раствора до 50 мл и измеряют оптическую плотность при 590 нм. Если требуется одновременное определение осмия, измеряют также оптическую плотность при 470 нм, в которую вносят поправку по формуле $D_{Os} = D_{470} - D_{590}$. Концентрацию рутения и осмия определяют по калибровочным графикам, построенным отдельно для рутения ($\lambda = 590$ нм) и для осмия ($\lambda = 470$ нм).

Определение рутения при помощи органических соединений

Из органических соединений наибольшее распространение получили **тиомочевина и ее производные**. Устойчивая синяя окраска комплекса рутения с тиомочевинной (см. стр. 141) используется при определении 1—13 *мкг/мл* рутения. Определению рутения не мешают соизмеримые количества родия, иридия, платины, меди, никеля и железа. Мешают осмий и палладий. При содержании рутения 7 *мкг/мл* можно допустить присутствие всего 0,7 *мкг/мл* палладия и 0,2 *мкг/мл* осмия. Кобальт и хром мешают. В растворе могут находиться анионы: бромиды, гипохлориты, нитраты, сульфаты, перхлораты. Относительная ошибка определения составляет 2,7%.

Определение рутения при помощи тиомочевинной [764]. Раствор комплексных хлоридов рутения (2—15 *мкг/мл* Ru) прибавляют к 40 мл смеси (1:1) концентрированной HCl и этанола. Затем прибавляют 5 мл 10%-ного раствора тиомочевинной, смесь нагревают в течение 10 мин. на водяной бане при 85° С. Раствор охлаждают и доводят объем до 100 мл смесью (1:1) 6 M HCl и этанола.

Этанол должен содержать те же количества реагента. Измерения оптической плотности проводят при длине волны 620 *нм* в кювете длиной 1 см. Более резкая полоса поглощения при 305 *нм* менее удобна из-за мешающего влияния примесей. Окраска устойчива в течение 48 час.

Применение тиомочевинной в растворах HBr позволяет определять рутений в присутствии осмия, поскольку последний в этих условиях реагирует с тиомочевинной значительно медленнее, чем рутений [837].

Одновременное определение рутения и осмия при помощи тиомочевинной [837]. В 6,7 M растворе HBr рутений быстро образует синий комплекс с тиомочевинной ($\lambda = 620$ *нм*, $\epsilon_{620} = 2,47 \cdot 10^3$), в то время как осмий остается в виде комплексного гексабромида ($\lambda = 446$ *нм*, $\epsilon_{446} = 6,81 \cdot 10^3$). Молярные коэффициенты светопоглощения рутения при 446 *нм* и осмия при 620 *нм* очень невелики и составляют соответственно 763 и 328:

К раствору комплексных бромидов рутения и осмия, содержащему 5—30 *мкг/мл* этих элементов, прибавляют 10 мл 48%-ной HBr, а затем 2 мл 10%-ного раствора тиомочевинной. Разбавляют 6 M HBr до 25 мл и через 15 мин. измеряют светопоглощение при 620 и 446 *нм* в кювете длиной 1 см по отношению к раствору 6 M HBr.

Содержание рутения и осмия вычисляют по уравнениям:

$$D_{620} = 328[\text{Os}] + 2,47 \cdot 10^3[\text{Ru}];$$

$$D_{446} = 6,81 \cdot 10^3[\text{Os}] + 763[\text{Ru}].$$

Примечание. Комплексные хлориды рутения и осмия переводят в комплексные бромиды двукратным выпариванием досуха солянокислого раствора с равным объемом HBr.

Замещение атомов водорода в тиомочевине на алкильные радикалы не изменяет чувствительности реагента [437, 542, 764, 1505]. Напротив, введение арильных радикалов уменьшает открываемый минимум рутения. Так, с *дифенилтиомочевинной* открывают до 0,015 *мкг/мл* Ru [542, 1946]. При сравнительном исследовании нескольких производных тиомочевинной (*o*- и *n*-толилтиомочевинной, фенилтиосемикарбазида, тиобарбитуровой кислоты, дифенилтиомочевинной

[1336]) дифенилтиомочевина была найдена наилучшим реагентом вследствие устойчивости окраски, наибольшей чувствительности определения и наименьшего влияния примесей. На результатах определения рутения почти не сказывается присутствие 1—3-кратных количеств осмия. Ошибка определения рутения в присутствии 1—3-кратных количеств других платиновых металлов не превышает 3%.

Определение рутения при помощи дифенилтиомочевины [1336]. 10 мл раствора, содержащего 60—180 мкг рутения, помещают в колбу емкостью 25 мл к находящимся в ней 30 мл смеси (1:1) концентрированной HCl и этанола. Прибавляют 5 мл 2%-ного раствора реагента. Помещают колбу в водяную баню (85°С) на 5 мин. Затем охлаждают раствор, доводят его до метки смесью HCl и этанола и измеряют светопоглощение при 630 нм.

При экстракции комплекса рутения с дифенилтиомочевинной, а также комплекса рутения с 2,4- или 1,4-дифенилтиосемикарбазидом [1127, 1201] допустимое количество осмия возрастает до 10—20-кратного. Другие платиновые металлы тоже образуют с этими реагентами экстрагируемые комплексы, однако вследствие значительной разницы в спектрах малые количества их (кроме платины) определению рутения не мешают. Иридий с реагентами не взаимодействует.

Экстракционно-фотометрический метод с 2,4- или 1,4-дифенилтиосемикарбазидом более чувствителен, чем аналогичный метод, использующий дифенилтиомочевину.

Методика [1201] была применена для определения рутения в дистилляте после отгонки RuO_4 , содержащем 6 N HCl и $SnCl_2$.

Определение рутения при помощи 1,4- или 2,4-дифенилтиосемикарбазида [1127, 1201]. К раствору рутения в 6 N HCl прибавляют 3 мл насыщенного раствора реагента в метаноле, перемешивают и нагревают 12 мин. на водяной бане при 100°С. Охлаждают, переносят в делительную воронку. Добавляют 20 мл 6 M HCl, которой обмывали колбу. Общий объем не должен превышать 100 мл. Приливают 5 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. Отделяют слой хлороформа. Если он мутный, быстро пропускают его через фильтр. Измеряют светопоглощение в кювете длиной 1 см при 560 нм по отношению к хлороформу.

Сульфаты, сульфиды, перхлораты и соли щелочных металлов не мешают. Мешают азотная кислота, хлор и другие окислители, окисляющие реагент.

Увеличение числа $S = C \begin{array}{l} \diagdown \\ \diagup \end{array}$ - групп в молекуле тиомочевины приводит к углублению окраски комплекса рутения с реагентом и небольшому увеличению чувствительности определения. Производные тиомочевины такого типа — дитиооксамид (рубеноводородная кислота) [659, 764, 1265, 1937] и родственные ей соединения [1265, 1937] в отличие от тиомочевины, тиосемикарбазида и дитиофтальмида [660] нельзя применять в присутствии осмия. Однако они применимы (в отличие от последних реагентов) в присутствии небольших количеств неблагородных металлов, в частности очень большого избытка урана [659].

Определение рутения при помощи дитнооксида (рубееановодородной кислоты) [659, 764, 1937]. К раствору рутения прибавляют 1 мл концентрированной HCl и 2 мл 0,1%-ного этанольного раствора рубееановодородной кислоты. Смесь нагревают 30 мин. в кипящей водяной бане, охлаждают, разбавляют этанолом до 25 мл и измеряют поглощение при 650 нм. Раствор сравнения содержит 2 мл 0,1%-ного раствора реагента в 25 мл этанола. Окрашенное соединение при стоянии разлагается. Чувствительность определения 0,23 мкг/мл.

Если содержание урана превышает содержание рутения более чем в 100 раз, рубееанат рутения экстрагируют изоамиловым спиртом: к раствору 10—50 мкг рутения прибавляют 1 мл концентрированной HCl, 1—2 мл 0,1%-ного этанольного раствора реагента и нагревают 5 мин. в кипящей водяной бане. После охлаждения экстрагируют тремя порциями изоамилового спирта (по 5 мл каждая) в течение 2 мин. Экстракты собирают в колбу емкостью 25 мл и доводят до метки изоамиловым спиртом. Измеряют оптическую плотность при $\lambda = 650$ нм по отношению к раствору изоамилового спирта.

Реагенты, относящиеся к классу **нафтолов**, нашли применение при анализе некоторых промышленных материалов. *2-Нитрозо-1-нафтол* [1425] в отличие от большинства всех известных реагентов применим в концентрированных растворах HCl. Этот реагент позволяет определять рутений в присутствии значительно превосходящих количеств урана и небольших количеств Fe, Ni, Cr. С помощью 1-нитрозо-2-нафтола анализировали цинко-магниевый сплав с содержанием 0,005—0,1% рутения [1316]. Метод значительно более чувствителен, чем описанный в [1425].

Примерно такой же чувствительностью обладает метод с использованием нитрозо-R-соли [1509], применяемый в присутствии значительных количеств урана, палладия, меди и кобальта.

Сульфокислоты бензольного и нафталинового рядов (сульфосалициловая [1369], *o*-аминофенол-*n*-сульфоновая [1414], 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфоновая [1414], 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфоновая [1787], 2-амино-8-нафтол-6-сульфоновая [1607]) пригодны для определения рутения при содержании его от десятых долей до 10—20 мкг/мл. При использовании 2-амино-8-нафтол-6-сульфоновой кислоты не мешает 30-кратный избыток урана и 22-кратный избыток платины. С сульфосалициловой кислотой можно определять 1,5—90 мкг/мл рутения при 20-кратном избытке осмия, 10-кратном избытке урана и 15-кратном избытке платины.

Органические кислоты — салициловая и *n*-аминосалициловая [1369] менее избирательны. С антракиловой кислотой можно определять большие содержания рутения (4—16 мкг/мл) в присутствии примерно равных количеств палладия, но в отсутствие других платиновых и неблагородных металлов [1418].

Оксимидобензотетраоновая кислота рекомендована для определения микроколичеств рутения(III) и родия(III) при их совместном присутствии вследствие различия рН образования комплексов с реагентом и различного положения полос поглощения в их спектрах [1422] (см. стр. 250, 275).

Щавелевую кислоту применяют в качестве поглотителя и одновременно реагента для определения довольно больших количеств рутения (2—36 мкг/мл) [1469].

5-Гидроксихинолин-8-карбоксилловая кислота [884] в растворах бромистоводородной кислоты образует с рутением синий комплекс, пригодный для определения очень малых количеств рутения (вплоть до 0,02 мкг/мл) в присутствии небольших количеств платины, осмия и железа(III). Метод удобно сочетать с дистилляцией RuO_4 в раствор НВг. В присутствии соляной кислоты окраска заметно ослабевает, а в присутствии нитритов и нитратов не возникает. Реагент можно синтезировать по прописи [884].

Методы, использующие производные нитрозоанилина, в частности *n*-нитрозодиметиланилин [986], относятся к наиболее чувствительным. Еще более чувствительны методы с применением 1,10-фенантролина [778] и 4,7-дифенил-1,10-фенантролина [1862]. Однако все они не избирательны и требуют предварительного отделения рутения от всех платиновых металлов. Метод с использованием *n*-нитрозодиметиланилина нашел практическое применение в анализе.

Определение рутения при помощи *n*-нитрозодиметиланилина [986]. Солянокислый раствор рутения, содержащий 6—69 мкг металла, осторожно нейтрализуют и доводят объем до 5 мл. Прибавляют 1 мл концентрированного раствора ацетатной буферной смеси с рН 4,1 и 2 мл раствора реагента (150 г реагента растворяют в 100 мл воды при нагревании на водяной бане).

Полученный раствор нагревают в течение 50 мин. на водяной бане при $70 \pm 4^\circ \text{C}$. Затем охлаждают раствор, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки водой. Величина рН этого раствора должна быть 4,1. (В более кислых растворах окраска развивается не полностью, а в более щелочных может выпасть гидроокись.) Оптическую плотность измеряют при 610 нм по отношению к раствору, содержащему реагент и буферную смесь. Окраска устойчива в течение 24 час. Эталон может сохраняться несколько часов. Закон Бера соблюдается в интервале от 0,17 до 2,58 мкг/мл.

Кетоны — ацетилацетон [881], теноилтрифторацетон [1638] образуют с рутением(III) комплексы, экстрагируемые органическими растворителями (см. выше, стр. 252).

Пиридиновые и тиазольные гетероциклические азосоединения — 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) и 4-(2-диазолилазо)-резорцин (ТАР) [88] рекомендованы для одновременного определения рутения и осмия вследствие значительной разницы спектров поглощения этих элементов. 4-(2-Пиридилазо)-резорцин образует с рутением(IV), находящимся в растворе в виде хлорида или перхлората, соединение, растворимое в диоксане и характеризующееся широким плато $\lambda = 560 \text{ нм}$. Максимум светопоглощения аналогичного соединения осмия лежит при 510 нм (см. табл. 55). Возможно одновременное определение этих элементов при отношении $\text{Ru} : \text{Os}$ от 5 : 1 до 1 : 2 (при абсолютных количествах рутения 7,9—6,3 мкг и осмия 7,4—104 мкг).

Совместное определение рутения и осмия при помощи 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) [88]. В колориметрические пробирки емкостью 20 мл наливают 2 мл 1 М раствора CH_3COONa , 1,5 мл 1 М HClO_4 и 2,5 мл 0,075%-ного водного раствора ПАР. Затем добавляют раствор, содержащий рутений и осмий, разбавляют водой до 10 мл и нагревают в кипящей

водяной бане 40 мин. После охлаждения добавляют 10 мл диоксана, разбавляют до 20 мл и измеряют оптическую плотность при 530 и 570 нм. Определяют содержание рутения и осмия по калибровочному графику. Оптическую плотность находят по формулам

$$D_{570}^{\text{Os}} = D_{530} - D_{570};$$

$$D_{530}^{\text{Os}} = 2(D_{530} - D_{570});$$

$$D_{530\ 570}^{\text{Ru}} = D_{530} - 2D_{570}^{\text{Os}} = 2D_{570} - D_{530}.$$

Одновременное определение рутения и осмия с помощью селеномочевины [436] основано на том же принципе. Методика дана в разделе спектрофотометрического определения осмия (стр. 267).

В недавно описанном методе определения очень малых количеств рутения (0,001—0,01 мг/мл) используется окраска, возникающая при поглощении четырехоксида рутения смесью сульфаниловой кислоты с диметиланилином в азотной кислоте. Определению мешают окислители: OsO_4 , JO_4 , Cl_2 , NO_2 . Катионы влияния не оказывают. Механизм реакции не изучен. Методика определения рутения и осмия с помощью этого реагента проверена на сульфидных рудах и силикатных породах [548].

Осмий

Для определения осмия предложено большое число методов, использующих широкий круг реагентов, в основном органических (см. обзоры [120, 805] и книги [79, 176, 542]). Среди органических реагентов с различными функционально-аналитическими группами ($\text{S}=\text{}$, $-\text{SH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) есть представители различных классов: тиомочевина, производные тиомочевины и тиосемикарбазида, производные меркапто- и нитрозохинолинов, селеномочевина, ароматические амины, аминокислоты, производные ароматических аминосульфоновых кислот, различные гетероциклические соединения и т. п. Из неорганических соединений используют роданиды щелочных металлов и аммония. Осмий определяют по собственной окраске гексабромида осмия(IV) или по окраске OsO_4 в органическом растворителе. В табл. 55 представлены известные методы спектрофотометрического определения осмия, дана краткая их характеристика, указаны условия применимости и литературные источники.

Ни один из известных методов не позволяет определять осмий в присутствии всех сопутствующих ему элементов платиновой группы, и поэтому обычно его отделяют в виде OsO_4 либо селективной дистилляцией, либо путем избирательной экстракции. Эти методы одновременно позволяют производить и концентрирование осмия, если его содержание в исследуемых растворах очень мало.

Выбирая окислители для перевода осмия в OsO_4 и поглощители для улавливания четырехоксида, как и в случае рутения, следует учитывать их влияние на последующее определение осмия.

В отдельных случаях поглощение OsO_4 производят непосредственно в раствор реагента; так поступают при определении осмия роданидом натрия или при определении его в виде комплексного бромида.

К наиболее чувствительным методам относятся методы определения осмия при помощи 1,5-дифенилкарбогидразида [1157, 1158], 1-нафталин-4,6,8-трисульфоновой кислоты [1276, 1786, 1923] и антрахиноновой кислоты [1413]. Чувствительность их равна соответственно 0,001 ($\epsilon = 31\ 000$), 0,007 и 0,008 мкг/см^2 Os. Очень малые количества осмия (0,001—0,1 мкг/мл) определяют при одновременном использовании сульфаниловой кислоты и диметиланилина [548]. При содержании осмия в пределах концентраций 0,004—0,04 или 0,01—0,08 мкг/мл его предлагают определять с *o*- или *n*-дианизидином соответственно [1523].

Для определения осмия при концентрации его в растворе от десятых долей до нескольких микрограммов в миллилитре пригодны такие реагенты, как антрахиноновая кислота, 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфоновая кислота, гетероциклические гидроксилсодержащие азосоединения, нитрозо-R-соль, пирогаллол, «анил», роданиды натрия и аммония и некоторые другие. Осмий в таких количествах можно определять также по собственной окраске его четырехокси в растворе хлороформа. Определение значительных количеств осмия в широком диапазоне (от 0,05 до 1,34 мг) возможно с использованием собственной окраски его комплексного бромида. Подавляющее большинство методов предложено для определения микрограммовых количеств осмия.

Поскольку такие сильные окислители, как броматы щелочных металлов в серной кислоте, HClO_4 и некоторые другие, переводят в летучие четырехокиси одновременно осмий и рутений, методы определения осмия в присутствии рутения представляют особый интерес. Реагентами в таких методах служат селеномочевина, роданид натрия, ПАР. К числу наиболее избирательных можно отнести экстракционно-фотометрический метод с диантипирилпропилметаном, позволяющий определять осмий в присутствии 1000-кратного избытка рутения, а также в присутствии родия, иридия и селена. Хлориды тетрафенилфосфония и тетрафениларсония допускают 100-кратное преобладание рутения [1128, 1513].

Пирогаллол и пирокатехин в сочетании с экстракцией позволяют определять осмий в присутствии платины и иридия [1078, 1404].

Для определения осмия в присутствии избытка платины, палладия, железа и некоторых других элементов пригодны производные дитиокарбоновой кислоты [1031].

Определение осмия при помощи органических реагентов

Тиомочевина и ее производные. Наиболее изученным и часто применяемым для спектрофотометрического определения осмия реагентом является *тиомочевина*, несмотря на то, что чувствительность этой реакции не очень велика (0,05 мкг/см^2 Os). Взаимодействие

Спектрофотометрические методы определения осмия

Реагент (экстрагент)	Степень окисления осмия в исходном растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, pH	температура, °C	время развития окраски	интервал концентраций, мг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность (мкг/см ²)	молярное отношение Os:R	мешают	не мешают	
Тиомочевина	VIII	2—4 N HCl		10 мин.	8—40	480	905 (5,0)	1:6	Окислители, Cl ⁻ , Pt-металлы		[229, 436, 645, 647, 762, 726, 1037, 1314, 1683, 1694, 1788]
	IV	2 N HCl + 10% - ный раствор SnCl ₂	Кипящая водяная баня	15 мин.	—	—	—	—	Ru, Pd	—	
<i>o,o'</i> -Дитиоилтиомочевина (CHCl ₃)*	IV	6 N HCl + SnCl ₂	То же	15 мин.	1—20	490	—	—	SO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Pd, Rh, Ru	SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Ir, Pt	[542, 1127]
1,4-Дифенилтиосемикарбазид (CHCl ₃)*	IV	0,05 N HCl + SnCl ₂	. .	30 мин.	6—60	520	—	—	SO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Pd, Rh, Ru	SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , NH ₄ ⁺ , Ir, Pt	[1127]
α -Тиосемикарбазидизобутирамид	VIII	—	—	—	1,2—9,8	—	—	—	Не исследовали		[69, 772]
α -Тиосемикарбазидизобутирнитрил	VIII	—	—	—	2,1—41,4	430	—	—	То же		[69, 772]
1-Нафтиламин-4, 6, 8-трисульфоновая кислота	VI	1—1,5	35	1 час	0,1—8	555	(0,007)	1:2	Платиновые и цветные металлы	—	[1276, 1786, 1923]
1-Нафтиламин-3, 5-7-трисульфоновая кислота	VI	1,5—5,5	35	1 час	1,5—5,5	560	0,07	1:2	Pt-металлы	—	[1276, 1786, 1923]

Антралиловая кислота	VIII, VI, IV	5,5—6,5	Комнатная Кипящая водяная баня	1 час 10 мин.	0,5—8	460	0,008	1:1	Платиновые и цветные металлы, ЭДТА умешьщает мешающее действие примесей	[1413, 1414, 1416]	
<i>m</i> -Аминобензойная кислота	VIII VI IV	4,5—6 4,5—6 4,5—6	Комнатная . Водяная баня	— 10 мин. —	3—8 2—8 —	500 — —	0,012 0,018 —	1:1	Созмерные концентрации Ru, Pd, Cu, Ni, Cr	[1419]	
Сульфаниловая кислота	VIII VI	1,8—3,5 —	Комнатная .	2 часа —	2—8 4—16	490 —	0,01 0,02	1:2	Платиновые и цветные металлы	[1413]	
<i>o</i> -Аминофенол- <i>p</i> -суль- фоновая кислота	VIII VI	2,5—4	.	30 мин.	2—8	440	15 691 19 495 (0,01)	1:2	Умеренные количества Pd, Ir, Cr, Zr, Mg и др.	Ru, Rh UO ₂ ²⁺ , Cu, Fe, Ni и др.	[1413]
2-Амино-2-нафтол-4- сульфокислота	VIII VI	4—5,5	.	2 часа	1—14	470—480	(0,014)	1:2	Pt-метал- лы	[1419]	
1-Амино-8-нафтол-3, 6- дисульфокислота	VIII VI	4,5—6	.	2 часа	2—8	480	16 642 (0,011) 14 930	1:2	Не исследовали	[1419]	
Тайрон (динатровая соль 1,2-диоксибензол- 3-5-дисульфокислоты)	IV	4,9—5,5	Кипящая водяная баня	15 мин.	8—24	480	5700 (0,03)	1:1	Цветные металлы Al, Ca, Ba, Cr, Sn	[1412]	
<i>l</i> -Аминсалициловая кислота	VIII	7—8	Комнатная	5 мин.	0,25	496	(0,023)	—	Pt-метал- лы	[1520]	
Тиамид α -этилизоотно- новой кислоты	VIII	5—7	.	5 мин.	1,5—15 ($l=2$ см)	синий свето- фильтр 440	(0,96)	—	—	Ir, Pt	[1611]
<i>l</i> -Аминопипуровая кислота	VIII	2,5—3,5	—	—	1,5—20	—	—	—	Не исследовали	[1613]	
Цистин	VIII	8,4—10	Водяная баня	5 мин.	—	490	(0,043)	1:3	—	—	[1595]
Метионин	VIII	7,8—8,4	Комнатная	10 мин.	3,5—35	436	(1,0)	—	Не исследовали	[1520]	
Ацетилметионин	VIII	3,5—4,2	.	10 мин.	1—16	436	—	—	То же	[1520]	

Реагент (экстракт)	Степень окисле- ния осмия в ис- ходном растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствую- щих элементов		Литера- тура
		среда, рН	темпера- тура, °С	время раз- вития окраски	интервал концентра- ций, мкг/мл	λ , нм	ϵ или чув- ствитель- ность (мкг/см ²)	молярное отношение Os:R	мешают	не мешают	
o-(3-Бензилтиомоче- вина) бензойная кис- лота(CHCl ₃ , CCl ₄ , три- бутилфосфат и др.)	VIII	4—6 N HCl	—	—	3—18	410	(0,0157)	1:1	Pd	Цветные металлы, Pt, Rh, Ir, Ru	[1406]
Смесь сульфаниловой кислоты с диметилани- лином	VIII	1,05—1,65	Кипящая водяная баня	35 мин.	0,001—0,01	510	—	—	Окислите- ли, RuO ₄ , JO ₄ ⁻ , Cl ₂	—	[548]
Оксимидобензотетро- новая кислота	IV	1—4	100	1 мин.	1,0—12,0	520	8,3 · 10 ²	Не исследо- вали	Соизмер- ные коли- чества Ru, Fe, Co	Соизмери- мые коли- чества Pd, значитель- ные коли- чества Rh, Pt, Ir, Ni, Pb, Cr, SO ₄ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻	[1423]
2-Аминоциклопентен- 1-дитиокарбонвая кислота	IV	3,5—4,0	Комнатная	10 мин.	1,0—16,0	470	—	—	Pd, Pt, Fe, Cu, Ni	Rh, Ru, Au, Mn, Cr, UO ₂ ²⁺ и др.	[1031]
3,5-Диоксн-6-меркап- то-1,2,4-триазин	VIII	—	.	—	9,2—24,6	—	(1,2)	—	Не исследовали	.	[1370, 1608]
3-Меркапто-5-окси- 6-метил-1,2,4-три- азин	VIII	—	.	—	1,0—24,9	—	(1,0)	—	То же	.	[1608]
3-Меркапто-5-окси- 6,6-диметил-1,3-диок- си-1,2,4-триазин	VIII	—	.	—	1,0—8,3	—	(1,0)	—	.	.	[1608]

3-Меркапто-5-оксн-1, 2, 4-триазин-6-карбоновая кислота	VIII	0,2 N NaOH	Комнатная	5 мин.	<15	430	—	—	Влияние аннонов не исследовали	[1608]
3-Меркапто-5-оксн-6-карбоксиметил)-1, 2, 4-триазин	VIII	0,2 N NaOH	"	5 мин.	1,5—60	Свето-фильтр 355—335	—	—	Ru — Pd, Pt при соотношении Os:M=1:3	[1608]
3-Меркапто-5-оксн-6-(карбоксиметил)-1, 2, 4-триазин	VIII	0,2 N NaOH	"	5 мин.	1,5—60	372	—	—	Ru Небольшие количества Pt, Pd	[1608]
1, 2, 4-Триазин-3-тион	—	0,3—1,5 M HCl	"	5 мин.	7,5—750 мкг	500	4 · 10 ³	—	Ru —	[1608]
Нитрозо-R-соль	VIII	1 N HCl	"	30 мин.	0,76—15,2	Свето-фильтр 520—580	—	—	Не исследовали	[1509]
<i>n</i> -Морфолино-(N-4-окси)-3-метооксибензилденамилин („АНИЛ“)	VIII	5,5	—	1 час	1—4	615	(1,0)	—	То же	[756]
<i>o</i> -Фенилендламин	VIII	2—3	Комнатная	40 мин.	4,0—48	440	—	—	„	[1612]
<i>o</i> -Диавизидин	IV	4—5	"	Мгновенно	0,004—0,04	Свето-фильтр 574, 496, 533	—	—	„	[1523]
<i>n</i> -Анизидин	IV	5,0	"	"	0,01—0,08	496, 465	—	—	—	[1523]
ПАР (диоксиан)*	IV	8,8	—	20 мин.	0,35—5,7	533	—	1:2	—	[1522]
Гетероциклические гидроксилсодержащие азосоединения	VIII	5,0—7,5	Кипящая водяная баня	10 мин.	0,5—7	510	22 700	1:2	Отделяют Os дистилляцией Платиновые металлы	[105, 113, 115, 284, 1522, 1523]
	IV	4,7—7,5	То же	10 мин.	—	—	—	1:1	Соизмеримые количества Ru	
ПАН (диметилформамид)*	VIII	7,8—9,5	„	10 мин.	0,8—14	560	11 300	1:1	Pt, Pd, Rh, Ir	[105, 113, 115]
	IV	7,0—9,0	„	10 мин.	—	—	—	—	—	
ТАР (диметилформамид)*	VIII	4,0—6,0	„	25 мин.	0,75—11,5	550	13 000	1:1	Pt-металлы	[105, 113, 115]
	IV	7,5—9,0	„	15—20 мин.	0,4—6,5	540	22 200	—	—	
	IV	5,7—7,2	„	15—20 мин.	0,65—9,5	540	15 400	—	—	
ТАН (диметилформамид)*	VIII	6,7—7,8	„	15 мин.	0,6—10	550	15 780	1:2	Pt-металлы	[105, 113, 115]
	IV	6,6—6,8	„	15 мин.	—	—	15 300	1:1	—	
Пирогаллол (1, 2, 3-бензентриол) (ампловый спирт)*	VI	2,9—3,0	100	15 мин.	1—15	585	—	1:3	Pt, Pd, Rh, Cl ⁻ , Ir, Ru, Fe, Cu	[1078]
	IV	3,0	100	15 мин.	0,4—6	585	—	2:1	—	

Таблица 55 (окончание)

Реагент (экстрагент)	Степень окисле- ния осмия в ис- ходном растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствую- щих элементов		Литера- тура
		среда, рН	темпера- тура, °С	время раз- вития окраски	интервал концентра- ций, мкг/мл	λ , нм	ε или чув- ствитель- ность (мкг/см ²)	молярное отношение Os:R	мешают	не мешают	
Пирокатехин (1,2-бен- зеидиол) (хлороформ)*	IV	1,5—4,5	Кипящая водяная баня	1 час	<5	590	—	—	—	Неболь- шие коли- чества Ir, Ru, Rh, Pt, Rd	[1404]
Оксигидрохинон Производные пиразо- лола: антипирин, диан- типириметан, диан- типирилпропилен, диан- типирилфенилметан (дихлорэтан)*	VIII	3—7	—	—	75—50	500	—	—	Не исследовали		[1887]
	IV	1—2 N HCl	Комнатная	—	2—20	—	10 600 10 800	1:2	—	Большие количества рутения	[99, 100, 101, 103]
		1—5 N HCl	—	—	—	346 378	8 000— 8100	—	—	—	
1-Карбамидио-3-ме- тилпиразолон-5	VIII	3—5	Комнатная	2—3 часа	<26	480	(0,028)	1:3	Не исследовали		[1594]
1-Тиокарбамид-3-ме- тилпиразолон-5	VIII	6,5—11,1	30	3 часа	<26	400	(0,025)	1:2	То же		[1594]
8-Меркаптохинолин	IV	1,2	—	—	4,0—48	440	—	1:3	. .		[48, 52, 631]
5-Хлор-8-меркаптохи- нолин	IV	—	—	—	2—10	590—600	10 000	—	. .		[48, 52]
2,4-Диокси-3-нитрозо- хинолин	VI	7	Кипящая водяная баня	1,5 часа	2—12	515	15 000	1:2	Pt-металлы при содер- жании, превышаю- щем Os	—	[750]
2-Меркаптобензотиа- зол (хлороформ)*	VI	4	Комнатная	—	2—10	590—600	—	—	—	Небольшие количества Pt-метал- лов, Cu, Ni, Fe и др.	[824]
	IV		.		5—8					Соизмери- мые коли- чества Pt, Pd, Rh, Ir, Ru	[820]
2-Меркаптобензимида- зол (смесь n-бутанол, бензол)	VI IV	4	.	—	2—10	550	—	1:2	4		[820]

2-Тион-5-меркапто-1,3,4-тиазолидин	VI	2	—	—	2—10	428	—	—	Не исследовали	[1167]
1-Фенилтетраэзолинтиол-5 (хлороформ)*	VIII	5,5—6,0	—	—	2—14	585—595	6000	—	Pt, Ir	[507]
Хлороформный экстракт OsO ₄	VIII	6 N H ₂ SO ₄	—	—	0,4—3,3	282 259 297 304 312	—	—	Cl ⁻	Платиновые и цветные металлы [1158]
1,5-Дифенилкарбондиразид (с предварительной экстракцией OsO ₄ , CHCl ₃)	VIII	—	—	2 часа	1,2—4,0	560	31 000	—	ClO ₄ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , Pt-металлы	Хлориды, Ru [1157, 1158]
Хлорид тетрафенилфосфония (CHCl ₃)	IV	0,2—0,3 N HCl	—	2—3 мин.	0,3—1,5	375	(0,3)	2:1	SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻	Ru:Os <100 [1128, 1513]
Хлорид тетрафениларсония (CHCl ₃)*	IV	0,2—0,3 N HCl	—	3—5 мин.	2—25	346 375	(0,020) (0,029)	2:1	SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻	Ru:Os <100 [1128, 1513]
Хлорид 3,4-дихлорбензилтрифенилфосфония (смесь CHCl ₃ и ацетилцетона)*	IV	0,5 N HCl	—	2—3 мин.	5—50	378	—	—	—	Ru [1518, 1528]
2-Теноилтрифторацетон (бензол)*	VI	4,5	—	—	2,9—22	440	(1,33 мкг/мл)	—	—	— [1636]
Родавид натрия	VIII	3	Водяная баня	15 мин.	0,2—5,0	470	10 000	—	—	Соизмеримые количества Ru [623, 674, 746]
Родавид натрия (ацетон, диэтиловый эфир, 2-октаноион)*	—	2N HCl	—	—	0,2—4	600	—	—	—	— [626, 1910]
Родавид аммония: а) водная среда	VIII	1—4,2	Кипящая водная баня	30 мин.	3—15	440	—	—	10-кратный избыток	— [1626]
б) изоамиловый спирт*	VIII	1—4	То же	30 мин.	0,6—1,5	600	—	—	Pt, Pd, Fe	—
HBr	IV	—	Кипячение	30 мин.	0,2—13,48	496	—	—	Не исследовали	— [1622]

* Экстракционно-фотометрический метод; в скобках — экстрагент.

осмия с тиомочевинной с образованием окрашенного в красный цвет комплекса состава $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSNH}_2)_6]^{3+}$ наблюдается в солянокислой и серноокислой средах. В растворах НВг реакция с тиомочевинной протекает очень медленно [837].

Кислотность и концентрация тиомочевинны могут изменяться в широких пределах. Закон Бера выполняется для концентраций осмия вплоть до 100 *мкг/мл*. Мешают определению палладий и рутений при соотношении $\text{Os} : \text{Pd} : \text{Ru} = 4 : 1 : 1$. В присутствии более значительного количества примесей (платины, палладия, рутения, железа, меди) осмий необходимо отделять. Метод пригоден и в случае отделения осмия в виде OsO_4 экстракцией [542, 1694]. Оптимальная область концентраций при измерении оптической плотности при 480 *нм* составляет 5—50 *мкг/мл* осмия. Метод нашел широкое практическое применение. Его использовали при определении осмия в метеоритах [1683], в гексафториде осмия [1314], в растворах сложного состава, содержащих восстановители [229], в органических соединениях после сплавления со смесью Na_2CO_3 и Na_2O_2 [1694], при оценке потерь осмия в процессе пробирной плавки [726] и т. п. [79, 176].

Определение осмия при помощи тиомочевинны [79, 176, 542]. К 10 *мл* раствора, 4 *N* по HCl (или 0,5—4 *N* по H_2SO_4), содержащего не менее 10 *мкг* осмия, добавляют 0,5 *мл* 10%-ного водного раствора тиомочевинны. Если исходят из растворов хлоро- и бромосмиатов, то добавляют еще 0,1 *мл* 10%-ного раствора SnCl_2 в HCl (1:5).

Раствор нагревают на кипящей водяной бане 10—15 мин., охлаждают и разбавляют до 25 *мл* или меньшего объема. Светопоглощение измеряют на фотоколориметре с зеленым или синим светофильтром, а на спектрофотометре — при 480 *нм* по отношению к холостой пробе.

Помимо тиомочевинны, в качестве реагентов для фотометрического определения осмия применяют *o*-*o'*-дитолилтиомочевину [1127] и другие производные тиомочевинны [1406, 1788], а также производные тиосемикарбазида [69, 772, 1127, 1609, 1788, 1886, 1946], например 1,4-дифенилтиосемикарбазид [1127], который позволяет определять осмий в присутствии небольших количеств родия и рутения. Отмечают [1788], что замещение атомов водорода в аминогруппах тиомочевинны на арильные и алкильные радикалы препятствует комплексообразованию с осмием.

Реакции осмия с производными тиосемикарбазида недостаточно изучены, хотя и предлагаются для фотометрического определения осмия (см. табл. 55).

Селеномочевина в 0,1 *N* солянокислом растворе образует с осмием окрашенное в синий цвет соединение состава $[\text{Os}(\text{NH}_2\text{CSeNH}_2)_3]^{3+}$. Этот реагент позволяет определять осмий и рутений без их разделения и рекомендуется для определения от 2 до 60 *мкг/мл* каждого элемента.

Большие количества палладия мешают определению. Возможность использования селеномочевинны для анализа природных объектов не проверена.

Определение осмия при помощи селеномочевинны [436]. К 2,5 мл анализируемого раствора в 1 N HCl прибавляют 0,5 мл 5 M раствора мочевины (для ускорения образования осмиевого соединения с селеномочевинной и стабилизации рутениевого соединения с этим реагентом), 2 мл 0,5 M раствора селеномочевины в 1 N HCl и измеряют оптическую плотность при 600 мμ. Зная количество рутения, определенное по оптической плотности селеномочевинного комплекса рутения в 6 N HCl при 760 мμ, находят соответствующую этому количеству рутения оптическую плотность (по калибровочной кривой). Эту величину вычитают из значения оптической плотности, полученной для смеси селеномочевинных комплексов осмия и рутения, и по разности определяют количество осмия.

Большой чувствительностью отличаются реакции осмия с производными **ароматических аминосульфоновых кислот** [1276, 1786, 1923], причем чувствительность реакции определяется положением в молекуле реагента групп $-\text{NH}_2$ и $-\text{SO}_3\text{H}$ [120]. При переходе от 1-аминонафтилтрисульфокислоты к 2-аминонафтилтрисульфокислоте чувствительность реакции увеличивается. Чувствительность цветной реакции 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфоновой кислоты с осмием примерно на порядок выше чувствительности реакции с 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфоновой кислотой. Окраска комплексного соединения осмия с 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфоновой кислотой изменяется в зависимости от pH раствора: при pH 1—1,5 — окраска фиолетовая. Чувствительность реакции при pH 1,0—1,5 и 555 мμ — 0,007 мкг/см² осмия. Для определения осмия этим реагентом рекомендуется отгонять осмий в виде OsO₄ из азотнокислого раствора и поглощать в раствор КОН. Другие платиновые металлы мешают определению. Подробная методика приведена в монографиях [79, 176].

Изучались цветные реакции осмия и с другими моно- и дисульфоновыми кислотами — производными **аминофенола** [1413], **аминонафтола** [1413, 1419], **диоксибензола** [1412], а также с **ароматическими аминокислотами**: **аминобензойной** [1413], **аминосалициловой** [1520], **антраниловой** [1413, 1414, 1416].

Как уже упоминалось, наиболее чувствительна реакция осмия с **антраниловой кислотой** (0,008 мкг/см²). Осмий в степенях окисления (IV), (VI) и (VIII) при pH 5,5—6,5 и нагревании реагирует с антраниловой кислотой с образованием темно-фиолетового комплекса. Оптимальная область концентраций 2—6 мкг/мл осмия. При больших концентрациях возможно выпадение в осадок гидроокиси осмия.

Определение при помощи антраниловой кислоты [1413]. К раствору, содержащему осмий(IV) в количестве 25—200 мкг, добавляют 5 мл 2%-ного водного раствора антраниловой кислоты и разбавленный раствор NaOH до pH 6. Затем нагревают на бане 10 мин.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Если испытуемый раствор содержит Os(VI) или Os(VIII), то его приливают к 5 мл раствора реагента в колбе емкостью 25 мл, доводят до метки буферным раствором с pH 5,9, который получают, смешивая 9,5 мл 0,2 M раствора CH₃COONa с 0,5 мл 0,2 M CH₃COOH, и оставляют стоять в течение 1 часа. Измеряют светопоглощение при 460 мμ. В присутствии других элементов платиновой группы и благородных металлов к раствору осмия для маскирования добавляют по 1,5 мл 1%-ного раствора ЭДТА на каждый миллиграмм металла-примеси.

В качестве реагентов для определения осмия предложены различные производные пиразолона (диантипирил-, диантипирилпропил-, диантипирилфенилметан) [99], образующие с комплексными хлоридами или бромидами осмия(IV) соединения типа ионных ассоциатов, экстрагирующиеся из водных растворов органическими растворителями. Кривые светопоглощения экстрактов этих соединений в дихлорэтаноле и растворов комплексных хлоридов идентичны и имеют два максимума светопоглощения: при 346 нм ($\epsilon = 1 \cdot 10^4$) и при 378 нм ($\epsilon = 8 \cdot 10^3$). Экстракция осуществима в широком интервале кислотности (1—5 N HCl).

Применение *диантипирилпропилметана*, образующего наиболее устойчивые растворы в дихлорэтаноле, позволяет определять осмий в солянокислом растворе его комплексных хлоридов, содержащем до 1000-кратного избытка рутения(III). Определению осмия не мешают иридий, родий, селен. Мешают палладий, платина. Экстракционно-фотометрическое определение осмия в форме бромидных комплексов этим реагентом не селективно, так как из растворов в НВг экстрагируются с образованием окрашенных экстрактов все платиновые металлы, в том числе Ru(III) и Rh(III).

Определение при помощи *диантипирилпропилметана* [99]. Солянокислый (3—6 N по HCl) раствор, содержащий 20—200 мкг осмия в форме OsCl_6^{2-} и до 40 мкг рутения в виде комплексного хлорида, нагревают с солянокислым гидразином или гидразинсульфатом 10—15 мин. до перехода темно-красной окраски в слабо-желтую; рутений(IV) при этом восстанавливается до рутения(III).

Раствор охлаждают, переносят в делительную воронку и экстрагируют $\text{H}_2\text{O}_2\text{Cl}_2$ встряхиванием с 10 мл 0,1%-ного раствора *диантипирилпропилметана* в дихлорэтаноле. Оптическую плотность экстракта измеряют при 346 и 378 нм относительно таким же образом полученного раствора реагента. Количество осмия находят по калибровочной кривой.

Для определения осмия применяют производные **триазина**, содержащие в цикле SH-группы [772, 1608, 1609] (см. табл. 55). Реагенты этой группы позволяют определять осмий в пределах концентраций 1—25 мкг/мл в щелочной среде.

Осмий образует окрашенные соединения с производными **меркапто-** [48, 631, 750] и **нитрозохинолина** [750]. Более подробно исследовано соединение осмия с 2,4-диокси-3-нитрозилхинолином. Однако метод не селективен: мешают все остальные платиновые металлы.

o- и **p-**Дианизидин [1523] образуют с осмием окрашенные соединения, пригодные для определения 0,004—0,04 и 0,01—0,08 мкг/мл осмия соответственно.

С помощью **пирогаллола** [1078] и **пирокатехина** [1404] определяют осмий как в водных растворах, так и с применением экстракции в органические растворители. В последнем случае не мешают значительные количества платины и иридия.

Для спектрофотометрического определения осмия в водных и хлороформных растворах предложен в качестве реагента **1,5-дифенилкарбогидразид**, образующий со слабокислыми растворами осмия

синь-фиолетовый комплекс [1157, 1158]. Реакция, как указано выше, очень чувствительна (можно обнаружить $0,001 \text{ мкг/см}^2 \text{ Os}$ ($\epsilon = 31\ 000$)), но не избирательна.

Оксимидобензотетроновую кислоту (3-нитрозо-4-гидроксикумарин) [1423] используют для определения осмия(IV) в области концентраций $1,0\text{—}12 \text{ мкг/мл Os}$. Мешают соизмеримые количества рутения. Изучалось влияние других платиновых металлов и примесей. Состав комплекса не исследован.

Недавно предложенный реагент — 2-аминоциклопентан-1-дитиокарбоновая кислота [1031] — отличается избирательностью. Определению не мешают значительный избыток Rh(III), Ru(III), Au(III), UO_2^{2+} , редкоземельные металлы, Pb(II) и др. Мешают Fe(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Pt(IV). Рекомендуемая область концентраций $1\text{—}16 \text{ мкг/мл}$.

Представляет интерес применение для определения осмия различных **гетероциклических гидроксилсодержащих азосоединений** [105, 113, 115, 284, 1522, 1523]: 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН), 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) [105, 115, 1522], 1-(2-тиазолил-азо)-резорцина (ТАР) [284] и 1-(2-тиазолил-азо)-нафтола (ТАН) [284]. Комплексные соединения осмия с этими реагентами экстрагируются диоксаном или диметилформамидом. ПАР имеет некоторые преимущества перед другими реагентами: использование его позволяет определять осмий не только в кислой, но и в щелочной среде в присутствии рутения. Предложен метод совместного определения осмия и рутения при помощи ПАР [88] (см. методику в разделе определения рутения, стр. 257).

Определение осмия при помощи неорганических реагентов

Большое практическое применение нашел метод определения осмия при помощи **роданида натрия**. Его используют для определения осмия в различных природных объектах (минералах, рудах и т. п.). Желто-оранжевая окраска комплексного роданида, образующегося при добавлении роданида натрия к водному раствору OsO_4 , устойчива более 24 час. Чувствительность реакции $0,1 \text{ мкг/мл Os}$. Оптимальные условия образования роданидного комплекса осмия: отношение $[\text{SCN}^-] : [\text{Os}] \geq 36\ 000$. Подчинение закону Бера наблюдается в интервале концентраций $0,2\text{—}5 \text{ мкг/мл Os}$ [674, 675]. При использовании роданида аммония (вместо роданида натрия) рекомендуемый интервал концентраций осмия от 3 до 15 мкг/мл . Платина, палладий и железо мешают лишь начиная от 10-кратных количеств [1626].

Вследствие различия в характере спектров поглощения роданидных комплексов осмия и рутения возможно их **одновременное определение** [675] (стр. 253).

Определение осмия при помощи роданида натрия [674]. К водному раствору OsO_4 в колбе емкостью 25 мл, содержащему $5\text{—}125 \text{ мкг}$ осмия, добавляют $2,5 \text{ мл } 0,01 \text{ N}$ кислоты (HClO_4 , H_2SO_4 или HCl) и затем

избыток NaSCN. Объем доводят водой до 15 мл, нагревают раствор 15 мин. на кипящей водяной бане, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до 25 мл. Оптическую плотность измеряют при 470 нм, используя воду в качестве раствора сравнения.

Раствор комплексного роданида осмия в изоамиловом спирте имеет синюю окраску. Колориметрирование этого раствора при 600 нм сужает интервал определяемых концентраций осмия до 0,6—1,5 мкг/мл. Метод проверен только на чистых растворах осмия.

В виде комплексного бромид осмия [1622] можно определять значительные количества этого элемента. H_2OsBr_6 образуется при поглощении OsO_4 концентрированным раствором HBr. Окраску соединения измеряют и в методе совместного определения осмия и рутения в среде HBr при использовании тиомочевины (см. стр. 254).

Метод определения осмия по собственной окраске его четырехокси [1158] включает селективную экстракцию OsO_4 хлороформом. Спектр поглощения экстракта OsO_4 в хлороформе имеет несколько полос поглощения. Оптимальные концентрации осмия, определяемые при различных длинах волн, приведены в табл. 56.

Т а б л и ц а 56

Оптимальные концентрации осмия, определяемые при различной длине волн в спектре OsO_4

Длина волны, нм	ε	Область оптимальных концентраций осмия (l = 1 см)		Длина волны, нм	ε	Область оптимальных концентраций осмия (l = 1 см)	
		мг/25 мл	М, н · 10 ⁻⁴			мг/25 мл	М, н · 10 ⁻⁴
282	1870	0,4—1,8	0,8—3,7	304	1400	0,5—2,4	1,1—5,0
289	1760	0,4—1,9	0,9—4,0	312	1000	0,7—3,3	1,5—7,0
297	1640	0,5—2,0	0,9—4,3				

Определению осмия мешает рутений. Мешают хлориды, так как в растворе хлоросматов окисление и экстракция осмия затруднены. Метод был применен для определения осмия в растворах сульфата уранила, содержащего примеси — медь, никель, железо.

Определение осмия в виде OsO_4 [1158]. Раствор, содержащий 0,4—3,3 мкг Os в делительной воронке на 60 мл, разбавляют до 5 мл 6 N H_2SO_4 . Осмий окисляют 5%-ным раствором $KMnO_4$, приливая его по каплям до устойчивой розовой окраски, которую затем обесцвечивают несколькими каплями 2%-ного раствора соли Мора. Быстро приливают 3 мл 15 M HNO_3 , 2 мл воды и экстрагируют OsO_4 двумя порциями хлороформа по 10 мл. Экстракты сливают в другую делительную воронку емкостью 60 мл, содержащую 10 мл 0,1 M H_2SO_4 , и промывают водой для удаления следов HNO_3 . Хлороформный экстракт сливают в мерную колбу емкостью 25 мл, содержащую ~ 1 г безводного Na_2SO_4 , и разбавляют до метки хлороформом.

В зависимости от ожидаемой концентрации осмия светопоглощение измеряют при подходящей длине волны по отношению к хлороформу. Для построения калибровочной кривой готовят серию растворов из аликвотных частей стандартного раствора OsO_4 . Доводят объем аликвотной части до 10 мл таким образом, чтобы он содержал 30 объемн. % HNO_3 , и экстрагируют, как указано выше.

Родий

Родий можно определять спектрофотометрически в очень широком диапазоне концентраций — от 0,04 до 160 мкг/мл . Для этой цели используются как неорганическими, так и органическими реагентами.

Среди неорганических реагентов особое место занимают окислители, переводящие Rh(III) в соединения высших степеней окисления, которые имеют яркую синюю и фиолетовую окраску (см. гл. II). Весьма распространены методы, использующие галогениды олова. В ряде методов используют собственную окраску комплексных галогенидов родия.

Большая часть органических реагентов, применяемых для определения родия, относится к нитрозоаминам бензольного ряда, нитрозоафталам, алифатическим аминам, гетероциклическим азосоединениям, гетероциклическим соединениям, содержащим серу и азот, тиокислотам, красителям и т. д. Наиболее чувствительные реагенты — 2-меркаптобензимидазол (0,04 мкг/мл) [365], 2-меркаптобензоксазол (0,1 мкг/мл) [1677], *n*-нитрозодиметиланилин (0,15 мкг/мл) [1919], 1,5-дифенилкарбазон (0,3 мкг/мл) [752], бромид олова (0,4 мкг/мл) [848], 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (0,4 мкг/мл) [109] (табл. 57).

При полном анализе сложных продуктов родий обычно приходится определять в растворах, содержащих также и иридий в меньших или равных количествах и платину в преобладающих количествах. В свинцовых корольках в качестве примеси обычно присутствует и свинец. В ходе анализа встречаются растворы, которые по тем или иным причинам подвергались выпариванию с серной кислотой. Поэтому методы, позволяющие определять родий в присутствии названных металлов и анионов, представляют особый интерес.

Для одновременного определения двух элементов — родия и иридия — известен только один реагент — 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол [109]. Соотношение Rh : Ir не должно быть более 1 : 3. Из реагентов, позволяющих определять родий в присутствии иридия при их соотношении 1 : 1, следует указать солянокислый 2-диэтиламиноэтантиол [1780], хлорид и бромид олова [760, 848]; при соотношении родия к иридию, равном 1 : 2, — 2-меркаптобензоксазол [1677], 5-амино-2-бензимидазолтиол [1738]. Известны также реагенты, позволяющие определять родий при более значительном избытке иридия. Так, 2-меркаптобензимидазол допускает присутствие 500-кратного избытка иридия [365], 2-меркапто-4,5-диметилтиазол допускает присутствие 880-кратного избытка иридия [1673, 1675]. На последний из указанных реагентов следует обратить внимание также и потому, что он позволяет определять родий в широком диапазоне концентраций — 0,5—8,0 мкг/мл в присутствии платины и свинца и рекомендован для определения родия в растворах, полученных после разварки корольков. Азид натрия [1411] также рекомендован для определения родия в присутствии иридия и свинца. Однако этот метод гораздо менее чувствителен, чем предыдущий.

Спектрофотометрические методы определения родия

Фотометрируемое соединение или реагент	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения				Влияние сопутствующих элементов		Лите- ратура
	среда, pH	температура, °C	время разви- тия окраски, мин.	интервал кон- центраций, мкг/мл	λ , нм	ϵ	чувствитель- ность, мкг/см ²	молярное от- ношение Rh:R	не мешают	мешают	
Гексахлорородиаг	2N HCl	60—70	—	30—350	490	—	—	—	Ir(II), Pt (II)	Pd, Os, Ru, Au, Cr	[307]
Иодид калия	—	90	20	0,5—17	480	—	0,5	—	Ir (1:2)	Pt, Pd, Cu, Ru, Fe, Te	[504]
Хлорид олова	1—2N HCl	90	20—25	1—10	475	—	0,026	—	Ir, Pt, Cu, Ni, Co	Pd, Ru, Os, Au, Cr	[760, 1124]
Бромид олова	Концентри- рованная кислота	20	20	0,4—4,0	427	—	0,0035	—	Ir (ограниченные количества)	Платиновые и неблагород- ные металлы	[848]
Иодид олова	4M HCl	90	60	Не более 8	435	—	0,009	—	—	То же	[834]
Гипохлорит натрия	4,7—7,2	20	60	5—20	665	—	—	—	Pd и незначи- тельные коли- чества Pt и не- благородных ме- таллов	—	[765]
Гипобромит натрия	10—11	20	60	4—40	530	—	—	—	Pt	—	[1558]
Персульфат аммония	>0,2 M H ₂ SO ₄	20	15	—	360 525	—	0,15 0,23	—	Pt	—	[353]
Висмутат натрия	Разбавлен- ная H ₂ SO ₄	20	15	20—60	550 570	—	—	—	Pt	Cu, Ni, Mg, Fe, Zn	[7]

Азид натрия	5—8	90	15	6—40	480	—	—	1:1 1:2	Незначительные количества Ag, Au, Ir, Os, Ru, Co, Ni, Pb	Pd, Pt	[1411]
<i>n</i> -Нитрозодиметиланилин	4,5	90	10	0,15—1,1	510	—	0,0015	—	Незначительные количества Ir, Pd, Os, Pt, Ru; большие количества Fe, Co, Ni, Cu	—	[1919]
<i>n</i> -Нитрозодифениламин	5,3		1 час.	1,0—3,8	520	—	0,0054	—	Ir, Ru, Os, Pd, Pt, Fe, Co, Ni, Cr	—	[1794]
β -Нитро- α -нафтол	4,2—5,2	90	5 час.	0,3	300	$3,8 \cdot 10^4$	—	—	—	—	[1310]
					356	$8,05 \cdot 10^4$					
					520	$9,67 \cdot 10^3$					
α -Нитрозо- β -нафтол	4—5,8	90	2,5 часа	—	300	$4,19 \cdot 10^4$	—	—	—	—	[1310]
					418	$2,62 \cdot 10^4$					
1,5-Дифенилкарбазон	3,0	100	30	0,3—1,5	565	$6,7 \cdot 10^4$	—	1:2	Ограниченные количества платиновых и неблагородных металлов	—	[752]
1-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР)	5,5	90	60	0,5—2,2	520	$4,4 \cdot 10^4$	—	—	—	—	[116]
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН)	1,2—2,6	95	50	0,4—6,0	600	$7,7 \cdot 10^3$	0,0052	1:1	Ru, Os, Ir, Au, Ag, Pd	—	[109]
То же	5,1	95	60	1,1—3,8	598	—	0,052	—	Ir	—	[1793]
Тиояблочная кислота	1—6	90	40	2—7	340	—	0,011	—	Ограниченные количества Ir и Pt-металлы	—	[1869]
Тиогликолевая кислота	0,5—1,5 N HCl	90	50	0,5—3,0	360	—	—	1:3	Pd	Pt-металлы	[432]
Солянокислый 2-этиламиноэтантол	3	90	30	0,6—8,3	330	—	0,0064	—	Ограниченные количества платиновых и неблагородных металлов; сульфаты, нитраты	—	[1779 а, 1780]

Фотометрируемое соединение или реагент	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения				Влияние сопутствующих элементов		Лите- ратура
	среда, рН	температура, °С	время разви- тия окраски, мин.	интервал концентра- ции, мг/л, м.л.	λ , н.м	ϵ	чувствитель- ность, мг/л/см ²	молярное от- ношение Rн:R	не мешают	мешают	
N, N'-бис-(3-Диметиламинопропил)-дитиооксамид	6—7 M HCl	90	1 час	2,4—8,3	420	$8,7 \cdot 10^3$	0,012	—	Pd, Pt, Ir	Неблаго- родные металлы	[1263]
2-Меркаптобенз- имидазол	1—4 M HCl	20	30	0,4—12	360	$1,5 \cdot 10^4$	—	1:3	Ir до 500-кратно- го избытка	—	[365]
2-Меркапто-4- 5-диметилтиазол	HCl	100	1 час	0,5—8	430	—	—	1:2	Pb, Pt, Au, Ir	—	[1673, 1675]
5-Амино-2-меркап- тобензимидазол	2—5	90	25	1,0—3,5	390	$1,5 \cdot 10^5$	0,004	1:3 1:2	Ограниченные количества Ir	Pd, Pt, Fe	[1738]
2-Меркаптобенз- оксазол	Разбавлен- ная CH ₃ COOH	100	15	0,1—10	—	—	—	—	Ограниченные количества Ir, Au	Pd, Pt	[1677]
Оксимидобензо- тетроювая кислота	12	90	45	3—35	475	$7,06 \cdot 10^3$	0,07	1:2	Незначительные количества плати- новых (Ru) и небла- городных металлов	—	[1422]
Ксиленовый оранжевый	2,7—3,3	—	—	До 2,4	520	—	0,0052	1:1	—	—	[1547]
Дифенилселен- оксид	Разбавлен- ная HCl	50	3	10—100	512	—	—	—	Al, Zn, Mn, Co, Ni	Pd, Au	[1956]

В присутствии значительного избытка платины родий можно определять, переводя его в высшие степени окисления с помощью гипохлорита [765], гипобромита [1558], висмутата натрия [7], персульфата аммония [353]. К сожалению, все методы с применением окислителей недостаточно чувствительны: наименьшее количество родия, которое можно определять, составляет 4—5 мкг/мл. Из более чувствительных реагентов, пригодных для определения родия в присутствии платины, представляют интерес *n*-нитрозодиметиланилин [1919], хлорид и бромид олова [760, 848]. С помощью оксимидобензотетраоновой кислоты определяют одновременно родий и рутений (см. стр. 258) [1422]. Довольно значительное число реагентов, главным образом серусодержащих, позволяет определять одновременно родий и палладий [432, 1780, 1869].

К реагентам, которым не мешает присутствие значительного избытка сульфат-ионов, относятся гипохлорит натрия [765], персульфат аммония [572] и солянокислый 2-диэтиламинэнантиол [1780].

Для определения родия в растворах, выпаренных с серной кислотой до паров SO_3 , можно рекомендовать только 2-меркапто-4,5-диметилтиазол [1672], хлорид и бромид олова, а также висмутат натрия [7].

Ниже кратко охарактеризованы методы, использующие реагенты различных классов, и приведены некоторые наиболее употребительные или наиболее перспективные методики. Все данные, касающиеся условий проведения реакции, чувствительности ее, состава фотометрируемых соединений, представлены в табл. 57.

Определение родия при помощи неорганических реагентов

Комплексные галогениды родия, так же как и галогениды других платиновых металлов, образуют с галогенидами олова окрашенные соединения, пригодные для спектрофотометрии. В силу традиций, сложившихся в течение длительного времени, хлорид олова [760, 941, 1298, 1445, 1774] был и остается самым распространенным реагентом, хотя в настоящее время имеются более чувствительные и избирательные реагенты и более простые методики.

Известны методы, в которых в качестве реагента используют бромид и иодид олова [834, 848]. Интенсивность окраски комплексов увеличивается от хлоридов к иодидам. Чувствительность реакции наибольшая при определении родия со $SnBr_2$; при определении с иодидом и хлоридом олова (желтый комплекс) она примерно в 2,5 раза меньше. Наименьшей чувствительностью обладает широко применяемая в анализе реакция с образованием красного комплекса при действии $SnCl_2$.

Хлорид олова(II) образует с родием два соединения — красное и желтое (см. гл. II); красное образуется при концентрации $HCl > 2 N$, желтое — в менее кислых растворах. При разбавлении растворов красное соединение переходит в желтое. При кипячении желтого раствора с кислотой оно снова переходит в красное. Чув-

ствительность определения при использовании красного комплекса — $0,026 \text{ мкг/см}^2$ при 479 нм , желтого — $0,0034 \text{ мкг/см}^2$ при 430 нм . Несмотря на то что чувствительность в последнем случае почти в 3 раза выше, аналитики предпочитают использовать красное соединение, так как условия его образования легче воспроизводимы. Красное соединение хорошо растворяется в кетонах и спиртах, но растворы неустойчивы и их светопоглощение ослабевает во времени.

Остальные платиновые металлы тоже реагируют с хлоридом олова с образованием окрашенных соединений. Тем не менее известны методы, позволяющие определять родий в присутствии некоторых из них: платины [760], иридия [1445].

С помощью хлорида олова родий определяли в материалах и сплавах, в плутонии (одновременно с платиной) [1774], уране [1298], сплавах урана [1298] и продуктах его деления [941]. Значение длин волны, при которых проводят определение, интервал определяемых концентраций, чувствительность реакций в ряде методик различаются. Это, по-видимому, связано со значительным влиянием на образование окрашенных соединений концентрации SnCl_2 и Cl^- -ионов, а также кислотности раствора. Авторы настоящей книги отдают предпочтение усовершенствованной методике, приведенной ниже, которая была проверена при анализе большого количества проб синтетических образцов и производственных материалов.

Определение родия с помощью хлорида олова [176]. К солянокислому раствору, содержащему $1-10 \text{ мкг/мл}$ родия, прибавляют 5 мл концентрированной HCl и 10 мл 1 N раствора SnCl_2 в $1-2 \text{ N}$ HCl , разбавляют водой и нагревают на плитке в течение $20-25 \text{ мин}$. Добавляют еще 5 мл реактива, после чего раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл , доводят до метки $1-2 \text{ N}$ HCl и измеряют светопоглощение при 475 нм . При использовании фотоколориметра применяют синий светофильтр.

Если в анализируемой пробе присутствует H_2SO_4 , раствор следует прокипятить с концентрированной HCl , прежде чем добавлять хлорид олова. Для сравнения используют раствор чистого реагента.

По этой методике родий может быть определен в присутствии равных и меньших количеств иридия. Мешают определению платина, палладий, рутений, осмий, хром и золото. Не мешают медь, никель, кобальт. Вследствие значительной разницы в спектрах поглощения комплексов родия и платины с SnCl_2 в указанных выше условиях можно одновременно определить оба металла (метод смешанной окраски) [760].

В случае применения бромидов олова чувствительность реакции повышается до $0,0035 \text{ мкг/см}^2$. Окраска подчиняется закону Бера в интервале концентраций $0,8-1,6 \text{ мкг/мл}$, однако удовлетворительные результаты получаются в интервале $0,4-4,0 \text{ мкг/мл}$. Образующаяся окраска недостаточно устойчива, кроме того она чувствительна к воздействию света. Для увеличения ее устойчивости предложено перед добавлением реагента вводить в раствор хлорную кислоту. Методика применима к растворам родия, которые в ходе анализа

подвергались выпариванию с серной кислотой. Определению мешают другие платиновые металлы. Иридий не мешает, если он присутствует в эквивалентных количествах. Неблагородные металлы мешают определению.

Определение родия с помощью бромида олова [848]. Анализируемый раствор, содержащий 10—100 мкг Rh в 5 мл, вносят в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 10 мл 70%-ной HClO_4 , затем 2 мл бромида олова (20%-ный раствор SnO в 40%-ной перегнанной HBr), разбавляют водой до метки и через 20 мин. измеряют оптическую плотность при 427 нм по отношению к раствору реагента.

Если пробу перед определением выпаривали с H_2SO_4 , то охлажденный раствор смешивают с 5 мл воды и 0,5 мл концентрированной HBr , кипятят 5 мин., охлаждают, добавляют 8 мл концентрированной HClO_4 , затем 1 мл реагента, разбавляют до 25 мл и спустя 8 мин. измеряют оптическую плотность при длине волны 427 нм.

При определении от 0,4 до 4 мкг/мл родия ошибка составляет 0,2%. Ионы хлора мешают определению, так как в их присутствии в спектре появляется еще один максимум поглощения. Чтобы не вводить ионов хлора, реагент готовят раствором SnO в HBr .

Комплекс родия с SnBr_2 в отличие от аналогичного комплекса иридия экстрагируется изоамиловым спиртом. Это обстоятельство использовано для разделения и определения родия и иридия при их содержаниях от 0,01 до 0,1 мкг [1824].

Определение родия и иридия после экстракционного разделения их комплексов с бромидом олова [1824]. Испытуемый раствор выпаривают на водяной бане в присутствии 2 мл 2%-ного раствора NaCl (большие количества NaCl не мешают). Сухие соли растворяют в 5 каплях 47%-ной HBr , затем добавляют 5 мл воды. Раствор переносят в делительную воронку, обмывают стакан последовательно 5 мл 6%-ного раствора SnBr_2 , 16%-ной HBr и 5 мл 27%-ного раствора HClO_4 ; растворы сливают в делительную воронку. Смесь оставляют на 10 мин., перемешивая время от времени, а затем экстрагируют несколькими миллилитрами изоамилового спирта и определяют родий, измеряя оптическую плотность при 429 нм.

В делительную воронку, где находится водный раствор, содержащий иридий, добавляют 3 мл HClO_4 , перемешивают и помещают на некоторое время на водяную баню. Когда окраска разовьется, снимают с бани, охлаждают 5 мин., доводят водой до нужного объема и определяют иридий, измеряя оптическую плотность раствора при 403 нм.

В присутствии *иодида калия* интенсивность окраски, возникающей при реакции родия(III) с SnBr_2 , возрастает. Чувствительность определения родия увеличивается до 0,009 мкг/см². Предполагают, что в растворе образуются комплексы, содержащие Rh, Sn, I^- и Cl^- . Метод рекомендуют для определения очень малых количеств родия [834].

Для определения родия используют собственную окраску комплексных хлоридов и иодидов. Эти комплексные ионы устойчивы в присутствии значительного избытка иона соответствующего галогена. Методика, использующая желто-оранжевую окраску комплексного иодида родия [504], значительно более чувствительна, чем методика с использованием малиново-красного комплексного хлорида родия [307]. Однако последняя более избирательна — не мешают определению платина (II) и большие количества иридия.

Окраска комплексного хлорида родия $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ не изменяется под действием слабых восстановителей, которые применяют для превращения окрашенных хлоридов Ir(IV) и Pt(IV) в бесцветные хлориды Ir(III) и Pt(II) .

Определение родия в виде $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ -нона в присутствии иридия и платины [307]. Метод используют для определения больших количеств родия. Не мешают определению палладий (0,5), рутений (4,0), медь (20), железо (25), никель (100). В скобках указано допустимое процентное содержание элементов по отношению к содержанию родия. Относительная ошибка определения не превышает 3,3%.

Раствор комплексного хлорида родия в 2 *N* HCl , содержащий 30—350 $\mu\text{г}/\text{мл}$ родия, нагревают до 60—70° C и приливают 1—3 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламина для восстановления иридия до (III) и платины до (II). Охлаждают, переводят в мерную колбу, разбавляют 2 *N* HCl и фотометрируют при 490 нм . При малом содержании иридия и платины в пробе раствором сравнения служит 2*N* HCl .

При содержании иридия и платины $\geq 1,5 \text{ мг}$ в качестве раствора сравнения используют раствор иридия и платины (с концентрацией этих элементов, равной их концентрации в восстановленном испытуемом растворе), к которому прибавляют солянокислый гидроксиламин.

Предложен еще один неорганический реагент для определения родия — **азид натрия** [1411], образующий при реакции с хлорородиатом в растворе смесь соединений, характеризующихся красно-розовой окраской ($\lambda_{\text{max}} = 405$ и 480 нм). Определение по первой полосе поглощения более чувствительно, однако рекомендуют пользоваться второй, чтобы избежать влияния других элементов. Метод применим в присутствии 25-кратных количеств Cd , Zn , Hg , Al , щелочноземельных металлов. Не мешают 4—5-кратные количества осмия и рутения и равные количества иридия. Ag и Pb образуют нерастворимые азиды, Sr , Th , Ti , Zr — нерастворимые гидроокиси.

Определение родия по окраске соединений, содержащих родий в высших степенях окисления

При действии сильных окислителей родий(III) образует синефиолетовые растворы, в которых его степень окисления превышает (III) (см. стр. 44). Гипохлорит натрия [765] окисляет родий(III) в ацетатных растворах с pH 11, гипобромит натрия [1558] — в щелочных растворах с pH 11, висмутат натрия [7] и персульфат аммония [353] — в сернохислой среде.

Методы, основанные на образовании соединений родия высших степеней окисления, применимы в присутствии больших количеств платины или палладия: так, при применении гипохлорита определяют родий в присутствии 25-кратного количества палладия. Персульфат аммония был применен для определения родия в сплавах Pt — Rh с содержанием родия 5—10% [353]. При использовании *гипобромита* не мешает 10-кратный избыток платины; при окислении висмутатом не мешают ни один из этих металлов.

Определение родия при помощи гипобромита натрия [1558]. К аликвотной части раствора, содержащей 0,1—1,0 мг родия, по каплям добавляют раствор NaOH до нейтральной реакции. затем добавляют 10 мл раствора гипобромита, разбавляют до 25 мл и через 1 час измеряют оптическую плотность при длине волны 530 нм.

В растворах, содержащих платину при отношении Pt : Rh = 10 : 1, оптическую плотность лучше измерять при длине волны 540 нм, так как в этих условиях соединение платины почти не поглощает света, а светопоглощение родия уменьшается незначительно. Иридий, палладий, осмий и рутений мешают определению.

Примечание. Раствор гипобромита натрия готовят, растворяя 100 мг брома в 200 мл 6 N NaOH. Затем добавляют щелочь до pH 11,2 и разбавляют раствор до 500 мл.

Определение родия при помощи органических реагентов

Нитрозоамины, в частности *n*-нитрозодиметиланилин [1919] и *n*-нитрозодифениламин [1794], образуют при реакции с комплексным хлоридом родия(III) растворимые в воде ярко-красные комплексы ($\lambda_{\text{max}} \sim 500$). *n*-Нитрозодиметиланилин считается одним из самых чувствительных реагентов, однако он не избирателен. *n*-Нитрозодифениламин в 4 раза менее чувствителен, но количества платиновых и неблагородных металлов, не мешающих определению родия, в ряде случаев почти в 10 раз больше. Содержание рутения может составлять до 18% от количества родия, платины — до 14%. Железо, кобальт, никель и медь не мешают, если их количества превышают содержание родия в 1,5—2 раза. Иридий, палладий и осмий могут присутствовать только в незначительных количествах (2—5% от количества родия).

Определение родия при помощи *n*-нитрозодиметиланилина [1919]. Аликвотную часть пробы, содержащую от 3,8 до 25 мкг родия, помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 1 мл ацетатного буферного раствора (pH 4,5) и 2 мл реактива, разбавляют до 10 мл дистиллированной водой. Пробу нагревают на водяной бане при 90° С в течение 10 мин. Охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 510 нм по отношению к холостому опыту.

Для того чтобы гарантировать воспроизводимость результатов, необходимо точно придерживаться рекомендованных количеств буферного раствора, объема нагреваемого раствора и времени нагревания. Оптимальные концентрации родия 0,3—1,1 мкг/мл.

Примечание. Продажный *n*-нитрозодиметиланилин очищают перекристаллизацией из 25%-ного спирта. Раствор, содержащий 2,5 мг/мл *n*-нитрозодиметиланилина, готовят растворением 250 мг в 100 мл абсолютного спирта и сохраняют в склянке с притертой пробкой; такой раствор устойчив в течение 6 недель.

Нитрозоафтолы (α -нитрозо- β -нафтол и β -нитрозо- α -нафтол) при взаимодействии в слабокислой среде с соединениями родия дают нерастворимые в воде осадки, хорошо растворимые в органических растворителях, например в хлороформе. Экстракционно-фотометрические методы, использующие окраску этих соединений, рекомендуют для определения > 3 мг родия [1310].

Метод, использующий дифенилкарбазон, тоже экстракционно-фотометрический [752]. Он недостаточно избирателен, однако весьма

чувствителен и позволяет проводить определение родия в хлорно-кислых растворах.

Гетероциклические пиридилазосоединения 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) [116] и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) [109, 1793] образуют с родием(III) яркоокрашенные комплексы. Состав комплексов с ПАР зависит от pH. Зеленый комплекс родия с ПАН хорошо растворим в органических растворителях. Максимумы поглощения раствора в хлороформе находятся при 600, 630 и 660 *нм*. Рекомендуется для одновременного определения с иридием, комплекс которого с ПАН поглощает при 550 *нм*. Различие в температуре образования комплексов с ПАН родия и палладия позволяет определять эти элементы в одном растворе последовательно. Метод был проверен на производственных родиевых концентратах.

Определение родия совместно с иридием и палладием в присутствии других платиновых металлов при помощи 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) [109]. При определении родия и иридия в одном и том же растворе слабокислый испытуемый раствор, содержащий 1,1—3,8 *мкг/мл* Rh и 3,6—12,5 *мкг/мл* Ir, помещают в колбу емкостью 25 *мл*, добавляют 2 *мл* ацетатного буферного раствора pH 5,1 (2 *М* ацетат натрия + уксусная кислота), затем 4 *мл* раствора реагента (0,5 *мкг/мл*) и нагревают в кипящей водяной бане. Охлаждают, экстрагируют тремя порциями хлороформа по 5 *мл*. Собирают экстракты в колбу емкостью 25 *мл*, разбавляют до метки хлороформом и измеряют оптическую плотность по отношению к холостому опыту при 550 и 598 *нм*.

Рассчитывают концентрацию родия и иридия по уравнениям

$$\text{Rh}(\text{мкг/мл}) = 9,65 D_{598} - 6,13 D_{550};$$

$$\text{Ir}(\text{мкг/мл}) = 31,9 D_{550} - 22,0 D_{598}.$$

При определении родия и палладия [109] в одном и том же растворе испытуемый раствор, содержащий 20—100 *мкг* Rh(III) и 50—500 *мкг* Pd(II), подкисляют 5*N* H₂SO₄ до pH 1,2—2,6, разбавляют водой до 10 *мл*, прибавляют 4 *мл* 4·10⁻³ *М* раствора ПАН в диметилформамиде, перемешивают, нагревают 3 *мин*. в кипящей водяной бане (для ускорения образования комплекса палладия), охлаждают и экстрагируют Pd(II) 9 *мл* хлороформа, встряхивая 3 *мин*.

Экстракт разбавляют растворителем до 25 *мл* и измеряют оптическую плотность при 670—690 *нм* в кювете 0,5 *см*.

К водной фазе, оставшейся после отделения палладия, добавляют еще 1 *мл* реагента, разбавляют до 30 *мл* водой, перемешивают и нагревают 50 *мин*. в кипящей воде. Охлаждают, экстрагируют 13 *мл* хлороформа 10—15 *мин*., разбавляют растворителем и измеряют оптическую плотность при 600 и 640 *нм* в кювете 2 *см*.

При определении меньших количеств родия (4—20 *мкг*) количество растворителя уменьшают до 10 *мл* и оптическую плотность измеряют в кювете 5 *см*.

Определению 100 *мкг* родия по этой методике не мешает присутствие 1 *мг* Ir (III) или (IV), 200 *мкг* Ru(IV), 400 *мкг* Os(IV), 350 *мкг* Pt(IV), 5 *мг* Ag(I), 100 *мкг* Au (III).

Тиокислоты — тиогликолевая [432] и тиояблочная [1869] — взаимодействуют при нагревании с комплексными хлоридами родия с образованием комплексов желтого цвета. В случае тиояблочной кислоты реакция протекает при pH 1—2; тиогликолевая кислота реагирует с родием в более кислой среде (0,5—1,5 *N* HCl). С этими реагентами взаимодействует также палладий (см. стр. 313), но в

более мягких условиях — при комнатной температуре. Различие в температурных условиях образования положено в основу методов определения их в одном и том же растворе.

В методике с тиогликолевой кислотой образовавшийся при комнатной температуре комплекс палладия экстрагируют, а затем в водном растворе определяют родий. В методике с тиюблочной кислотой родий определяют по разности между суммарным поглощением комплексов родия и палладия с реагентом и поглощением комплекса палладия, образовавшегося при комнатной температуре. Допустимое отношение палладия к родию лежит в пределах от 1 : 1 до 60 : 1.

На таком же принципе основан метод совместного определения 0,8—2,5 мг/мл родия и 1,0—4,2 мг/мл палладия при помощи солянокислого 2-диэтиламиноэтантиола [1780]. Допустимое отношение Rh : Pd в этом методе меньше, чем в предыдущем [1869], и составляет не более 0,5 : 1. Не мешают равные количества иридия и железа, 5-кратный избыток золота и 30-кратный никеля. Допустимые количества других платиновых металлов ограничены.

N, N'-бис-(3-Диметиламинопропил)дитиооксанид [1263] тоже позволяет определять родий и палладий в одном растворе вследствие различных температурных условий образования комплекса родия и палладия с реагентом. Допустимое содержание палладия не должно превышать пятикратного. Метод менее чувствителен, чем метод, использующий тиюблочную кислоту. Комплексы с реагентом иридия и платины образуются, как и комплексы родия, при нагревании и характеризуются полосами поглощения при 460 и 490 нм соответственно, расположенными вблизи полос поглощения родия (350 и 420 нм) и палладия (427 нм). Предложены методики определения родия и палладия в смесях Rh, Pd, Ir и Rh, Pd, Pt. Попытки определить родий в смесях Rh, Pt, Ir оказались неудачными. Рутений и осмий предварительно отгоняют.

Гетероциклические соединения, содержащие атомы серы и азота, — 2-меркаптобензимидазол [365], 2-меркапто-4,5-диметилтиазол [1673, 1675] обладают достаточно высокой чувствительностью, близкой для всех реагентов. Они интересны тем, что позволяют определять родий в присутствии иридия даже при его большом преобладании. В случае 2-меркаптобензимидазола [365] возможность одновременного определения родия и иридия возникает вследствие различия в скоростях реакций образования комплексов обоих металлов с реагентом и хлоридом олова(II). При использовании 2-меркапто-4,5-диметилтиазола [1673] образующийся в присутствии восстановителей (SnCl_2 или CrCl_2) комплекс родия отделиают от преобладающих количеств иридия экстракцией. Реагент нашел применение при анализе свинцовых корольков.

Определение родия с помощью 2-меркапто-4,5-диметилтиазола [1675]. Сернистый или солянокислый раствор с содержанием родия 0,5—8 мкг/мл помещают в колбу Эрленмейера, добавляют 10 мл концентрированной HCl, разбавляют до 40 мл и нагревают до кипения. Затем

добавляют раствор реагента (0,5 г реагента в 100 мл 50%-ного спирта) из расчета 2 мл на 1 мкг родия и кипятят в течение 1 часа, время от времени добавляя воду, чтобы объем оставался постоянным.

Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют до метки и измеряют оптическую плотность при 430 нм. Платина и золото образуют с реагентом труднорастворимые соединения, которые отфильтровывают перед измерением оптической плотности. Палладий рекомендуют отделять диметилдиоксимом, после чего определяют родий прямо в фильтрате. Иридий мешает определению. В случае его присутствия предложено отделять перед определением родий от иридия порошком сурьмы [1903]. Присутствие сульфат-ионов не мешает определению.

Предложена методика определения родия с этим реагентом в присутствии иридия при соотношении Rh : Ir до 1 : 800 [1673], основанная на селективной экстракции комплексов родия после добавления восстановителя (SnCl_2 или CrCl_2).

К раствору, 3—9 М по HCl, добавляют реагент (1 мл на каждые 100 мкг Rh), 10 капель 10%-ного раствора $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 2 N HCl для восстановления иридия (IV) и экстрагируют комплекс родия дважды хлороформом порциями по 15 мл. Иридий в этих условиях не экстрагируется. Экстракт выпаривают на водяной бане, остаток растворяют в 5 мл этанола, кипятят с 25 мл 2,5 М HCl, охлаждают, помещают в колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой и измеряют поглощение при 430—435 нм.

Присутствие H_2SO_4 в растворе допустимо, но в том случае, если раствор был выпарен с H_2SO_4 , в хлороформный экстракт переходит какой-то продукт желтого цвета, мешающий определению родия. В таких растворах можно определять родий в присутствии иридия, используя в качестве восстановителя CrCl_2 . К испытуемому раствору добавляют 5 мл раствора Li_2SO_4 (13,5 г Li_2SO_4 в 100 мл H_2SO_4) и выпаривают до кристаллизации.

Охлаждают, растворяют при нагревании в 5 мл воды, снова охлаждают, переносят в делительную воронку. Добавляют равный объем концентрированной HCl и несколько капель свежеприготовленного 1 N раствора CrCl_2 , избыток реагента, экстрагируют хлороформом и определяют родий при помощи SnCl_2 .

5-Амино-2-бензимидазолтиол [1738] образует при нагревании с хлоридом родия комплекс, обладающий интенсивной полосой в ультрафиолетовой области спектра. Палладий реагирует с этим реагентом при комнатной температуре. Поэтому возможно определение родия по разности между суммарным содержанием этих элементов и содержанием палладия. Помехи со стороны рутения, иридия и неблагородных металлов устраняют, добавляя двунатриевую соль ЭДТА. В этом случае допустимо присутствие следующих количеств посторонних примесей (в частях по отношению к родию): Ru — 1; Ir, Cu — 2; Ni — 4; Zn — 8; Cd, As, Pb — 10; Cl^- , NO_3^- , $\text{SO}_4^{2-} > 80$.

Иридий

В спектрофотометрических методах определения иридия применяют реакции нескольких типов: 1) образование окрашенных комплексов иридия (IV) с неорганическими лигандами — хлороиридата [306, 307, 1312], сульфатов и фосфатов [471, 753, 761, 1445], аквагидроксокомплексов [749, 1445], гидроксосоединения [1008],

Спектрофотометрические методы определения иридия

Реагент или фотометрируемое соединение	Степень окисления иридия в фотометрируемом растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения		Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, рН	температура, °С	время развития окраски, мин.	интервал концентрации, мкг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность, (мкг/мл)	мешают	не мешают	
$[\text{IrCl}_6]^{2-}$	IV	HCl	Без нагревания	—	1,6—160	488	(1,6)	Pd, Pt, Ru, Fe, Cu	Rh, Ni (1:1)	[306, 307, 1312]
NaOH (KOH)	IV	0,1 M KOH	80—90	10	4—75	313	—	Pt, Pd, Rh, Ru	—	[1008]
H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4	IV	"	150	3—4	4—63	570	4570	—	Ограниченные количества Pd, Pt, Rh, Cu, Ni, Fe	[471, 753, 761]
$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	IV	"	92	6 час.	2,5—25	510	1790	—	Ограниченные количества Rh, Pt и Pd	[1445]
HClO_4	IV	"	150	—	5—100	510	—	Pd, Pt, Au	—	[749]
SnBr_2	III	HCl, HBr	84	2	0,5—3,0	402	~50 000	Pt, Pd, Rh, Ru, органические вещества	Cu, Ni, Co, Sb, Ti, Fe	[849, 934, 1562, 1824, 1903]
То же с экстракцией диантипирилметаном	III	HCl, HBr	84	2	1—60	400	49 600	То же	То же	[241]
SnJ_2	III	1,3N HCl	100	3	0,8—11,7	446	15 000	Pt, Pd, Rh, Ru	Cu, Ni, Co	[835]
<i>n</i> -Нитрозодиметиланилин	—	7	70	40	1,5—10	530	19 300	То же	—	[1900]
ЭДТА	III	11—12	80—90	10	5—60	313	3200	" "	—	[1456]

Реагент или фотометрируемое соединение	Степень окисления иридия в фото-метрируемом растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения		Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, рН	температура, °С	время развития окраски, мин.	интервал концентраций, мкг/мл	λ , н.м	ϵ или чувствительность (мкг/мл)	мешают	не мешают	
1-(2-Пирилазо)-2-нафтол (ПАН)	IV	5	~100	60	3,6—12,5	550	10 300	Pt, Pd	Rh	[1793]
4,4,4-Трифтор-1,2-тиенил-1,3-бутадиен	III	8,5	Без нагревания	Мгновенно	7—35	435	12 600	Fe, Cu, U	Pt, Pd, Rh (1:2)	[1637]
Оксихинолин	—	4,7—6,2	~100	20 час.	—	260	20 000	—	Pt, Pd	[315]
8-Оксихинальдин	—	4,6	~100	30 час.	—	265	11 300	—	—	—
Бромид тетрафенил-фосфония	IV	HCl	Без нагревания	Мгновенно	2,4—60	450—500	—	Pt, Pd, Os, Ru	Rh (1:30)	[1513]
Диантипирилпропил-метан	IV	HCl	То же	„	4—40	498	5000	Pt, Pd	Rh	[99]
o-Дианизидин	IV	HCl	„	„	2—20	530	12 500	Pt, Pd, Rh, Ru, Ni, Cr, Au, окислители	—	[845]
Лейкокристаллический фиолетовый	IV	3,5—4,7	„	„	0,5—4,0	590	48 000	Au, Rh, Fe	Pt, Pd, Co (1:50),	[749]
Малахитовый зеленый	IV	HCl	„	„	—	—	(0,16)	Au, Pd	Pt, Rh, Os	[644]
Бензидин	IV	—	„	„	—	—	(0,1)	Pt, Au	Rh, (Pt)	[579]

соединений с галогенидами олова [835, 849, 934, 1312, 1562, 1824, 1903]; 2) образование комплексов иридия с органическими лигандами, относящимися к различным классам, — *n*-нитрозодиметиланилином [1900], ЭДТА [1456], 2,4-пиридилазорезорцином (ПАР) [1793], 4,4,4-трифтор-1,2-тиенол-1,3-бутадиеном [1637] и оксихинолином [315]; 3) окисление иридием(IV) органических соединений: бензидина [579], *o*-дианизидина [845], лейкооснований малахитовой зеленой [644] и кристаллического фиолетового [749] с образованием фотометрируемой окисленной формы реагента.

Галогениды иридия и комплексы с галогенидами олова(II) образуют с органическими основаниями — производными антипирина и тетрафенилфосфония — окрашенные ионные ассоциаты, экстрагируемые органическими растворителями [99, 1513]. В табл. 58 охарактеризованы все спектрофотометрические методы определения иридия.

Из всех известных методов наиболее чувствительны методы, использующие галогениды олова. Однако применимы эти методы только в отсутствие других платиновых металлов. Другой весьма чувствительный реагент — лейкокристаллический фиолетовый — более избирателен: из благородных металлов мешают только золото и родий.

Наиболее интересны методы, позволяющие определение иридия в присутствии родия, так как эти сопутствующие друг другу металлы трудно разделимы. В присутствии ограниченных количеств родия иридий можно определять по фиолетовой или малиновой окраске, образующейся при выпаривании растворов с высококипящими кислотами (H_3PO_4 и H_2SO_4) и окислителями [HNO_3 , $HClO_4$, $Ce(IV)$] [471, 753, 761]. Эти методики применимы и в присутствии платины и были использованы при анализе сплавов Ir — Pt с содержанием иридия от 2,5 до 25% [353]. В присутствии более значительных, чем в предыдущем методе, количеств родия, а также при небольших содержаниях платины иридий определяют по окраске хлороиридат-иона [306, 307]. Довольно избирателен экстракционно-фотометрический метод с 4,4,4-трифтор-1,2-тиенол-1,3-бутадиеном [1637]. Он позволяет определять до 800 мкг иридия в присутствии 1000 мкг платины и палладия и 1500 мкг родия.

Из других методов, включающих экстракцию, допускают присутствие значительно преобладающих количеств родия методы, основанные на образовании ионных ассоциатов $[IrCl_6]^{2-}$ с диантипирилпропилметаном [99] или тетрафенилфосфонием [1513]. Экстракционно-фотометрический метод с ПАН [1793] годится лишь при ограниченных соотношениях родия и иридия. Для определения иридия в присутствии платины и палладия рекомендуют оксихинолин и оксихинальдин [315].

Определение иридия по окраске его комплексов с неорганическими лигандами

Метод определения иридия по собственной окраске гексахлороиридата основан на измерении поглощения при 488 нм в спектре $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ -иона. Комплексные хлориды иридия(III), родия(III) и платины(II) и (IV) в этой области спектра не поглощают света. Метод применим для определения от 1,6 до 160 мкг/мл иридия в солянокислых растворах, содержащих (в % по отношению к иридию): платины — 5—40, палладия — 60, рутения — 2, меди — 60, железа — 25 и никеля — 100 и значительные количества родия.

Определение иридия в присутствии родия по окраске гексахлороиридата [306, 307]. Анализируемый раствор, содержащий обычно смесь Ir(IV) с Ir(III), переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и доводят до метки 2M HCl. Отбирают две аликвотные части с содержанием иридия от 4 до 50 мкг. В одной из них весь иридий окисляют до Ir(IV), в другой — весь иридий восстанавливают до Ir(III). Для окисления иридия к первой аликвоте приливают 5—6 мл хлорной воды и кипятят в течение 3—10 мин. Затем прибавляют еще 2 мл хлорной воды и кипятят еще 1—2 мин. Избыток хлорной воды не мешает. (Можно также окислить иридий HNO_3 или H_2O_2 .) Вторую аликвотную часть раствора, предназначенную для восстановления иридия, нагревают до 60—70° С и добавляют 1—3 мл 10%-ного раствора гидросиламина.

Оба раствора охлаждают, переводят в мерные колбы (емкостью 50 или 25 мл), доводят до метки 2 M HCl и измеряют при 488 нм оптическую плотность «окисленного» раствора. В качестве раствора сравнения используют «восстановленный» раствор.

При построении калибровочных графиков в качестве растворов сравнения используют раствор иридия (III). Применяют кюветы с толщиной слоя 5—50 мм. Относительная ошибка определения иридия в количествах 4—50 мкг не превышает 3—4%.

Комплексный хлорид иридия(IV) образует с тетрафенилфосфонием [1513] и диантипирилпропилметаном [99] соединения типа $[\text{RNH}_2]_2\text{IrCl}_6$, экстрагируемые органическими растворителями. Оптические характеристики экстрактов близки к характеристикам водного раствора гексахлороиридата. Чувствительность определения с помощью этих экстракционно-фотометрических методов не больше, чем при измерении поглощения водного раствора $[\text{IrCl}_6]^{2-}$. Однако экстракция позволяет существенно уменьшить объем раствора и повысить чувствительность. При использовании тетрафенилфосфония определению не мешает родий даже при 30-кратном его избытке. Однако остальные платиновые металлы тоже экстрагируются в органическую фазу, и допустимые их количества очень невелики. В случае диантипирилпропилметана влияние осмия, платины, палладия и рутения не обсуждалось; родий не мешает даже при 100—1000-кратных количествах.

Экстракционно-фотометрическое определение иридия при помощи бромида тетрафенилфосфония [1513]. К 15—20 мл солянокислого (0,1 N по HCl) раствора, содержащего от 2,4 до 60 мкг/мл иридия в форме $[\text{IrCl}_6]^{2-}$, прибавляют 3 мл 2%-ного водного раствора бромида тетрафенилфосфония и хлороформ в количестве, выбранном в зависимости от содержания иридия и величины кюветы спектрофотометра. Встряхивают смесь

в течение 3 мин., после чего фазы разделяют. Хлороформный слой фильтруют через сухой фильтр и измеряют светопоглощение при 450 или 500 нм.

В присутствии нитратов, перхлоратов и сульфатов определение иридия невозможно. Концентрация нейтральных солей должна быть минимальной. Поскольку коэффициент экстракции зависит от кислотности и концентрации реагентов, все условия должны быть тщательно соблюдены.

Методика определения иридия с диантипирилпропилметаном [99] почти идентична приведенной выше. В качестве растворителя используют дихлорэтан.

Методики, использующие галогениды олова(II), как уже упоминалось выше, относятся к самым чувствительным. Устойчивость комплексов иридия с галогенидами олова возрастает с увеличением атомного номера галогена. Окраска соединения с хлоридом олова(II) неустойчива и для количественных целей не может быть использована [1312].

Напротив, при взаимодействии хлорида иридия с бромидом олова(II) или с хлоридом олова(II) в растворе бромистоводородной кислоты возникает интенсивная желтая окраска, пригодная для фотометрирования. Наибольшая интенсивность светопоглощения наблюдается в случае бромида олова, наименьшая — в случае иодида олова [835]. Однако применимы эти методы только в отсутствие других платиновых металлов.

Определение иридия при помощи бромида олова [849]¹. Методика рекомендуется для определения иридия в пределах концентраций 0,5—3,0 мкг/мл. Оптимальные концентрации олова (II) и бромид-иона, согласно [934], равны соответственно 0,05 и 2 М. Вещества, окисляющие иридий(III), должны быть предварительно разрушены, так же как и органические вещества, если они присутствуют в растворе. Определению иридия не мешают (в мкг/мл): медь — 40, никель — 20, кобальт — 10, железо — 16, сурьма — 80, хром — 13, титан — 6. Метод удобно применять после экстракционного отделения родия [1824] (см. стр. 426).

Испытуемый раствор иридия помещают в пробирку емкостью 20 мл и разбавляют водой до 5 мл. Добавляют 5 мл концентрированной бромистоводородной кислоты, помещают пробирку в кипящую водяную баню и нагревают в течение 10 мин., а затем охлаждают в воде до 15° С. Затем добавляют 5 мл раствора SnCl₂ в НВг. (Реактивом служит 25%-ный раствор SnCl₂·2H₂O в 40%-ной НВг.) Жидкость перемешивают, пробирку опускают в горячую воду на 2 мин., в течение которых реакционную смесь нагревают примерно до 84° С. Контроль температуры весьма важен. Затем охлаждают примерно до 15° С, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и измеряют оптическую плотность при длине волны 402 нм, применяя в качестве раствора сравнения чистый раствор реактива.

Определению иридия не мешает H₂SO₄ (менее 2 мл) в том случае, если раствор нагревают с H₂SO₄ на водяной бане не более 2 мин. Присутствие > 2 мл концентрированной H₂SO₄ приводит к повышению оптической плотности. Если раствор предварительно был нагрет до паров SO₃, то оптическая плотность занижается. Чтобы избежать мешающего влияния H₂SO₄, раствор после отдымливания охлаждают, добавляют концентрированную НВг и кипятят в маленьком стакане, накрытом часовым стеклом, до тех пор, пока объем раствора не достигнет 1—2 мл. После этого раствор охлаждают, переносят в пробирку емкостью 20 мл, добавляют 5 мл НВг и далее поступают так, как описано ранее.

¹ Приведена методика [849], несколько измененная на основании исследований, проведенных в лаборатории ИОНХ АН СССР.

Комплекс иридия с бромидом олова образует ионный ассоциат с органическим основанием — диантипирилметаном. Это соединение экстрагируется органическими растворителями. Экстракт обладает теми же оптическими характеристиками, что и водный раствор комплекса иридия с бромидом олова: $\lambda_{\max} = 400 \text{ нм}$, $\varepsilon = 49 \text{ 600}$. Закон Бера выполняется при концентрациях от 1 до 60 мкг/мл . Определению не мешают сульфат-ионы. Мешают хлориды и все платиновые металлы. Большие количества железа, меди, никеля и кобальта отделяются при экстракции.

Метод применялся для анализа богатых иридием сульфатных ванн, содержащих много железа, меди и никеля [241].

Реакция хлоридов иридия с *йодидом олова* менее чувствительна к изменению кислотности растворов, температуры, содержания серной кислоты, чем реакция с бромидом олова. Окраска раствора при хранении в темном месте устойчива в течение 24 час. Закон Бера не соблюдается, однако результаты хорошо воспроизводимы. Ошибка определения 1,1—1,2%. Метод рекомендуется для определения от 0,8 до 11,7 мкг/мл иридия [835].

Фиолетовая окраска комплексных сульфатов и фосфатов иридия (см. гл. II), образующихся при выпаривании солянокислых растворов иридия с высококипящими кислотами (H_3PO_4 и H_2SO_4) и окислителями (HClO_4 , HNO_3) [353, 471, 753, 761], рекомендуется для определения довольно значительных количеств иридия (4—63 мкг/мл) в присутствии избыточных количеств платины и ограниченных количеств родия. Осмий и рутений улетучиваются в ходе подготовки растворов к фотометрированию.

Определение иридия при помощи смеси серной, фосфорной и хлорной кислот [471]. Испытуемый раствор, содержащий комплексные хлориды иридия (III) и (IV) или сульфаты иридия (III), выпаривают до минимального объема. К раствору приливают смесь трех кислот, общий объем которой не превышает 5—6 мл . Концентрации кислот в этой смеси можно выбрать в следующих пределах: для H_2SO_4 — 30—70%, для H_3PO_4 — 5—15%, для HClO_4 — 5—15%. Например, к пробе приливают 2 мл H_2SO_4 (уд. в. 1,84), 1 мл H_3PO_4 (уд. в. 1,43) и 1 мл HClO_4 (уд. в. 1,41). Если испытуемый раствор содержит H_2SO_4 , ее количество нужно учитывать при составлении смеси кислот.

Раствор выпаривают на песчаной бане до появления сине-фиолетовой окраски, после чего продолжают нагревание не более 3—4 мин. Охлаждают раствор водой и измеряют оптическую плотность в кюветах длиной 1 см при $\lambda = 570 \text{ нм}$. Средняя погрешность определения в пределах концентраций 4,26—63,0 мкг/мл составляет $\pm 1,4\%$.

Если наряду с иридием в растворе присутствует родий, то в процессе выпаривания растворов со смесью кислот происходит образование малорастворимого осадка, который удается растворить при нагревании разбавленного раствора на водяной бане. Однако такая обработка и, возможно, недостаточно полное растворение осадка отражаются на оптической плотности, если концентрация родия превышает 8—10 мкг/мл . Присутствие меди, никеля, железа в количествах до 200 мкг/мл понижает оптическую плотность раствора не более чем на 2%.

Малиновые растворы соединений **аквогидрохсокомплексов** типа $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_{6n-m}]^{+q}$ (см. гл. II), образующихся при выпаривании хлоридов иридия с хлорной кислотой [749], а также при реак-

ции серноокислых растворов с сульфатом церия [1445], тоже пригодны для определения иридия в присутствии некоторых количеств родия. В случае сульфата церия не мешает определению также и платина.

Определение иридия при помощи сульфата церия(IV) [1445]. Метод рекомендуют для определения от 2,5 до 25 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ I г. Определению таких количеств не мешает до 10 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ родия, а также до 40 $\mu\text{кг}/\text{мл}$ платины и палладия. В присутствии азотной кислоты результаты определения искажаются.

К 10—20 мл раствора, содержащего иридий, прибавляют 4 мл концентрированной H_2SO_4 и выпаривают до начала выделения паров SO_3 . Нагревают еще 5—10 мин. Затем раствор охлаждают, добавляют 35 мл воды и нагревают на водяной бане 5—10 мин. К нагретому раствору приливают 1 мл 0,1 N раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ и продолжают нагревание при 90—92° С в течение 6 час. После этого раствор охлаждают, разбавляют до 50 мл и измеряют светопоглощение при 510 нм по отношению к воде.

Определение иридия в виде гидроксокомплекса в щелочных растворах по интенсивной полосе поглощения в ультрафиолетовой части спектра (313 нм) возможно только в отсутствие других платиновых металлов [1008].

Определение иридия при помощи органических реагентов

Число органических реагентов, применяемых для спектрофотометрии иридия, по сравнению с их числом для других платиновых металлов очень невелико. Методика с *n*-нитрозодиметиланилином [1900] не избирательна. Также не избирательна методика, использующая реакцию иридия с ЭДТА в щелочной среде [1456]. Оптические характеристики образующихся соединений идентичны полученным в щелочных растворах иридия в отсутствие ЭДТА [1008]. Метод пригоден для определения сравнительно больших количеств иридия.

Комплексы иридия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) [1793], 4,4,4-трифтор-1,2-тиенил-1,3-бутадиеном [1637], оксихинолином и оксихинальдином [315] экстрагируются органическими растворителями и используются в экстракционно-фотометрических методах. Определению иридия с ПАН мешают палладий и платина. (Об определении иридия в присутствии родия с этим реагентом см. стр. 280). Второй реагент [1637] более избирателен, но, к сожалению, трудно доступен. С помощью оксихинолина и оксихинальдина можно определять иридий в присутствии платины и палладия, однако методика [315] очень продолжительна и плохо воспроизводима.

Методы, основанные на окислении иридием(IV) органических соединений

Из реакций такого типа [579, 644, 845] лучше всего изучены реакции с *o*-дианизидином [845] и с красителем трифенилметанового ряда — лейкокристаллическим фиолетовым [749]. Этот реагент относится к самым чувствительным для иридия. Он более избирателен, чем бромид олова. Платина и палладий не мешают определению

нию, даже если они присутствуют в количествах, больших, чем иридий, в 5—50 раз. Мешает железо, так как оно осаждается при выбранном значении рН. Мешают также родий и золото. Допустимые количества сульфат-ионов в растворах не превышают 0,01 М.

Определение иридия при помощи лейкооснования кристаллического фиолетового [749]. К испытуемому раствору приливают 10 мл 70—72%-ной HClO_4 и 10 мл концентрированной HNO_3 в смеси с H_3PO_4 (85%-ной), взятой с таким расчетом, чтобы в конечном растворе концентрация H_3PO_4 составляла бы 1 М. Смесь нагревают в конической колбе с дефлегматором. В ходе нагревания цвет раствора становится фиолетовым, затем медленно изменяется до бледно-желтого. Нагревание продолжают до прекращения испарения хлорной кислоты, что обнаруживается по бурному кипению раствора.

После охлаждения раствор разбавляют и кипятят 30 мин. Кипячение необходимо для удаления продуктов разложения HClO_4 — хлора и окислов хлора — и достижения максимального поглощения окрашенного раствора.

Аликвотную часть подготовленного таким образом раствора помещают в колбу емкостью 25 мл, прибавляют 1 мл 0,1%-ного раствора кристаллического фиолетового в 1 М H_3PO_4 , 10 мл ацетатного буферного раствора с рН 3,9 и объем доводят до 25 мл. Фиолетовая окраска появляется мгновенно и остается постоянной в течение 12 час.

Эталоном сравнения служит раствор реагентов. Светопоглощение измеряют при длине волны 590 нм в кювете длиной 1 см. Оптимальный интервал концентраций иридия 0,5—4,0 мкг/мл. Среднее стандартное отклонение, найденное для концентрации 2 мкг/мл, равно 0,6%.

Палладий

Количество методов, предложенных для спектрофотометрического определения палладия, очень велико и намного превышает их число для любого другого элемента платиновой группы. Такое положение объясняется, с одной стороны, практическими соображениями — потребностью в методах определения палладия, охватывающих широкий интервал его концентраций в любом сочетании с разнообразными сопутствующими элементами, а с другой стороны — свойствами палладия, который наряду с медью, никелем и другими элементами обычно используется для опробования вновь синтезированных органических реагентов.

подавляющее число реагентов, применяемых для фотометрического определения палладия, — органические. Число неорганических реагентов сравнительно невелико.

Критическое рассмотрение большого числа реагентов для спектрофотометрического определения палладия приводит к выводу о том, что, несмотря на их обилие, наиболее обеспечена реагентами область концентрации от 0,1 до 10 мкг/мл Pd. Концентрации палладия, выходящие за эти пределы, обеспечены реагентами в гораздо меньшей степени. Так, для спектрофотометрического определения тысячных и сотых долей микрограмма на миллилитр палладия предложено не более десяти реагентов, среди которых можно назвать уже давно известные — *n*-нитрозодиметиланилин и *n*-нитрозодифениламин, а также весьма перспективные, но менее

изученные 2-меркаптобензимидазол и некоторые 2,7-бис-азопродные хромотроповой кислоты (сульфонитрофенол М и диметилсульфозао III). Не велико и количество реагентов, пригодных для спектрофотометрического определения палладия в области от 10 до 100 мкг/мл Pd,— диметилдиоксим, 2-меркаптобензимидазол, 2-меркапто-4,5-диметилтиазол, 8-меркаптохинолин, бромид натрия.

Для определения палладия в наиболее широком диапазоне его концентраций могут быть использованы 2-меркаптобензимидазол (0,01—100 мкг/мл Pd), 8-меркаптохинолин (5—270 мкг/мл), 2-меркапто-4,5-диметилтиазол (7—172 мкг/мл), бромид олова (37—369 мкг/мл).

Среди отмеченных в настоящем разделе методик наиболее интересны те, которые допускают преобладающие или соизмеримые с палладием количества других элементов, сопутствующих палладию в природных и промышленных объектах.

При рассмотрении органических реагентов за основу их классификации были приняты структура входящей в их состав функционально-аналитической группы и природа ее донорных атомов. Принимая во внимание склонность палладия образовывать наиболее устойчивые комплексы с реагентами, содержащими азот и серу, органические реагенты, применяемые для спектрофотометрического определения палладия, разделяют на две группы — азотсодержащие и серусодержащие. В особую группу выделены реагенты, содержащие атомы азота, серы и кислорода в гетероцикле.

В раздел включены по возможности все реагенты, предложенные для спектрофотометрического определения палладия. Однако подробно охарактеризованы лишь наиболее интересные. Для этих реагентов в табл. 59 приведены условия проведения реакции. Небольшое число приведенных методик относится к наиболее чувствительным, избирательным или употребительным. Реагенты, не нашедшие пока практического применения и не имеющие особых достоинств, в таблицу не включены, но упомянуты в тексте с указанием литературного источника.

Определение палладия при помощи азотсодержащих органических реагентов

Диоксимы и монооксимы. Большая группа реагентов для спектрофотометрического определения палладия принадлежит к классу оксимов (α -диоксимов и монооксимов) и отличается высокой селективностью взаимодействия с палладием, достаточной чувствительностью ($\epsilon = 1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4$) и большой термодинамической устойчивостью образуемых с палладием комплексов (см. гл. II).

Среди диоксимов в качестве реагентов для спектрофотометрического определения палладия наиболее изучены диметилдиоксим [387, 427, 1527], метилдиоксим [427], 1,2-циклогександиондиоксим [488], 4-метил-1,2-циклогександиондиоксим [779], бензоилметилдиоксим [688], α -бензилдиоксим [488], 2,2'-дипиридилдиоксим [1238]

Характеристика спектральных и аналитических свойств некоторых реагентов на палладий

Реагент	Условия определения			ε или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
α-Фурилдиоксим	0,1—1,4 N HCl [1467]	Хлороформ	380	2,2·10 ⁴	1—3	Rh, Pt, Ru (IV), Ni, Co, Cu (при Pd : M=1·10 ³)	—	[286, 428, 707, 1338, 1467, 1779]
	pH 2,4—4,9 [428]	Бензол	297	2,5·10 ⁴		Fe (1 : 100), Au (1 : 30)	—	
Диметилдиоксим	pH 2 до 2M HCl, H ₂ SO ₄ ;	Хлороформ	270	9·10 ³	25—125 (295 нм)	Pd : M, Pb (1 : 1000), Ag (1 : 200), Ni, Cu (1 : 400)	Fe, Pt (II), Ir (III), Au (III), маскируют ЭДТА [754]	[387] [754]
	pH 2 до 0,8M HNO ₃ ; pH 1 [754]		370	1,9·10 ³	100—800	—	—	
1, 2-Циклогександиондиоксим	0,5—6,0	.	280	1,35·10 ⁴	1—10	Pd : M Pt (1 : 5), Rh (1 : 1), Ir (1 : 1), Ni (1 : 100), Pb (1 : 100), Cu (1 : 100), Fe (1 : 10)	—	[488]
Бензоилметилдиоксим	3,6	.	280, 273	2,2·10 ⁴	0,4—2,4	Pt, Ir, Rh, Ru, Co, Ni, Cu (Pd : M=1 : 1000)	Fe : Pd=50 : 1 (ЭДТА)	[688]
α-Бензилдиоксим	2,0—6,0	.	323—325	1,9·10 ⁴	0,4—4,0	—	—	[488]
Фенил-α-пиридилкетоксим	8—9	.	410 340	3·10 ⁴ 5·10 ⁴	2—10 1,5—8,0	Be, Mg, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg (II), Al, Pb, Bi, Mn, V, Fe (III), Ru, Rh, Os, Ir, Pt, Au	Au, CN ⁻ ; Fe, Cu, Co, Ni, маскируют ЭДТА	[1734]

Таблица 59 (продолжение)

Реагент	Условия определения			s или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)	λ , нм			не мешают	мешают	
β -Нитрозо- α -нафтол	1,0—2,0 [1665]	Толуол, хлороформ	308 385 370	(2,1—2,2)·10 ⁴	1—5 0,1—10 [286]	Pt (IV), Ir, Rh, Ru	Fe (III), Co, Cu, Ni, Cr; маскируют ЭДТА, мешает CN ⁻	[286, 311, 942, 1308, 1665]
α -Нитрозо- β -нафтол	Нейтральная, слабощелочная	Хлороформ	420	—	0,5—5,0	Pt-металлы	Co, Ni, Cu, Cr, Fe	[727, 942, 1308]
Нитрозо-R-соль	pH 5,57 до 0,1N HCl, 0,05N HNO ₃ [332], 2,6N CH ₃ COOH [1748]	Вода	510 520—560 [1123]	1,2·10 ⁴ 9,7·10 ⁴ [310]	1,28—4,27 0,1—2,6	Os, Ir, 40-кратный избыток Pt, Ru, Au и (в мг/л): Fe (200), Pb (800), Co (5), Ni (400), Cu (200)	Cl ⁻	[286, 310, 332, 777, 1123, 1688, 1748, 1759]
<i>n</i> -Нитрозо-дифенил-амин	1,8—2,1	Вода, <i>n</i> -бутанол, диэтилоксалат, хлороформ	525 546	5,3·10 ⁴ 3,8·10 ⁴	0,04—1,0 [286] 0,25—5,0 [1429] 0,05—3,0 [79]	Pt, Rh, Ru, Ir, Os, Ag [115]	Au, Cr (III), CN ⁻ , J ⁻ , окислители	[286, 454, 1429, 1549, 1673, 1945]
<i>n</i> -Нитрозо-диметил-анилин	4; 4—5,2 [1549]	Вода— этанол	510	5,3·10 ⁴ [286]	0,25—1,0	Pt, Cu, Ni	—	[286, 1079, 1175, 1549, 1737, 1944]
1-(2-Пирридино)-2-нафтол (ПАН)	2,2±0,2 2—4	Хлороформ	525 620—626 675—678	6,5·10 ⁴ 1,6·10 ⁴ — 1,27·10 ⁴ (1,4—1,56)·10 ⁴	— 1—20	Pt, Ir, Rh, Os, Au, Ag, Hg	ЭДТА Маскируют Fe, Co, Ni, Cu	[124, 388, 530, 1017]

Реагент	Условия определения			λ или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
5-(5-Бром-2-пиридазо)-2-моноэтиламино- <i>m</i> -крезол (5-бром-ПААК)	0,5—7 <i>N</i> H ₂ SO ₄ или HCl	Хлороформ, этилацетат	530	4,0·10 ⁴	1,0—2,0	Ni, Co, Ir, Ru, Rh, 10—15-кратные количества Pt	—	[231]
5-(2-Пиридазо)-2-диэтиламино-фенол (ПААФ)	0,5—7 <i>N</i> H ₂ SO ₄ или HCl	Хлороформ	560	4,7·10 ⁴	0,2—3,0	Al, Se, Te, Ni, Co, Ru, Rh, Ir, Pt	—	[231]
1-(2-Пиридазо)резорци (ПАР)	pH 4—7; 0,1—7 <i>N</i> H ₂ SO ₄	Циклогексанон, изобутанол, этилацетат	510 440 630	1,8·10 ⁴ 1,8·10 ⁴ 0,9·10 ⁴	0,2—2,0 1—10 2—12	Pt-металлы (Pd : M=1 : 50), Cu, Ni, Co, Fe (III) (1:1000), Ag (1:500)	—	[112, 283]
1-(2-Тиазолидазо)нафтол (ТАН)	pH 5,5 до 13 <i>N</i> H ₂ SO ₄	Хлороформ	466, 675, 708, 738	1,0·10 ⁴	1—7	Cu, Co, Ni, Fe (III) и преобладающие количества Pt-металлов	Ag осаждают в виде AgCl	[117, 118]
Нитроокс-аминазо	3 <i>N</i> H ₂ SO ₄	Вода	551 (практически 565)	3,3·10 ⁴	0,04—1,0	Pd : Cu=1 : 10 ⁵ , Zn, Fe, Co, Ni, Rh, Ir, Pt, H ₃ PO ₄ , ЭДТА, гидроксил-амин, нитраты	—	[242, 243]
4-(2-Тиазолидазо)резорцин (ТАР)	pH 2 до 8 <i>N</i> H ₂ SO ₄	Этилацетат в 40%-ном диметилформамиде	464, 646	9,3·10 ³	1—10	Cu, Ni, Co, Fe (III), Pt (IV), Ir (IV), Rh (III)	—	[117, 118]

Таблица 59 (продолжение)

Реагент	Условия определения			λ или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
5-(2-Тиазолилазо)-2,6-диоксипиридин (ТАДОП)	1N H ₂ SO ₄	Изоамиловый спирт	570	1,9·10 ⁴	0,5—4,0	Fe, Ni, Cu (Pd : M=1 : 2000); Pd : Co=1 : 1200; преобладающие количества Pt-металлов, Au, Ag	—	[285]
Арсеназо III	3,4—5,9 [533] 2,0—4,0 [1575]	Вода	630	4,2·10 ⁴ [1575] 1,26·10 ⁵ [1735]	1,16—3,0	Платиновые и многие неблагородные металлы [1575]	Cu, Ni, Co	[533, 1575, 1576, 1735]
Палладиазо	3,5	Органические основания (n-бутанол)	640, 675	5,7·10 ⁴	0,2—5,0	—	Pb, Bi, Cl ⁻ , ионы РЗЭ	[1575, 1576]
Сульфонитрофенол М	<4N HClO ₄ <10N H ₂ SO ₄ pH 2—4 (HCl)	Вода	625	8,6·10 ⁴	0,04—1,6	20 мг Ni, 8 мг Fe, Co, 1 мг Cu, >4 мг Rh, Pt, 2 мг Os, 1,5 мг Ru	Большие содержания этих элементов	[533]
Диметилсульфоазо (III)	0,01—0,2N HClO ₄ , HCl, HNO ₃	.	620	4,0·10 ⁴	1—40	Pb, Hg (II), Pt (IV), Au (III), Ru (IV) (<5·10 ⁻³ ммоль)	Th, Zr, Hf (маскируют фторидом), ЭДТА	[898, 1575]
Диантипирилметан в присутствии иодистого калия	0,1M HCl	Хлороформ, дихлорэтан	340 450 540	2,2·10 ⁴ 5,0·10 ³ 3,0·10 ³	1—14	Zr, Nb, Ti	Ir, Pt, Rh	[332, 435]

Таблица 59 (продолжение)

Реагент	Условия определения			ε или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
Теноилтрифторацетон	4,0; 6,2; 4,5—8,8	Метилпропилкетон, н-бутанол	415 (430) 410	4,2·10 ⁵ 1,2·10 ³	0,60—6,0 8—60	5—10 мкг Pt, Pb, Tl, Cd, Sb, Bi, Zr, Zn, SO ₄ ²⁻ ; 5 мкг Hg (II), Th, Ca, Sr, Ba, Mg, VO ₃ ⁻ , WO ₄ ²⁻ , AsO ₃ ³⁻	Cu, Fe, U (VI), Ce (IV), Sn (IV), Mn (II), Co (II), аскорбиновая кислота, оксалаты, цитраты, тартраты, цианиды	[735, 1635]
Изонитрозоацетил-ацетон	pH 4—6 (HCl)	Четыреххлористый углерод, бензол	400	9,6·10 ³	1,5—15	20 мкг Pt (IV), Pt (II), Rh (III), Ru (III), Os (VIII), Ir (IV), Co, Ni, Cu, Fe (II), Pb (II), Hg (II); 10 мкг Au (III), U (VI); Cl ⁻ , Br ⁻	Иодид-ион	[1815]
Изонитрозоацетофенон	0,1—1N CH ₃ COOH; 4,2—5,8	Бензол	420	1,0·10 ⁴	0,1—10	20 мкг Pt (IV), Pt (II), Rh, Ir (IV), Os (VIII), Fe (III), Co, Ni, Cu, Cr (II), V (V), Ag, Au, Hg	Cl ⁻ > 40 мкг, S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , J ⁻	[1815]
Пиридин-2-альдегид-2'-пиридилгидразон	11,5—11,8	Вода	510—540	ε ₅₂₀ = 1,4·10 ⁴	0,8—9,6	40 мкг Fe (III), Zn, Ag, Ir (IV), Pt, Rh, Ru, Au	Малые кол-ва Ni, Cu, Co маскируют ЭДТА	[814]
	3,1	о-Дихлорбензол	562	1,65·10 ⁴	0,4—4,0	Платиновые и многие неблаго- родные металлы	—	[959]

Таблица 59 (продолжение)

Реагент	Условия определения			ε или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, рН	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
Пиридин-2-альдегид-2-хинолил-гидразон	1,5—2,3	Хлороформ	594	1,2·10 ⁴	1,5—7,0	Co, Cu, Fe, Zn, Cd, Pb, Ni, Mn (Pd:M=100), Pt-металлы	—	[1216]
8-Аминохинолин	10,2	"	590	3,65·10 ⁴	0,04—3,0	Многие элементы маскируют с помощью ЭДТА	Ir (IV) и большие количества Fe	[1187]
8-Оксихинолин	3—11	"	435	7,0·10 ³	—	Rh	Co, Mo	[621]
Прямой бриллиантовый оранжевый	2—4,5	Вода	560	—	0,1—4,1	Щелочные и щелочноземельные металлы, Hg, Ag, Pt	Au, Ni, Co, Cu, Pb, Cd, Zn	[978]
Хризофенин G	1,5—6 (оптимально 2,5) (HCl, HNO ₃)	"	490	—	0,1—4,0 (HCl)	Щелочные и щелочноземельные металлы, Hg, Au, Pt, Ni	Cu, Co, Ag, Cd, Pb, Ni	[978]
			510	—	0,2—4,8 (HNO ₃)			
Ксиленоловый оранжевый	1,1—1,7N HClO ₄	"	518	2,6·10 ⁴	0,8—3,2	NO ₃ ⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , тартраты, цитраты, Pt, Rh, Au, Ag, Cu, Co, Ni	Cl ⁻ , NTA, ЭДТА; Zr маскируют F ⁻	[554, 1546]
			520	1,8·10 ⁴	—			
Хромолан оранжевый	2—4	"	530	1·10 ⁴	0,2—2,0	Pt-металлы и большое число других элементов	—	[978]
Этилендиаминтетрауксусная кислота	5—9; 1,8±0,2	"	337	1,26·10 ³	9—90	Cl ⁻	Pt-металлы	[1454]
			377	0,60·10 ³	18—180			

Реагент	Условия определения			λ, нм	или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)					не мешают	мешают	
Нитрилотриуксусная кислота	7 ± 0,5	Вода	360 330	— —	20—220 —	В мкг/мл: Ir (IV)—19, Rh—89, Pt (IV)—9,5, Ir (III)—13, Os (IV)—3,5, Pt (II)—4,5, Ru (III)—2	Большие количества Pt-металлов	[1009]	
Тиогликолевая кислота	0,4	.	371	—	< 15	Pt, Ti, SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻	Большие количества Cu, Fe, Mo	[1908]	
Тиояблочная кислота	1,1—2,6	.	350	(0,05 мкг/мл)	2,0—7,0	Ni, Co, V, Ir и соизмеримые количества других Pt-металлов	Cu > 0,6 мкг/мл, Fe (III) > 0,3 мкг/мл	[1869]	
<i>n</i> -Анизидид-1-меркаптопропионовая кислота	1—2N HCl	Хлороформ, бензол	410	1,6 · 10 ⁴	0,2—12	Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Co, Ni, (Pd : M = 1 : 1000)	Fe (III), Mo (VI), Pb, Sn (II) маскируют винной кислотой; Cu	[125]	
Изоамиловый эфир β-меркаптогидрокориичной кислоты	pH 4 до 8 N HCl; 12N H ₂ SO ₄	Бензол	414	1,8 · 10 ⁴	0,15—6,0	Pt-металлы Pd : M = 1 : 200, Ni, Fe, Co (1 : 1000)	В1 маскируют винной кислотой; Cu > 1 мг/мл; Ru > 0,5 мг/мл	[107]	
Диэтилдитиофосфат никеля	Слабокислая среда	Четыреххлористый углерод	295	—	0,014—0,090 мг/25 мл	Pb	Pt (IV), Cu маскируют NaHSO ₃	[121]	
Тиоалид	1 до 5N HCl	Хлороформ + изоамиловый спирт (2 : 1)	375	1,2 · 10 ⁴	0,4—12	Pt, Rh, Os; Co, Ni (Pd : M = 1 : 1000)	Pb, Sn(IV) маскируют винной кислотой	[125]	

Таблица 59 (продолжение)

Реагент	Условия определения			λ или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
β-Меркапто-β-феилпропионен	0,5—5,5N H ₂ SO ₄	Хлороформ	406	1,0·10 ⁴	0,25—8,0	Pt, Ru, Rh, Ir, Os (Pd : M=1 : 200) Fe, Co, Ni (Pd : M=1 : 10 000)	Большие количества Ru	[108]
Тиокетон Михлера	3±0,2	Вода, изоамиловый спирт	520	(0,0005) (0,0006)	0,1—0,4 0,1—0,6	Cu, Ni, Fe (II) (Pd : M=6 : 1000) Pd : Ag=6 : 250	Аскорбиновая кислота	[944]
Тиомочевина	Кислая 0,2—1,6; 5—15% HCl	Вода	310	—	<15	Ti, Pt, Cu, Rh, Pb, Fe	—	[353, 613, 1526, 1909]
1,4-Тиооксан	4,5;	Метиленхлорид	315 (360)	—	1—20	Pd : Rh : Ir (III) : Ir (IV)=1 : 2000 : 20 : 300 Pd : Au=1 : 350; Pd : Pt=1 : 50; Co, Ni, Pb, Cu, Fe, UO ₂ ²⁺ , Al, V, Zr (Pd : M=1 : 10 000)	—	[1957]
Рубеановодородная кислота	4,2—7,0	Вода—этанол Изоамиловый спирт в присутствии пиридина	410	(0,050)	1—6	Ni, Co, Cu, Fe маскируют комплексом III	Pt (IV), Ag, Au (III)	[864, 1084, 1937]

Таблица 59 (продолжение)

Реагент	Условия определения			ε или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, рН	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
Дидодецил- рубeano- водородная кислота	7,5N HCl	Хлороформ	450	(0,005)	1,2—3,9	Pt 18,6 мг, Rh, Ru > 14 мг, Cu 1 мг, Ir 1,3 мг, Os 0,3 мг, Fe 2,5 мг	Влияние Os, Fe, Au (III) устраняют добавлением Na ₂ SO ₃	[1264]
Дибензилру- беановодо- родная кислота	8N HCl	.	450	(0,0055)	0,92—6,93	Pt-металлы, Ni, Co, Cu (Pd : M = 1 : 5)	Большие коли- чества Fe (III), Au (III)	[1625, 1937]
N, N'-бис- (3-Диметил- аминопро- пил)-рубeano- водород- ная кислота)	4,8M HCl	Вода	427	—	1,6—5,7	Co, Ni, Au, Pt, Rh, Ir и неболь- шие количества Ru, Os	Большие количе- ства этих же элементов	[1263]
2-Меркапто- бензимид- азол	0,5—1M HCl 3—6,5 [1409]	Вода, этанол, ацетон н-Бутанол [365]	380	0,070	0,4—8,0	—	Fe (III) маскируют H ₃ PO ₄ , Ag, Pt, Hg, Cu, Bi, VO ₃ ⁻ , MoO ₄ ²⁻ , CN ⁻ [1409]	[365, 823, 1409, 1936]
			305	0,77·10 ⁵	1,6—4,0 [1409, 1936]	Pd : M = 1 : 1000 для Ni, Co, Fe, Cu, Ir		
			320	5,4·10 ⁴	0,01—100 [365]	Pd : Au = 1 : 100, Pd : Rh = 1 : 500 [365]		
2-Меркапто- бензотиазол	4,2; 3—6,5	Вода, этанол (ацетон)	380	(0,066)	1,6—4,0	Соизмеримые или меньшие количе- ства Pb, Bi	Cu, Ag, Hg, Au, Ti, Cr, UO ₂ ²⁺ , VO ₃ ⁻ , Pt, CN ⁻	[1409]
2-Меркапто- 4,5-диметил- тиазол	Широкий интервал кислотности	20% этанола	365	0,04	< 15	Rh, Ir, Au (10 мкг/мл), Sn (II), J ⁻	Pt, CN ⁻ , CO ₃ ²⁻	[1662, 1674]

Таблица 59 (продолжение)

Реагент	Условия определения			λ или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, pH	растворитель (экстрагент)	λ, нм			не мешают	мешают	
Висмутиол I	6—10	Ацетон, этанол, диоксан	400—410	(0,08)	0,8—8,0	—	Pt, Au, Cu, Cr, Fe, Hg, Ag, U, CN ⁻ (большое число металлов маскируют ЭДТА)	[1409]
Висмутиол II	3—10	То же	420	(0,06)	0,4—8,0	Небольшие количества Ru, Os, Ir, Rh, Ni, Sn и др.	Pt, Au, Cu, Cr, Fe, Hg, Ag, Te, U, V, CN ⁻	[1409]
8-Меркаптохиолин	<6N HCl	Хлороформ	272 286 485	4,35·10 ⁴ 3,9·10 ⁴ 0,77·10 ⁴	5—270 — —	Os, Ru, Rh, Ir, Ag, Au, Hg, Ni, Co, Zn, Cd, Mn, As, Sb, Bi, Sn, Se, W, Pb, U, V	Pt(IV), Cu; Mo, Fe	[49, 373, 374, 386, 1538]
5-Сульфо-8-меркаптохиолин	6N HCl	Октанол	—	—	0,5—10	Fe, Co, Ni, Cu, Ir, Rh, Pt, Ru	Os	[34]
2-Меркаптохиолин	2,0 (1,4—2,8)	Этанол (75%)	450	(0,05)	1—12	—	Cu, Bi, Au, Hg, Fe (III), VO ₃ ⁻ ; большие количества Ni, Cr, W, Mo	[1936]
Трифенил-арсин (в присутствии иодистого калия)	Слабокислая	Циклогексан	325	2,0·10 ⁴	0,2—0,8	Fe (III), Au, Ag и платиновые металлы при Pd : M = 1 : 200	CN ⁻ , Ti(IV), Zr	[1742]

Реагент	Условия определения			в или чувствительность реакции (мкг/см ²)	Область подчинения закону Бера, мкг/мл	Влияние сопутствующих элементов		Литература
	среда, рН	растворитель (экстрагент)	λ , нм			не мешают	мешают	
1,10-Фенантролин или пиридин в присутствии бенгальской розы экстра	5—6,5 7,5—8	Вода, хлороформ	575 570	$5,0 \cdot 10^4$ $1,25 \cdot 10^5$	1—20 0,2—10	—	Pt (II), Au (III) Fe (III), Pb (IV) маскируют ЭДТА	[1013]
Хлорид тетрафениларсонии в присутствии роданида калия	2—2,5	Хлороформ	320	$2,4 \cdot 10^3$	0,5—10	Pd : Rh = 1 : 100 Pd : Ru = 1 : 10	Os, Cu; Pt, Fe маскируют Na ₂ HPO ₄	[1403]
Хлорид олова (II)	1,5—2,1 1M (HCl + HClO ₄)	Вода	635	$2,7 \cdot 10^3$ $2,4 \cdot 10^3$ $4,7 \cdot 10^3$	8—32 — —	Преобладающие количества Fe и Co, Pt, Rh, Ir, Os, Ti, Au, Ni; Ru, Os, Ir (Pd : M = 1 : 5) и Mo, V, W, Cr, Ni, Pb, Cu, Fe (III) (Pd : M = 1 : 20)	>0,005 мг Мо в 50 мл; Ru	[439, 530, 747]
	1,55M HCl	Три- <i>n</i> -октил-амин	410	$9,96 \cdot 10^3$	0,5—7,0	(Pd : M = 1 : 5) и Mo, V, W, Cr, Ni, Pb, Cu, Fe (III) (Pd : M = 1 : 20)	Pt (IV), Rh, SCN ⁻	[1318]
Бромид олова (II)	3 M HBr	Вода, изоамиловый спирт	385 450	— —	1—10 —	Ir		[1562]
Иодид калия	2N H ₂ SO ₄ или HCl	Вода	408	$1,1 \cdot 10^4$	0,1—10	Pt, Ni, Cu, Fe (II)—комплексуют ЭДТА	Окислители	[1112, 1262, 1493]
Роданид калия	0,001— —0,005N HCl	.	310	$2,4 \cdot 10^4$	0,2—2	Несколько преобладающие количества Pt, Ir, Rh, Ru (Pd : Fe = 1 : 300)	Большие количества Pt, Rh, Ru, Ir	[361, 453, 676, 1109]

и α -фурилдиоксим [428, 1467]. Для этой цели предложены также диоксимы фталъимида [914] и оксимы изонитрозоацетанилида [916].

Избирательность действия диоксимов по отношению к палладию повышается вследствие способности его комплексов растворяться в неводных растворителях и возможности использовать маскирующие средства (ЭДТА и др.). С использованием диоксимов разработан целый ряд экстракционно-фотометрических методов определения палладия в присутствии платиновых металлов, а также других металлов, обычно сопутствующих палладию в природных и производственных объектах.

Наибольший интерес из всех перечисленных диоксимов для экстракционно-фотометрического определения палладия представляет α -фурилдиоксим (см. табл. 59). Этот реагент рекомендован для определения микрограммовых количеств палладия в присутствии больших количеств платины, родия, иридия, рутения, никеля, кобальта, меди, а также преобладающих количеств золота и железа (III) [286, 428] и нашел применение для определения следовых количеств палладия в чистом золоте [707] и рудах [1174].

Определение палладия с α -фурилдиоксимом [428]. К слабкислукму раствору соли палладия (рН 3,0—4,0) добавляют 0,2%-ный раствор реагента в 95%-иом этаноле в 5-кратном или большем количестве по отношению к палладию. Смесь встряхивают 2—3 сек. для коагуляции осадка, экстрагируют двумя порциями бензола по 5 мл в течение 30 сек. Экстракт освобождают от следов влаги и измеряют оптическую плотность при 380 нм.

Все другие диоксимы не имеют никаких преимуществ по сравнению с α -фурилдиоксимом. Экстракционно-фотометрический метод определения палладия, основанный на применении *диметилдиоксима*, привлекает доступностью реагента и позволяет определять палладий в присутствии больших количеств свинца и серебра в азотнокислых растворах, а также в присутствии меди и никеля в сернокислых растворах [387, 754]. Мешающее влияние платины (II), иридия(III), золота(III), железа(II) можно предотвратить добавлением ЭДТА [387, 754].

Определение палладия с диметилдиоксимом [387]. К раствору, содержащему от 25 до 800 мкг палладия в делительной воронке, прибавляют 5 мл водного раствора диметилдиоксима, доводят кислотность до 2 М по HCl или H₂SO₄ или до 0,8 М по HNO₃ (не выше). Разбавляют до 50 мл. Через 10 мин. экстрагируют выпавший Pd(HDm)₂ хлороформом, встряхивая 1—2 мин. Количество хлороформа при 25—125 мкг Pd равно 10 мл (2 порции по 5 мл), при 100—800 мкг Pd — 20 мл (две порции по 10 мл). Дают раствору отстояться 5 мин., после чего для высушивания сливают хлороформные экстракты в конические колбы емкостью 50—100 мл, содержащие немного обезвоженного Na₂SO₄. Оптическую плотность измеряют при 295 нм (25—125 мкг Pd) или при 370 нм (100—800 мкг Pd) относительно хлороформа в кювете с толщиной слоя 1 см. Содержание палладия находят по калибровочному графику. Ошибка определения ± 3 —7%.

Для спектрофотометрического и экстракционно-спектрофотометрического определения палладия предложены следующие монооксимы: β -фурфуральдоксим в присутствии *n*-броманилина [1656],

салицилальдоксим [427], фенил- α -пиридилкетоксим [1734], хиолин-2-альдоксим [1539], α -бензоилмонооксим [1306], 2-пиридилальдоксим [1579], 2-гидрокси-5-метилпропеофеноноксим [1757], 2-тиофентрансальдоксим [1833], *бис*-(диацетилмонооксим)этилендиамин и *бис*-(диацетилмонооксим)-*о*-фенилендиамин [1442], 2,2'-пиридилмонооксим [1236, 1239].

Моноксимы обладают несколько меньшей чувствительностью взаимодействия с палладием, чем диоксимы, и не нашли еще практического применения, однако среди них заслуживают внимания *фенил- α -пиридилкетоксим*, образующий с палладием комплекс, экстрагируемый хлороформом. Экстракционно-фотометрическое определение палладия с этим реагентом возможно в присутствии преобладающих количеств рутения, осмия, иридия, платины, серебра, свинца и других элементов (см. табл. 59). Медь, кобальт, никель и железо маскируют комплексом III. Необходимо предварительное удаление золота и цианид-ионов.

Нитрознафтолы и родственные им соединения [α -нитрозо- β -нафтол, β -нитрозо- α -нафтол, нитрозо-R-соль (1-нитрозо-2,3,6-нафтолдисульфат натрия) и 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота]. Соединения палладия с нитрознафтолами отличаются чрезвычайно высокой устойчивостью. С реагентами, не содержащими сульфогрупп, палладий образует труднорастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях комплексы. Наилучший растворитель — толуол. Чувствительность взаимодействия палладия с α -нитрозо- β -нафтолом и β -нитрозо- α -нафтолом приблизительно одинакова, однако β -нитрозо- α -нафтол [942, 1308] более селективен, чем α -нитрозо- β -нафтол [727, 1308, 1665] (см. табл. 59). Реагент рекомендован для определения палладия в сплавах урана [1665], а также в сплавах серебра [311]. Определению не мешают все платиновые металлы, Fe, Co, Ni и Cr маскируют ЭДТА [286].

Определение с β -нитрозо- α -нафтолом [79]. В пробирку емкостью 60 мл вводят анализируемый раствор палладия, добавляют 2 капли 3 M HCl и 1 мл 3%-ного раствора комплексона III. Добавляют воды до 10 мл, приливают 0,1 мл 1%-ного раствора реагента в этиоле, встряхивают и выдерживают при 20—25° C в течение 10 мин. Затем прибавляют ровно 5 мл толуола и 1 мл NH₄OH (1 : 1). Пробирку закрывают и хорошо взбалтывают. Центрифугируют и измеряют оптическую плотность при 370 мкм по отношению к раствору реагента.

Образуемое палладием соединение с *нитрозо-R-солью* [332, 1123, 1688, 1748] растворимо в воде [1748]. Реакция достаточно чувствительна (см. табл. 59). Нитрозо-R-соль может быть использована для определения палладия в присутствии значительных количеств платины [1759], так как соединение платины с нитрозо-R-солью образуется (в отличие от соединений палладия) лишь при кипячении с избытком реагента [310]. Определению палладия не мешают значительные количества осмия и иридия, а также преобладающие количества железа (III), свинца, никеля, кобальта. В присутствии золота оптическую плотность следует измерять не

позже, чем через 1 час после возникновения окраски. Реагент опробован в анализах хвостов никелевого производства после отделения палладия в виде комплекса с диметилдиоксिमом [332]. Определение палладия проводят в водной среде, но возможны и экстракционно-фотометрические варианты [1748, 1759]. Сведения об избирательности нитрозо- R-соли противоречивы [286, 1123].

2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоокислота [1342] обладает очень низкой селективностью: определению палладия мешают все сопутствующие благородные и неблагородные металлы.

Нитрозоамины. *n*-Нитрозодиметиланилин [1079, 1549, 1944], *n*-нитрозодиэтиланилин и *n*-нитрозодифениламин [454, 1429, 1945, 1549] характеризуются высокой чувствительностью. Избирательность этих реагентов может быть повышена путем экстракции комплексов палладия этилацетатом, хлороформом [1944], *n*-бутанолом [454] или диэтилоксалатом [1429]. Чувствительность взаимодействия палладия с *n*-нитрозодифениламином зависит от рН раствора и концентрации нейтральных солей (допустимая концентрация последних 0,03 М).

Возможность определения палладия в присутствии платины и родия основана на большей скорости взаимодействия с реагентом палладия, чем платины и родия. Допустимо присутствие больших количеств иридия [1673]. В водных растворах возможно определение палладия и платины при соотношении Pd:Pt = 1:10 000 (если предварительно отделить палладий гидrolитическим методом). Допустимо соотношение Pd:Ir:Rh = 1:20:20 [1945]. В азотнокислых растворах (рН 1,2) возможно присутствие ионов серебра (≤ 200 мкг) [1549]. Определению палладия мешает золото, но его можно предварительно удалить экстракцией эфиром или этилацетатом из солянокислых растворов; в этом случае допустимо соотношение Pd:Au = 1:10 000 [1945]. Мешают также окислители, цианиды, иодиды и большие количества окрашенных ионов. Экстракционно-фотометрический вариант (экстрагенты *n*-бутанол [454] или диэтилоксалат [1429]) обеспечивает возможность определения в присутствии других платиновых металлов [454]. *n*-Нитрозодифениламин рекомендован для определения микрограммовых количеств палладия в присутствии больших количеств железа, кобальта, никеля и других элементов после соосаждения его с теллуrom посредством хлорида олова [1429].

Взаимодействие палладия с *n*-нитрозодиметиланилином также характеризуется высокой чувствительностью, но комплекс более устойчив и менее подвержен влиянию температуры, допустимо большее содержание посторонних солей (0,05 М). Для определения палладия в присутствии платины разработан аддитивный метод (Pd:Pt = 10:1 и Pd:Pt = 1:60), основанный на том, что платина реагирует с *n*-нитрозодиметиланилином лишь при нагревании, а палладий — на холоду, а также дифференциальный метод (Pd:Pt = 1:1000) [1944]. В экстракционно-фотометрическом варианте в качестве экстрагента используют хлороформ. Метод применялся

для определения палладия в медно-никелевых штейнах и концентратах [1079], а также железных и каменных метеоритах [1175, 1737].

Определение палладия с *n*-нитрозодиметиланилином [1944]. Около 10 мл раствора пробы (рН 2—5), содержащих не более 500 мкг палладия, помещают в маленькую делительную воронку и обрабатывают 0,8 мл этанольного раствора *n*-нитрозодиметиланилина. Добавляют 5 мл 95%-ного этанола и оставляют на 5 мин. Образующееся красное соединение экстрагируют 10 мл хлороформа. Водную фазу снова обрабатывают 0,5 мл реактива и 6 мл этанола, оставляют на 5 мин., экстрагируют новой порцией 10 мл хлороформа и фотометрируют при 525 нм.

Моноазосоединения. Систематическое исследование большого числа моноазосоединений позволило выбрать среди них реагенты на палладий, отличающиеся высокой чувствительностью и избирательностью [686]. Большинство этих реагентов взаимодействуют с палладием в сильноокислых средах, что способствует их избирательности.

Чувствительность взаимодействия с ионами палладия пиридилазосоединений определяется модификацией его азо- и диазосоставляющих. Введение атомов брома в положение 3,5-пиридинового кольца и изменение положения гидроксигруппы (*o*-ПАН и *n*-ПАН) не дают существенных изменений чувствительности реакции. Наоборот, введение в молекулу реагента моноэтиламиногруппы, как, например, в 5-(2-пиридилазо)-2-моноэтиламино-*n*-крезоле (ПААК) или 5-(2-пиридилазо)-2-диэтиламинофеноле (ПААФ), значительно повышает величину молярного коэффициента поглощения (см. табл. 59). В аналитической химии палладия из реагентов этой группы практическое применение нашли главным образом 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАН) и 1-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) [1783]. Другие реагенты, несмотря на их систематическое изучение, практически пока не используются.

Взаимодействие палладия(II) с ПАН сопровождается образованием соединения, окрашенного в зеленый цвет и экстрагируемого органическими растворителями (хлороформом) [842, 943]. Комплекс используется для экстракционно-фотометрического определения палладия в присутствии других платиновых металлов (платины, иридия, родия, осмия, рутения), золота, серебра и ртути [124, 1017], в титановых сплавах и золоте высокой чистоты [388, 530]. *n*-ПАН и его производные взаимодействуют с палладием в сильноокислых средах.

Определение палладия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в присутствии платиновых металлов [124]. К 5 мл раствора, содержащего 0,15—0,35 мг палладия и 2 мг платины, 0,5 мг иридия, 0,5 мг родия и 0,25 мг осмия при рН 2,5 добавляют 2 мл 0,1%-ного раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в метаноле с избытком 40%. Раствор нагревают на кипящей водяной бане, охлаждают, добавляют 10 мл хлороформа и встряхивают до обесцвечивания водного слоя (2—3 мин.). Отделяют слой хлороформа, центрифугируют и измеряют оптическую плотность при 620 нм. Количество палладия находят по калибровочному графику.

ПААК и его производные взаимодействуют с палладием в серно- и солянокислых растворах (в пределе 0,5—7 *N*). Комплекс палладия с 5-бром-ПААК [231] обладает более высоким значением молярного коэффициента поглощения, чем комплексы палладия с ПАН (см. табл. 59). Как и следовало ожидать, соединения группы ПААФ [231] еще более чувствительные реагенты на палладий (табл. 59).

По чувствительности и избирательности взаимодействия с палладием весьма интересным реагентом является 1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) [112, 1095, 1698]. Этот реагент образует с палладием два соединения в зависимости от кислотности раствора. Соединение, образующееся в кислой среде (0,7—10 *N* H₂SO₄), экстрагируется органическими растворителями (см. табл. 59). Разработан экспрессный метод определения палладия с ПАР в присутствии серебра в сплавах Pd—Ag [283]. Интересны 4-(2-тиазолилазо)-1-нафтол, а также бис-(4-натрий-тетразолилазо-5)-этилацетат—«тетра». Последний реагент может быть использован в анализе сплавов типа «палладор» [619]. Применение 7-(2-пиридилазо)-8-оксихинолина перспективно для определения палладия в присутствии кобальта и железа [119].

Тиазолилазосоединения [1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол (ТАН) и 4-(2-тиазолилазо)-резорцин (ТАР), их бромсодержащие аналоги и 4-(2-тиазолилазо)-1,3-диоксibenзол-6-карбоновая кислота [118] образуют комплексы с палладием, молярные коэффициенты поглощения которых сравнимы с таковыми для комплексов палладия с ПАР и ПАН. Основным преимуществом этих реагентов, по-видимому, следует считать возможность определения палладия в еще более кислых средах (до 13 *N* H₂SO₄), а также в присутствии больших количеств меди, кобальта, никеля, железа(III) и преобладающих количеств платиновых металлов [118, 360] (см. табл. 59). Реагенты рекомендованы для определения палладия в никелевом шламе [285].

Тиазолилазосоединения, в состав которых входит 2,6-диокси (или -диамино)-пиридин или 8-окси- (или -амино)-хинолин-5-сульфокислота, не отличаются существенно по чувствительности взаимодействия с палладием ($\epsilon_{\max} = 1 \cdot 10^4 - 2,2 \cdot 10^4$), однако допустимые количества элементов при определении палладия могут быть повышены. Эти реагенты также рекомендованы для определения палладия в никелевых шламах [285].

Из группы анабазиновых красителей [15, 446, 581, 634, 649, 657] наиболее интересен 4-(2-N-метиланабазин- α' -азо)резорцин (МААР), по чувствительности не уступающий ПАР, а по селективности взаимодействия с палладием превосходящий его. Практического применения реагенты группы анабазиновых красителей, как и многие другие реагенты класса моноазосоединений, пока не нашли.

Для спектофотометрического определения палладия изучены также моноазосоединения на основе роданина и тиороданина, из которых последний наиболее интересен [534].

Из группы моноазосоединений для определения палладия также предложены: тропеолин-0, тропеолин-00 [1610, 1699], двунариевая соль 1-азофенил-2-окси-6,8-нафталинсульфокислоты [1602], торон [1687], α -нафтиламино-азобензол-*n*-сульфокислота [1602], производные имидазола [1817], бензиловый оранжевый, мегилловый оранжевый, магнезон I и метиловый красный [447], окси-азобензол [931], хиназолиназо и его аналоги [244], хромотроп 2R [1747]. Реагенты этой группы обладают меньшей чувствительностью и избирательностью взаимодействия с палладием, чем моноазосоединения гетероциклического ряда. По литературным данным, наибольший интерес представляют 1-азофенил-2-окси-6,8-нафталинсульфокислота, позволяющая определять палладий в присутствии золота при соотношении Pd: Au = 1:150 [1602], и хиназолиназо, позволяющий определять палладий в присутствии кобальта, никеля, железа(III) при соотношении Pd:M = 1:10 000, а также Pd:Rh:Pt = 1:1000:1000 [244]. Реагенты этой группы практически пока не используются. Рекомендованный в качестве идеального колориметрического реагента на палладий 3-окси-1-*n*-сульфофенилтриазен [1776], как показала практическая проверка, существенными преимуществами перед другими реагентами не обладает [79].

Вследствие склонности палладия к образованию координационных связей с азотом перспективно использование в качестве реагентов соединений, содержащих *o*-окси-*o*-аминогруппу [242, 243]. Одно из таких соединений 2-сульфо-4-нитрофенол- \langle 6-азо-2 \rangle -1-нафтиламин-3,6-сульфокислота(нитроксаминазо) [243] позволяет определять палладий в растворе, 3*N* по H₂SO₄, в присутствии родия, иридия, платины и большого числа неблагородных металлов (допустимое отношение Pd:Cu > 1:10⁶). Палладий образует с реагентом очень прочные комплексы в присутствии фосфорной и серной кислот, комплексона III и гидроксилamina (см. табл. 59).

Определение палладия с нитроксаминазо [243]. Аликвотную часть соляно- и сернокислого раствора, содержащую 0,5—25 мкг палладия, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, прибавляют 7,5 мл 10 *N* H₂SO₄, 1 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксилamina, 2 мл 86%-ной H₃PO₄, 10 мл воды. Содержимое колбы перемешивают и через 10 мин. вносят 2 мл 0,1%-ного раствора нитроксаминазо.

Полученный раствор перемешивают, нагревают на водяной бане при 85—90° С в течение 30 мин., охлаждают до комнатной температуры, доводят водой до метки и фотометрируют при 565 мμ (*l* = 50 мм для 0,5—10 мкг Pd и *l* = 10 мм для 10—25 мкг Pd) относительно раствора реагента, содержащего все компоненты, кроме палладия.

Бисазосоединения. Высокая чувствительность взаимодействия 2,7-бис-азопроизводных хромотроповой кислоты с ионами палладия(II), устойчивость образуемых комплексных соединений и, что также очень важно, хорошая растворимость комплексов в воде при достаточной избирательности реагентов обеспечивают этим реагентам особое место в аналитической химии палладия. Наличие в струк-

туре внутрикмплексного соединения, образуемого ионами палладия(II) с бисазопроизводными хромотроповой кислоты, двух шестичленных циклов обеспечивает их устойчивость и большие значения молярных коэффициентов поглощения [531].

Реакции палладия с 2,7-бисазопроизводными хромотроповой кислоты преимущественно протекают в солянокислых, хлорнокислых и сернокислых средах, причем природа кислоты имеет существенное значение при образовании комплексов [533]. В сернокислых и хлорнокислых растворах взаимодействие палладия с реагентами происходит в интервале от pH 5 до 2*N* и даже в более кислой среде (сульфонитрофенол М [533]), а в солянокислых растворах — при pH 2,5—5,0 [535] (см. табл. 59). Молярные коэффициенты поглощения комплексов палладия с реагентами этой группы очень высоки и составляют 40—60·10³.

Определение палладия с сульфонитрофенолом М [533]. В мерную колбу емкостью 25 мл вносят раствор, содержащий 1—40 мкг Pd и 0,5 мл раствора реагента. Доводят до метки 2*N* раствором H₂SO₄ и нагревают на водяной бане при 85° С 15—20 мин. Затем раствор охлаждают и измеряют оптическую плотность при 625 мμ относительно раствора, содержащего все компоненты, кроме палладия. При определении от 0,2 до 10—15 мкг Pd количество реагента уменьшают до 0,2 мл и применяют кюветы с толщиной слоя 3—5 см.

Изучение спектров поглощения комплексов палладия с 2,7-бисазопроизводными хромотроповой кислоты указывает на возможность существования в растворе комплексов с соотношением компонентов Pd : R = 1 : 1 и 2 : 1. Первый из них имеет структуру внутрикмплексного соединения и образуется в присутствии избытка реагента, содержащего гидрокси-, арсоно-, и карбоксигруппы в о-положении к азогруппе [531, 770]. При избытке палладия образуется второй комплекс с соотношением Pd : R = 2 : 1. Соединение такого типа найдено для реагента арсеназо III и сульфонитрофенола М [532]. Взаимодействие палладия с арсеназо III, по-видимому, протекает по сложному механизму, включающему ступенчатое комплексообразование [1576]. Кроме того, в системе арсеназо III — Pd(II) — лиганд буферизирующего агента возможно образование смешанных комплексов [1576].

Очевидно, этими причинами обусловлены противоречивые данные о составе и оптических характеристиках соединений арсеназо III с ионами палладия(II), имеющиеся в литературе [533, 1575, 1576].

В настоящее время имеются практические рекомендации по методам определения палладия для арсеназо III [531, 532, 533, 535, 898, 1575, 1576, 1735, 1737] сульфонитрофенола М [532, 533] и диметилсульфозо III [898]. Аналитическая характеристика бисазопроизводных хромотроповой кислоты, а также палладиазо [1575, 1576] приведена в табл. 59.

Арсеназо III был применен для определения палладия в железных и каменных метеоритах [1735].

Определение палладия с арсеназо III в присутствии других платиновых металлов [1735]. К раствору, содержащему 25—30 мкг палладия и другие платиновые металлы, в стакан емкостью 20 мл добавляют 2 мл 2%-ного раствора NaCl и выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 5 мл буферного раствора (рН 3,42) и добавляют 5 мл реагента. (Раствор реагента содержит 10,30 мг арсеназо III в 100 мл воды.) Раствор переносят в мерную колбу и доводят до метки тем же буферным раствором. Оставляют на 1 час при 20—25° С и затем измеряют оптическую плотность при 630 нм. Поглощение раствора реагента при этой длине волны очень мало.

Чувствительность определения — 0,007 мкг/см², оптимальный интервал концентраций 1,16—3,0 мкг/мл.

Определение палладия с сульфонитрофенолом М [533]. В мерную колбу емкостью 25 мл вносят исследуемый раствор, содержащий 1—40 мкг палладия и 0,5 мл 0,1%-ного раствора реагента. Раствор в колбе доводят до метки 2N H₂SO₄ и нагревают на водяной бане 15—20 мин. при 85° С. Затем раствор охлаждают и измеряют оптическую плотность при 625 нм относительно раствора, содержащего все компоненты, кроме палладия. Калибровочный график строят по стандартным растворам хлорида палладия, содержащим 1; 5; 10; 20; 30; 40 мкг палладия, в тех же условиях. При определении от 0,2 до 10—15 мкг палладия количество реагента уменьшают до 0,2 мл и измеряют оптическую плотность в кюветках с толщиной слоя 3—5 см. Палладий можно определять в более кислых средах, чем 2N H₂SO₄, при этом увеличивается избирательность определения.

Производные пиразолона. Из соединений этого класса используют антипирин [1800], диантипирилметан [332, 431, 435], диантипирил-2-стирилметан (редоксан I) [300], а также 1-фенил-3-метил-4-(3-карбоксо-4-гидроксифенилазо)-5-пиразолон [1602].

Определение палладия с помощью антипирина и диантипирилметана основано на образовании ионных ассоциатов с комплексными анионами, в состав которых входит палладий, а в качестве лигандов иодид, хлорид олова(II), роданид. Эти соединения экстрагируются органическими растворителями. Метод с диантипирилметаном (в присутствии KJ) использован для определения палладия в продуктах никелевого производства [332]. Определению палладия предшествует его выделение в виде бис-(диметилдиоксимато)палладия. Рекомендован метод определения палладия в сплавах циркония, ниобия, тантала без предварительного отделения, а также в присутствии других металлов, образующих менее прочные комплексные иодиды [435].

В случае использования комплексов палладия с роданидом и диантипирилметаном определению не мешает родий и небольшие количества рутения, но мешает платина и осмий [435]. Известен быстрый экстракционно-фотометрический метод определения палладия в виде смешанных олово-бромидных комплексов с диантипирилметаном ($E_{500} = 12,5 \cdot 10^3$) в присутствии иридия, рутения и родия, а также сернокислых солей железа, меди, никеля и кобальта. Чувствительность реакции 2—5 мкг палладия в 5 мл конечного раствора [431].

Редоксан I рекомендован для определения палладия в серебряных припоях, содержащих 0,1% палладия, и никелевых катализаторах, содержащих 0,001% палладия [300].

β -Дикетоны и их производные. С β -дикетонами (2-теноилтрифтор-ацетоном [735, 1635], изонитроацетилацетоном [1815] и изонитроацетофеноном [1815]) палладий образует комплексы желтого цвета, экстрагируемые органическими растворителями (четырехлористый углерод, бензол). 2-Теноилтрифторацетон не представляет большого интереса, так как определению палладия мешают железо(III), медь(II), кобальт и многие анионы, используемые в качестве комплексообразующих агентов (см. табл. 59).

Большой селективностью отличаются методы, основанные на экстракции комплексов палладия типа PdR_2 с изонитроацетилацетоном [1815] и изонитроацетофеноном, допускающие присутствие платиновых металлов, меди, железа(III), золота и очень многих неблагородных металлов и анионов [1815] (см. табл. 59). При использовании изонитроацетилацетона степень экстракции комплекса палладия из хлоридных сред увеличивается в присутствии солей ртути(II) вследствие образования малодиссоциированного соединения $HgCl_2^{2-n}$ и предупреждения образования устойчивых хлоридных комплексов палладия. Оба реагента проверены лишь на бинарных смесях элементов [1815].

Реагенты группы производных гидразона (пиридин-2-альдегид-2'-пиридилгидразон [814, 959], пиридин-2-альдегид-2'-хинолилгидразон [1216] (см. табл. 59) и *n*-аминобензойный альдегид фенолгидразона [1604]) образуют с палладием окрашенные комплексы различного состава и свойств в зависимости от pH среды [959]. Реагенты достаточно чувствительны и избирательны, причем избирательность может быть повышена при использовании экстракции [959], но практического применения они пока не нашли.

Оксихинолин и его производные. Методы определения палладия с помощью 8-оксихинолина и его производных и родственных соединений (2-метил-8-оксихинолина, 5,7-дибром-8-оксихинолина и 8-оксихинальдина [621, 1310]) не отличаются высокой чувствительностью. С помощью 8-оксихинолина возможно совместное определение палладия и родия, основанное на рекстракции комплекса палладия из хлороформного раствора. Из прочих рассмотренных 25 элементов значительно мешают только кобальт и молибден [621].

Наиболее чувствителен из реагентов этой группы 8-аминохинолин [1187] (см. табл. 59), образующий с палладием в кислой среде $[PdH_2R_2]Cl_2$, а в щелочной среде $[PdR_2]$. Последний комплекс растворим в органических растворителях. Мешающее влияние многих элементов предотвращается с помощью ЭДТА. Мешают иридий и большие количества железа(III) вследствие адсорбции палладия на гидроокиси железа.

Красители. Аналитическая характеристика красителей, предложенных для спектрофотометрического определения палладия [554, 978, 1546], приведена в табл. 59. Из них следует отметить *ксиленовый оранжевый* [554, 1546], позволяющий определять микрограммовые количества палладия в серно-, азотно-, хлорнокислых средах, а также в присутствии фторид-иона. Определение палладия

возможно в присутствии платины, серебра, меди, кобальта, никеля, золота, родия без их предварительного разделения. В слабокислой среде определению палладия мешает только цирконий [1546]. По чувствительности метод сравним с методом, использующим β -нитрозо- α -нафтол.

Определение палладия с ксиленовым оранжевым [1546]. К раствору палладия в колбе емкостью 50 мл добавляют 7 мл HClO_4 (1 : 1) и 2 мл $2 \cdot 10^{-3}$ М раствора ксиленового оранжевого. Объем доводят до ~ 20 мл водой и кипятят в течение 2—3 мин. Затем раствор охлаждают, переносят в колбу емкостью 25 мл, доводят до метки водой и измеряют оптическую плотность растворов при 513 нм по отношению к раствору реагента. Количество палладия определяют по калибровочному графику.

Комплексоны. Спектрофотометрические методы, использующие для определения палладия комплексоны (этилендиаминтетрауксусную [1454] и нитрилотриуксусную кислоты [1009]), не отличаются ни высокой чувствительностью, ни избирательностью, однако могут быть использованы для определения палладия в широком интервале его концентраций (5—200 мкг) после предварительного отделения его от сопутствующих элементов в виде *бис*-(диметилдиоксимато)палладия.

Высокой чувствительностью отличается взаимодействие с палладием 1,10-фенантролина или пиридина в присутствии бенгальской розы экстра. Образование комплекса происходит в водной среде. В присутствии пиридина используют экстракцию хлороформом. Мешающее влияние большого числа ионов, в том числе железа(III), свинца, платины(IV) при молярном соотношении $\text{Pd} : \text{Me} = 1 : 100$, может быть предупреждено добавлением большого избытка ЭДТА [1013].

Кроме рассмотренных в этом разделе реагентов для спектрофотометрического определения палладия предложены следующие азотсодержащие реагенты: 1,2-дигидроксиантрахинон-3-сульфокислота [1686], хромазуrol S [1678], 4,4'-ацетилен-*бис*-(3-метилизооксазолон-5) [1211], нитрин I [978], 1-амино-2-нафтол-4-сульфокислота [1504], феносафранин [1606], динатриевая соль 1-амино-8-нафтол-3,6-дисульфокислоты [1521], *оранж II* [1701], *N,N'*-*бис*-(*о*-аминоацетофенон)этилендиамин [1842], алюминон [1503], хлорпиридин [1053], *о*-нитрозо-*м*-метоксифенол [1307], 1,2-*бис*-(1-оксимин-2-имино-4-метокси-1,2-бензохинон)этан [1438], тетразив [773], хризоидин и *п*-этоксихризоидин [1605].

Определение палладия при помощи серусодержащих реагентов

Тиокислоты. Для определения палладия применяют тиокислоты алифатического и ароматического ряда и большое число их производных (анилиды, *о*- и *п*-толуидиды, *о*- и *п*-оксианилиды, *п*- и *о*-карбоксанилиды, *о*- и *п*-анизидиды, *о*- и *п*-фенитидиды, *о*- и *п*-хлоранилиды, *о*- и *п*-нитроанилиды, 1-, 2-нафтидиды [1506] и эфиры [107].

Устойчивое желтое соединение, образуемое палладием с тиогликолевой кислотой в присутствии винной кислоты (см. табл. 59), рекомендовано для определения палладия в титановых сплавах, а также в присутствии платины и родия [439, 1908]. Возможен экстракционный вариант. Экстрагент — бутанол. Тиояблочная кислота рекомендована для определения микрограммовых количеств палладия в присутствии соизмеримых количеств родия [1869]. Метод основан на том, что родий не реагирует с тиояблочной кислотой при 20—25° С, а соединение палладия образуется немедленно и устойчиво при 100° С.

Производные меркаптокислот алифатического и ароматического ряда (анилиды, нафтидины и другие) проявляют высокую селективность, но умеренную чувствительность ($\epsilon_{\max} = 12 - 16 \cdot 10^3$) по отношению к ионам палладия. Они позволяют определять палладий в присутствии больших количеств платиновых металлов без предварительного разделения. Многие сопутствующие палладию элементы можно маскировать (см. табл. 59).

Тионалид (анилид тиогликолевой кислоты) в солянокислой среде (1—5*N* HCl) реагирует с палладием, образуя внутрикомплексное соединение (Pd : R = 1 : 2), растворяющееся в бензоле, хлороформе, а лучше — в смеси хлороформа и изоамилового спирта. Реагент очень селективен (см. табл. 59).

Определение палладия с тионалидом [125]. К 15—20 мл анализируемого раствора в делительной воронке, содержащего от 4 до 120 мкг Pd в 2—3 *N* HCl, прибавляют 1 мл 1%-ного спиртового раствора тионалида, перемешивают несколько секунд и через 5—7 мин. экстрагируют образовавшееся соединение 10 мл смеси хлороформа и изоамилового спирта (2:1) в течение 2 мин. Оптическую плотность экстракта измеряют относительно нулевого раствора при 375 мкм через 10—15 мин. после экстракции. Содержание палладия определяют по калибровочному графику.

Высокая избирательность по отношению к палладию свойственна производным меркаптопропионовой кислоты [125]: *n*-анизидид-1-меркаптопропионовой, *n*-толуидид-1-меркаптопропионовой и *n*-фенитидид-1-меркаптопропионовой кислотам, с которыми палладий в солянокислой среде (1—5*N* HCl) образует комплексы (Pd : R = 1 : 2) желтого цвета, хорошо растворимые в хлороформе, бензоле и других органических растворителях.

Спектры поглощения растворов комплексов палладия с этими реагентами, а также их молярные коэффициенты поглощения практически не отличаются друг от друга (см. табл. 59). Растворы реагентов в области 405—410 мкм не поглощают.

Другие платиновые металлы в условиях определения палладия с названными реагентами не взаимодействуют. Вследствие этого определение палладия возможно в присутствии 1000-кратных количеств Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ru(IV), Os(IV), Co, Ni.

MoO₄²⁻, Fe(III), Bi, Zn, Pb(II) и Sn(IV) маскируют винной кислотой. Определению мешает медь.

Палладий количественно взаимодействует также с β -меркаптогидрокоричной кислотой и ее эфирами в слабощелочной, нейтральной или сильнокислой средах, образуя комплексы желтого цвета. Растворимость комплексов в органических растворителях зависит от природы радикала в молекуле органического реагента и кислотности водной фазы. Положение полос поглощения растворов этих комплексов, а также их молярные коэффициенты поглощения мало отличаются друг от друга ($\lambda_{\max} = 407 - 415 \text{ нм}$ и $\epsilon_{\max} = 12,5 \cdot 10^3 - 18,0 \cdot 10^3$), а также от рассмотренных ранее производных меркаптопропионовой кислоты. Наилучший из этих реагентов — *изоамиловый эфир β -меркаптогидрокоричной кислоты* ($R = \text{изо-C}_5\text{H}_{11}$) [107], образующий комплекс с палладием в широком интервале кислотности (от рН 4 до 8N HCl или 12 N H₂SO₄). Реагент весьма селективен (см. табл. 59).

Лимонно-желтый комплекс палладия с дитиооксалатом (K₂C₂O₂S₂) предложено [433] использовать для спектрофотометрического определения палладия и платины при совместном присутствии (метод смешанной окраски). Растворы дитиооксалата платины подчиняются закону Бера в пределах концентраций платины от 15 до 320 мкг в 25 мл при 430 нм, а палладия — от 10 до 213 мкг в 25 мл при 380 нм.

Для определения 0,5—2,6 мкг/мл Pd в присутствии 100-кратных количеств Au(III), Fe(III), Cu(II) с максимальной погрешностью 4% рекомендована тиосалициловая кислота [1007], образующая с палладием (рН 2—4) окрашенный комплекс ($\lambda_{\max} = 428 \text{ нм}$). Метод определения палладия с помощью 5,5-дитиосалициловой кислоты [1161] практически мало изучен.

Для определения палладия в присутствии больших количеств свинца представляет интерес *никелевая соль этилзамещенной дитиофосфорной кислоты* [121], образующая с палладием в кислой среде ($\ll 0,1 \text{ M}$) соединение Pd : R = 1 : 2, растворимое в органических растворителях (CHCl₃, CCl₄, диэтиловый эфир). Определение палладия в присутствии свинца с помощью этого реагента основано на различной растворимости комплексов свинца и палладия с реагентом.

Диэтилдитиофосфат свинца легко удаляется из экстракта в четыреххлористом углероде промыванием последнего раствором едкого натра. Платину и медь можно маскировать бисульфитом натрия (см. табл. 59).

Растворы комплекса палладия с другими алкил- и арилзамещенными дитиофосфорной кислоты очень близки по спектральным характеристикам: $\lambda_{\max} = 295 \text{ нм}$, молярные коэффициенты светопоглощения изменяются в пределе $2,85 - 3,45 \cdot 10^4$.

Определение палладия в присутствии свинца с диэтилдитиофосфатом никеля [121]. К анализируемому раствору, содержащему следы палладия и большие количества свинца, прибавляют избыток раствора диэтилдитиофосфата никеля в CCl₄ (0,4 мг реагента в 25 мл CCl₄). Раствор слегка подкисляют HNO₃ и экстрагируют комплекс палладия

(и свинца) CCl_4 (тремя порциями: 10; 5; 5 мл). Экстракт промывают 1 М раствором NaOH для отделения диэтилдитиофосфата свинца. Органическую фазу собирают в колбу емкостью 25 мл, доводят до метки CCl_4 и измеряют оптическую плотность при 295 нм.

Диэтилдитиофосфат натрия, содержащий ^{32}P , был предложен для определения микрограммовых количеств палладия в сложных объектах [2].

Известны методы определения палладия с диэтилдитиокарбаминной кислотой [869] и метод, основанный на обменной реакции палладия с диэтилдитиокарбаматом меди. Количество палладия обратно пропорционально изменению поглощения растворов при 440 нм; метод неизбирателен [1230].

Меркаптаны. Взаимодействие палладия с меркаптанами отличается достаточно высокой чувствительностью, но очень низкой селективностью.

При определении палладия с тиоглицеролом допустимые концентрации платиновых металлов, золота, железа и меди должны быть ниже определяемого количества палладия, однако не мешают преобладающие количества никеля и кобальта [909]. Несколько большей селективностью и чувствительностью ($0,0085 \text{ мкг/см}^2 \text{ Pd}$) обладает солянокислый 2-диэтиламиноэтанэтиол, рекомендованный для совместного определения палладия и родия при соотношении $\text{Rh} : \text{Pd} = 0,5$ [1780]. Низкая селективность характерна и для реакции взаимодействия палладия с хиноксалин-2,3-дитиолом [763, 1271]. Определению палладия мешает платина(IV), осмий(IV), никель, кобальт, железо, поэтому, требуется предварительное отделение палладия. В присутствии платины используют метод смешанной окраски [1271].

Тиокетоны. Высокой избирательностью по отношению к палладию обладают некоторые меркапто- и тиокетоны. β -Меркаптокетоны, в частности β -меркапто- β -фенилпропиофенон и 3-меркапто-3-(2-фурил)-пропиофенон [108] реагируют с ионами палладия(II) в очень широком интервале кислотности ($0,5$ — $5,5 \text{ N}$ по H_2SO_4) с образованием комплексов, окрашенных в желтый цвет. С другими платиновыми металлами эти реагенты взаимодействуют только в нейтральной или слабокислых средах, благодаря чему допустимые их количества очень велики (см. табл. 59). Тиокетон Михлера — 4,4'-бис-(диметиламино)-тиобензофенон [944], обладающий высокой чувствительностью и избирательностью (см. табл. 59), рекомендуется [944] как наиболее чувствительный из всех известных в настоящее время реагентов на палладий. Однако он пока не нашел применения. Влияние других элементов платиновой группы не изучено [944].

Показана возможность применения фенилзамещенных дитиолтионов для определения палладия в анодном никеле и медных концентратах [110].

С помощью тиомочевины [1526] и 1-(*n*-хлорфенил)-3-(4-метилтиозолил)мочевины [597], а также α -бензоил- β -карбэтоксиметилселеномочевины [817] и 1-бензоил-3-селеномочевины [1583] можно

определить микрограммовые количества палладия (≤ 15 мкг). Комплекс палладия с тиомочевинной не экстрагируется органическими растворителями. Для маскирования других элементов используют винную кислоту (см. табл. 59). Метод проверен на образцах сплавов титан — палладий [1526, 1909], палладий — серебро — медь, палладий — платина — родий [353] и платина — палладий — серебро [613].

Для **рубeановодородной кислоты** (дитиооксиамида) и большого числа ее производных, полученных замещением атомов водорода аминогрупп на различные алифатические и ароматические радикалы [355, 864, 1084, 1152, 1263, 1264, 1625, 1937], характерна возможность протекания реакций взаимодействия с палладием в сильнокислых средах ($5-8 N HCl$), что в известной мере определяет ее селективность. Однако последняя не столь велика и достигается главным образом применением маскирующих средств. Чувствительность реакций взаимодействия палладия с рубeановодородной кислотой и ее производными лежит в пределах $0,013-0,005$ мкг/см² Pd) и мало зависит от структуры реагента; последняя в большей степени определяет растворимость реагента и образуемого комплекса в воде и органических растворителях.

Оптимальный интервал концентрации палладия в испытуемых растворах должен быть $1-6$ мкг/мл. В зависимости от концентрации реагента и рН среды возможно образование комплексов с соотношением компонентов Pd : R = 1 : 2; 3 : 2 и 2 : 3 [864, 1084]. Не исключено и образование полимеров по аналогии с комплексами никеля [1937]. Обычно всем практически используемым комплексам палладия с рубeановодородной кислотой и ее производными приписывают состав, определяемый соотношением компонентов Pd : R = 1 : 2.

В органических растворителях большинство комплексов палладия с рубeановодородной кислотой и ее производными плохо растворимы. Однако они экстрагируются из растворов в пиридине. Например, рубeанат палладия хорошо экстрагируется из растворов в пиридине (рН 4,2—7,0) изобутиловым и изоамиловым спиртами.

Рубeановодородная кислота рекомендована также для фототурбидиметрического определения палладия [355].

Большая растворимость в различных органических растворителях как самого реагента, так и его комплекса с палладием характерна для *N,N'*-бис- β -гидроксиэтилрубeановодородной кислоты [1937] и *N,N'*-бис-(изоамил)рубeановодородной кислоты [1937]. Более подробно изучена *N, N'*-дибензилрубeановодородная кислота [1625, 1937], с которой палладий образует в сильнокислой среде ($8 N HCl$) комплекс, растворимый в ацетоне, хлороформе, этил- и амилацетате и пиридине [1625, 1937] (см. табл. 59). При определении палладия в растворах бинарных смесей элементов возможно преобладание других платиновых металлов. Допустимые количества железа(III) и золота(III) могут быть увеличены в присутствии сульфата натрия. Предложена методика с использованием этого

реагента для определения палладия и платины при совместном присутствии (метод смешанной окраски) [1625].

В качестве реагентов для определения палладия изучены также N,N' -дифенилрубеноводородная [1937], N,N' -бис-(2-сульфоэтил)-рубеноводородная [1152] и N,N' -бис-(3-диметиламинопропил)-рубеноводородная кислоты [1263]. Последняя может быть использована для определения палладия и платины при совместном присутствии (метод смешанной окраски) [1263].

Большей чувствительностью по отношению к палладию обладает дидодецилрубеноводородная кислота [1264] (см. табл. 59). Определение палладия с этим реагентом допустимо в присутствии больших количеств посторонних элементов, однако при этом наблюдается несколько завышенный результат.

С раствором дитизона в органическом растворителе палладий в зависимости от условий — кислотности, количества реагента — образует экстрагируемый растворителем зеленый комплекс $Pd(HDz)_2$ [287, 1480] или нерастворимый в обычных растворителях фиолетовый комплекс $PdDz$. В условиях количественного определения образуется главным образом $Pd(HDz)_2$ [811].

Комплекс $Pd(HDz)_2$ весьма устойчив: он не разлагается даже при действии $12 N H_2SO_4$ и $2 N NaOH$. Однако растворы $Pd(HDz)_2$ в четыреххлористом углероде очень чувствительны к свету. Для определения палладия с дитизоном используют метод смешанной окраски при длинах волн 620 и 280 μm и метод одноцветной окраски [287]. В последнем случае избыток дитизона из экстракта удаляют промыванием его раствором аммиака и фотометрируют при 640 и 280 μm . Определению палладия мешают иодид- и сульфид-ионы. В присутствии больших количеств серебра и золота рекомендуют предварительно отделять палладий [1427]. Палладий с дитизоном можно определять в присутствии преобладающих количеств меди ($Pd : Cu = 1 : 10^4$). Ионы Bi^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{+1} при $pH < 0$ не мешают.

Определение палладия с реагентами, содержащими атомы серы, азота и кислорода в гетероцикле

Для реагентов этого типа характерна способность взаимодействия с ионами палладия в щелочных, нейтральных и кислых средах. Допустимая кислотность, однако, гораздо ниже, чем для описанных ранее серосодержащих органических реагентов (меркаптокислот, меркаптоспиртов, меркаптокетонов, рубеноводородной кислоты и т. д.). Комплексы палладия с реагентами устойчивы в растворах, содержащих смешивающиеся с водой органические растворители (этанол, смесь диоксана и циклогексана, изоамиловый спирт [1936], n -бутиловый спирт). Выраженные полосы поглощения в видимой области спектра комплексов отсутствуют, вследствие чего в большинстве случаев оптическую плотность измеряют при 380 μm [823].

Чувствительность реакций в водных средах, содержащих указанные выше органические растворители, колеблется в пределах 0,011—0,08 мкг/см^2 Pd; оптимальный интервал определяемых концентраций 0,4—40 мкг/мл [823].

Селективность реагентов этой группы сравнительно невелика; определению палладия с большинством из этих реагентов в водно-органических средах мешают платиновые металлы и золото, а также железо, медь и др. [823, 1409, 1936]. Чувствительность и селективность в значительной мере могут быть повышены экстракцией комплексов [365] или применением маскирующих веществ [1409]. Наиболее изучен из этой группы реагентов 2-меркаптобензимидазол [365].

Комплексы палладия с 2-меркаптобензимидазолом, состав которых определяется значением pH среды [365], легко растворяются в спиртах, кетонах, аминах и не растворяются в четыреххлористом углероде, хлороформе, бензоле, толуоле, очевидно, вследствие наличия в изучаемых соединениях прочно связанной координационной воды [365]. Характерно, что для растворов в *n*-бутаноле комплексов палладия, платины, родия и иридия с этим реагентом область максимального светопоглощения почти совпадает, причем в этой же области значительно поглощение самого реагента. 2-Меркаптобензимидазол не специфичен, однако он позволяет определять платиновые металлы при совместном присутствии вследствие различной скорости взаимодействия этих металлов с реагентом. Поэтому палладий можно определять в водных растворах в присутствии родия, и иридия, которые реагируют с 2-меркаптобензимидазолом только при нагревании [365].

Высокой селективности определения палладия в присутствии значительно преобладающих количеств никеля, кобальта, железа(III), иридия(IV), меди(II), золота(III) и родия(III) можно достичь, используя экстракцию комплекса палладия с 2-меркаптобензимидазолом *n*-бутиловым спиртом. При этом наиболее ценным для спектрофотометрического определения палладия является соединение, образованное в солянокислых средах (0,5—1 М). Оптическую плотность растворов следует измерять при $\lambda = 320\text{—}340$ нм, где поглощение самого реагента незначительно (см. табл. 59).

2-Меркаптобензимидазол может быть использован для определения малых количеств палладия в присутствии больших количеств других элементов, которые с 2-меркаптобензимидазолом в солянокислых растворах не реагируют (см. табл. 59). Мешающее влияние железа(III), которое тоже экстрагирует *n*-бутанолом, можно устранить добавлением 1—2 капель концентрированной H_3PO_4 . Родий(III) и иридий(IV) реагируют с 2-меркаптобензимидазолом только при длительном и интенсивном нагревании. Труднорастворимое соединение меди может быть отфильтровано. Соединение золота(III) в растворе *n*-бутанола неустойчиво и полностью разлагается в течение 20—30 мин., необходимых для полного расслаивания водной

и органической фаз. Меньшей чувствительностью и избирательностью обладает 2-меркаптометилбензимидазол [823].

Соизмеримой с 2-меркаптобензимидазолом чувствительностью, но малой селективностью в водно-органических средах обладает 2-меркаптобензотиазол [1409], а также 2-меркапто-4,5-диметилтиазол [1662, 1674] (см. табл. 59).

Два других реагента этой группы (висмутиол I и висмутиол II) характеризуются низкой избирательностью. Имеется указание, что мешающее влияние многих элементов можно устранить с помощью комплексона III, но количественные данные отсутствуют [1409].

Для спектрофотометрического определения палладия предложены также 2-меркапто-5-анилин-1,3,4-тиодиазол [1664], 2-меркаптобензоксазол [1812], 5-амино-2-бензимидазоэтиол [1738], 2,1,3-бензоселендиазол (пиаселенол) [900], 5-аминотиазолин-2-тиоформамид [1828] и *n*-меркаптоацетобензосульфат натрия [1183].

За последние годы широкое применение в практике аналитической химии получил 8-меркаптохинолин (тиооксин) [34, 49, 373, 374, 386, 1538, 1936]. Этот реагент взаимодействует с палладием с образованием ярко-красного внутрикомплексного соединения $Pd(C_9H_6NS)_2 \cdot H_2O$, нерастворимого в воде, но растворимого во многих органических растворителях, из которых наилучшие — хлороформ, бензол, бромбензол. Экстракцию комплекса палладия можно проводить из сильноокислых сред (6 *N* HCl), что определяет высокую селективность реагента.

Спектры поглощения растворов комплекса в хлороформе обладают хорошо разрешенными полосами и высокими значениями молярных коэффициентов светопоглощения в УФ-области спектра (см. табл. 59).

Высокие концентрации металлов, не склонных образовывать устойчивую связь с атомом серы, не мешают определению палладия. В сильноокислых средах (6 *N* HCl) в присутствии тиомочевины в качестве комплексообразующего агента определению микрограммовых количеств палладия не мешают также Os и Ru (1—2 *мг*), Rh(2 *мг*), Ir (10 *мг*), Pt(20 *мг*).

Большие количества Fe(III) (до 200 *мг*) восстанавливаются гипофосфитом натрия или маскируют насыщенным раствором щавелевой кислоты. Медь, а также ртуть, серебро и золото (осадки которых хотя и нерастворимы в хлороформе, но мешают разделению фаз) необходимо маскировать тиомочевинной. (В 50 *мл* раствора 6 *N* по HCl допустимо не более 2 *мл* 8%-ного раствора тиомочевины.) В присутствии более 0,5 *мг* Hg(I) и Sn(II) результаты получаются заниженными. Мешающее влияние Mo(VI) можно устранить путем промывания хлороформом экстракта 8 *N* HCl. При этом вследствие меньшей устойчивости тиооксината молибдена последний переходит в водную фазу. Недопустимо присутствие окислителей, которые могут окислить тиооксин $[NO_3^-]$, V(V). В этом случае требуется большой избыток реагента. При низкой кислотности раствора мешают многие элементы [49].

8-Меркаптохиолин может быть использован для определения палладия и платины в одном экстракте (метод смешанной окраски); допустимое содержание в образцах платины — 2—200 мкг и палладия 20—150 мкг в смеси. Сумма элементов при этом не должна превышать 200 мкг [374, 386].

Тиоксин используют при анализе различных материалов, содержащих палладий [373, 1538].

Определение палладия и платины 8-меркаптохиолином (тиоксином) [386]. В колбу с притертой пробкой наливают 10—15 мл исследуемого раствора, содержащего около 20—180 мкг смеси платины и палладия, прибавляют 1 мл 0,6%-ного спиртового раствора тиооксината натрия и доводят объем раствора до 40—50 мл. Нагревают на кипящей водяной бане 15—20 мин., охлаждают. Интенсивным встряхиванием в течение 3 мин. экстрагируют 10 мл хлороформа, фильтруют экстракт через комочек ваты и фотометрируют при 567 и 485 нм.

Концентрацию платины и палладия в экстракте (в мкг/мл) вычисляют по уравнениям (1) и (2):

$$C_{Pt} = 25,93 K_{567} - 1,47 K_{485},$$

$$C_{Pd} = 14,78 K_{485} - 2,99 K_{567},$$

где $K_{567} = \varepsilon_{567}/l$; $K_{485} = \varepsilon_{485}/l$; l — длина кюветы.

Из производных 8-меркаптохиолина для спектрофотометрического определения палладия рекомендуется 5-сульфо-8-меркаптохиолин [34] (см. табл. 59). Комплекс, образуемый палладием с этим реагентом, также устойчив в сильнокислых средах и экстрагируется высшими алифатическими спиртами, но не экстрагируется эфирами, кетонами и другими кислородсодержащими органическими растворителями.

Тиокарбостирил (2-меркаптохиолин) [1936] образует с палладием оранжево-красное соединение, растворимое в спиртах, ацетоне, хлороформе, но трудно растворимое в четыреххлористом углероде, бензоле, толуоле этил- и амилцетате. Этот реагент по своим аналитическим свойствам во многом уступает 8-меркаптохиолину (см. табл. 59).

Среди других серусодержащих органических реагентов, рекомендованных для спектрофотометрического определения палладия, следует отметить отличающиеся селективностью: 1,4-тиоксан, с которым палладий образует в присутствии хлорид-, бромид- и иодид-ионов соединения, растворимые в органических растворителях (см. табл. 59). [1957], а также феноксатин [1958]. Для повышения экстрагируемости комплекса палладия с феноксатином используют синергетическое влияние диметилсульфоксида. Кроме того, из этой группы реагентов для фотометрического определения палладия описаны: 2-тиоурацил [977], феноселеназин [1463], монохлорфеноселеназин [1585], 2-тион-5-меркапто-1,3,4-тиодиазолидин [1167], *n*-этилсульфобензил-бензальтиосемикарбазон [1344], 1-фенилтиосемикарбазид [1346], пахикарпин [197], 2,3-димеркаптопропан сульфонат натрия [126], 1-фенил-тетразолин-5-тион [642], 2-тио-4-амино-5-

нитрозо-6-оксипирамидин [1623], дальцин [1029], *n*-диметилбензилиденроданин [286, 758, 1541], диметиламинобензилидентиобарбитуровая кислота [1570], фенотиазин [1034].

Большой селективностью отличается взаимодействие палладия с замещенными ацетиленами: изопропилацетиленом и фенилацетиленом. Образующиеся комплексы типа $R-C\equiv C-Pd-C\equiv C-R$ растворимы в хлористом метиле и могут быть использованы для определения палладия в присутствии железа, кобальта, цинка при соотношении $Pd : Fe : Co : Zn = 1 : 500 : 15000 : 15000$ и $Pd : Pt = 1 : 1000$, а также в присутствии преобладающих количеств никеля, меди, марганца и хрома [1951].

Определение палладия в виде комплексов с неорганическими лигандами

Комплексы с галогенидами олова(II). Наиболее широкое применение для спектрофотометрического определения палладия имеет метод, основанный на использовании соединений, образующихся при взаимодействии палладия(II) с галогенидами олова (хлоридом и бромидом) (см. гл. 2).

Для практических целей чаще используют зеленую комплексную форму, образующуюся при взаимодействии палладия с *хлоридом олова(II)* при кислотности 1,5—2,1 *M* (смесь соляной и хлорной кислот). В отсутствие хлорид-иона растворы не окрашиваются (минимальная концентрация хлорид-иона 0,92 *M*, оптимальная концентрация перхлорат-иона 0,5 *M*). Определение палладия в этих условиях возможно в присутствии преобладающих количеств железа и кобальта и меньших или равных (иридий) по сравнению с палладием количеств других платиновых металлов, а также золота и никеля [747].

Метод используют для определения палладия в сплавах титана. Обычно присутствующие в сплавах титана элементы не мешают определению палладия, кроме молибдена. Допустимое содержание молибдена 0,005 *мг* в 50 *мл* [530].

Определение палладия с помощью хлорида олова (II). К раствору палладия в колбе емкостью 25 *мл* добавляют 10 *мл* смеси кислот (2,4 *M* по HCl и 2,3 *M* по $HClO_4$). Затем добавляют 2 *мл* 0,5 *M* раствора реагента в 1 *M* HCl . Смесь разбавляют до метки, выдерживают 30 мин. и измеряют оптическую плотность при 635 *нм*.

Очень важен порядок сливания реагентов: раствор палладия, смесь кислот, затем раствор соли олова (II). Общий объем раствора, к которому добавляется олово (II), должен быть 17 *мл*. При измерении оптической плотности в кювете с толщиной слоя 1 *см* оптимальный интервал концентраций палладия 8—32 *мкг/мл*.

Зеленый комплекс палладия с хлоридом олова(II) рекомендуют использовать также для определения палладия и платины при их совместном присутствии [438].

Для спектрофотометрического определения палладия можно использовать также желтый комплекс палладия с хлоридом олова (II),

образующийся также в кислой среде и экстрагируемый три-*n*-октил-амином (см. табл. 59). Определению палладия мешают металлы, образующие анионные комплексы с хлоридом олова(II), экстрагируемые аминами [Pt(IV), Rh(III)] и металлы, которые образуют анионные комплексы при нагревании — Rh(III) и Ir(IV). Влияния родия и платины нельзя избежать, не отделив их предварительно. Определение палладия возможно в присутствии металлов, которые дают окрашенные, но не экстрагирующиеся комплексы с хлоридом олова(II) (см. табл. 59). Метод проверен на синтетических смесях (палладий — осмий — иридий — рутений [1318]).

Взаимодействие палладия с *бромидом олова(II)* сопровождается образованием желто-коричневого комплекса. Оптическая плотность растворов зависит от концентрации бромида олова (II) и концентрации ионов водорода (оптимальные условия: 3 М кислота и концентрация олова(II) $> 0,1$ М). Комплекс хорошо экстрагируется изоамиловым спиртом, его используют для определения палладия в присутствии иридия [1562].

Для спектрофотометрического определения палладия рекомендуют также реакцию взаимодействия палладия(II) с *фосфатом олова(II)* в присутствии хлорной и фосфорной кислот [747]. Образующийся комплекс ($\lambda_{\text{max}} = 487$ нм) дает возможность определять 0,5—2,5 мкг/мл Pd в кювете с толщиной слоя 1 см. Метод дает воспроизводимые результаты только в отсутствие хлорид-ионов, но несколько более селективен, чем описанный ранее метод с использованием хлорида олова(II) [747].

Комплексные галогениды палладия. Для спектрофотометрического определения палладия используют окраску его комплексных хлоридов [1571], бромидов [79, 759] и иодидов. Методы не селективны и требуют предварительного отделения всех платиновых металлов. При использовании иодидного комплекса палладия (см. табл. 59), образующегося в присутствии избытка иодистого калия (1, 0М), недопустимо содержание в растворе веществ, способных окислять иодистый калий, а также образовывать с палладием более устойчивый комплекс, чем иодидный [1493]. Метод дает хорошие результаты при содержании до 1 мг палладия и проверен при анализе свинцового королька [1112], а также чистого никеля, меди и серебра после весьма селективного концентрирования палладия с помощью цианида серебра [1262]. Для определения палладия используется также комплекс PdJ₂ с трифениларсином [1742] и комплекс PdJ с диметилловым эфиром тетраэтиленгликоля [1955].

Комплексные роданиды. Для спектрофотометрического определения микрограммовых количеств (0,2—2 мкг/мл) палладия используют растворимый в воде и органических растворителях *роданидный комплекс палладия*. Реакция взаимодействия палладия с роданидом натрия в водной среде отличается достаточной чувствительностью и простотой выполнения (см. табл. 59). Она может служить для быстрого определения палладия в присутствии небольших, но преобладающих количеств платины, иридия, родия и

рутения и больших количеств железа ($\text{Pd} : \text{Fe} = 1 : 300$). Метод нашел практическое применение [361]. Избирательность метода может быть повышена применением экстракции [1109, 453].

Определение палладия в виде роданидного комплекса [676]. К слабокислоте раствору (0,001—0,005 *N* HCl) палладия, содержащему 0,02—2 мкг/мл Pd , добавляют раствор роданида натрия или калия в количестве, в 100 или более раз превышающем содержание палладия. Полученный раствор доводят до 10 мл водой и измеряют оптическую плотность при 310 нм .

Для аналитических целей используют ионные ассоциаты комплексных роданидов, хлоридов и иодидов палладия с четвертичным arsonиевым основанием типа $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{Pd}\Gamma_4$. Комплексы, в которых $\Gamma = \text{Cl}, \text{J}$, были использованы для отделения палладия от родия и рутения [1272]. Комплекс $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}]_2\text{Pd}(\text{SCN})_4$, растворимый в хлороформе ($\lambda_{\text{max}} = 320$, $\epsilon_{\text{max}} = 2,4 \cdot 10^3$), рекомендован для определения палладия в присутствии родия, рутения и платины при соотношении $\text{Pd} : \text{Rh}(\text{III}) = 1 : 100$, $\text{Pd} : \text{Ru}(\text{III}) = 1 : 10$ и $\text{Pd} : \text{Pt}(\text{IV}) = 1 : 10$. Определение палладия в присутствии железа(III) и платины(IV) проводят, маскируя их с помощью $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Определению мешает $\text{Os}(\text{IV})$ и медь [1403, 1631].

Для определения палладия и отделения его от рутения, платины и родия используют пиридино-роданидный комплекс $\text{PdPy}_2(\text{SCN})_2$ [1109], а также смешанный комплекс, содержащий палладий — роданид-ион — кристаллический фиолетовый [436].

Комплекс палладия с азидом натрия используют для экстракционно-спектрофотометрического определения палладия (1,3—4,6 мкг/мл Pd) [951].

Известен также метод определения палладия, основанный на экстракции метилэтилкетонем соединения, образуемого паллади-ем(II) с солью Рейнке [1863].

Платина

Платину можно определять спектрофотометрическим методом в очень широком интервале концентраций от 0,07 [1345] до 1170 мкг/мл [1059]. В качестве реагентов применяют разнообразные органические соединения, главным образом с функциональными группами, содержащими азот или серу или одновременно оба эти донора электронов: нитрозоамины и нитрозоафтолы, аминокислоты, тиосемикарбазид и его производные, тиомочевину, производные дитиооксиамида, гетероциклические соединения с атомами азота и серы: тиазолтионы, азолтионы, тиолтионы и другие.

Из неорганических реагентов широко применяют хлорид олова(II). Кроме того, для определения платины используют собственную окраску комплексных галогенидов платины(IV). В экстракционно-фотометрических методах, которых для платины довольно много, используют окраску извлекаемых органическими растворителями комплексов платины с хлоридом олова, нитрозоафтолами,

производными тиосемикарбазида, дитизоном и другими реагентами, а также окраску растворимых в органических растворителях ионных ассоциатов комплексных галогенидов, роданидов, оловобромидных комплексов с фенантролином железа, пиридином и диантипирилметаном соответственно.

К наиболее чувствительным методам относится определение платины при помощи 1-фенилтиосемикарбазида (0,07 мг/мл) [1345], дитизона (0,2 мг/мл) [1462], хлорида олова(II) (0,4 мг/мл) [846], *n*-нитрозодиметиланилина (0,7 мг/мл) [1332] и других реагентов [310, 577, 1271].

Из методов, позволяющих определять большие количества платины (порядка 100—1000 мг/мл), следует отметить методы, в которых используют окраски комплексного бромида платины [177], а также соединения аммиака платины с эозином [1059].

Значительный интерес представляют реагенты, позволяющие определять платину и палладий в одном и том же растворе: хлорид олова [846], *N,N'*-бис-(3-диметиламинопропил)дитиоксамид [1263], 2,3-хиноксалиндитиол [755, 763], *n*-нитрозодиметиланилин [1332], роданид и пиридин [1109].

Определение платины в присутствии других платиновых металлов, кроме палладия, возможно с помощью тиосемикарбазида [68], бруцина [1510], 1,2,4-тиазолин-3-тиона [508]. Применение эозина и аммиака позволяет определять платину при 100-кратном избытке палладия, иридия, осмия и рутения [1059].

Почти все спектрофотометрические методы разработаны для таких исходных растворов, в которых платина находится в виде комплексных хлоридов. Для определения платины в растворах сульфатов можно рекомендовать лишь три метода: с нитрозоафталами [1309], хлоридом олова [846] и фенилзамещенным дитиолом [111]. Последний реагент взаимодействует с платиной в растворах соляной или серной кислот с концентрацией от 0,1 до 10 *N*. В растворах комплексных нитритов платину можно определять по синей окраске нитрозосульфатов платины (II, IV), образующихся при действии серной кислоты. В фосфорнокислых растворах применима нитрозо-R-соль [310].

Все реагенты для определения платины и условия проведения реакций охарактеризованы в табл. 60.

Определение платины при помощи неорганических реагентов

Наиболее распространенным реагентом для платины является хлорид олова(II), образующий с платиной окрашенные комплексы, растворимые в водных растворах кислот и органических растворителях, таких как этилацетат, изоамиловый спирт, хлороформ, три-*n*-октиламин (см. гл. II). Все факторы, влияющие на образование комплекса, детально исследованы [757]. Реагент применим в широком интервале концентраций платины — от 0,4 до 100 мг/мл — и был использован для анализа многих материалов:

Спектрофотометрические методы определения платины

Фотометрируемое соединение или реагент	Степень окисления платины в фотометрируемом растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, рН	температура, °С	время развития окраски, мин.	интервал концетраций, мкг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность (мкг/см ²)	молярное отношение Pt:R	не мешают	мешают	
Хлорид олова (II)	II	Разбавленная HCl	20	10	1—100	403	8800 (0,024)	—	Fe, Co, Cu	Rh, Ir, Pd, Au (незначительные количества)	[757]
		H ₂ SO ₄ и HClO ₄	~200	—	0,4—6	310	36 500	—	—	—	[846]
Бромид олова (II)	II	Разбавленная HCl, H ₂ SO ₄	20	—	1—10	470	1,1 · 10 ⁴	—	Ir, Ru, Rh, Cu, Fe, Ni, Co, SO ₄ ²⁻	—	[241]
Гексахлороплатинат	IV	5	20	—	3—11	262	—	1:6	—	Платиновые и неблагородные металлы	[1333, 1941]
Гексабромоплатинат	IV	Разбавляющая HBr	100	5	5—120	370 450	—	1:6	Fe, Cu, Ni, Se, Te	Pt-металлы	[177]
Гексанодоплатинат	IV	Разбавленная HCl	20	60	0,5—60	490	1,3 · 10 ⁴	1:6	—	Ag, Au, Pd, Fe, Cu, Pb, Bi, окислители, восстановители	[577]
трис-1,10-Фенантролинат железа (II)	IV	3,2	20	—	1,56—7,8	516	—	1:1	—	Pd, Au	[1939]
Роданид калия, пиридин	II	2—2,5	100	5	He > 50 мкг	385	—	1:2:2	Rh, Pd	—	[1109]
Аммиак, возин	IV	10	20	10	1—1170	550	80 000	1:6:4	Платиновые и неблагородные металлы	Fe	[1059]

Таблица 60 (продолжение)

Фотометрируемое соединение или реагент	Степень окисления платины в фотометрируемом растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, pH	температура, °C	время развития окраски, мин.	интервал концентрации, мкг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность (мкг/см ²)	молярное отношение Pt : R	не мешают	мешают	
Тномочевина и соль Рейнке	—	—	—	—	6—67	—	—	—	—	—	[45]
о-Фениледиамин	IV	3—4	20	25	1—2	450	(0,003)	1:2	—	—	[1736]
Нитрозофенолы	II	Разбавленная H ₂ SO ₄	80	150—180	40	373	405	1:2	Rh, Ir	Cl ⁻ -ионы	[1309]
β -нитрозо- α -нафтол	395										
α -нитрозо- β -нафтол	II	То же				413		1:2			
						746					
Нитрозодиметиланлин	IV	2,2±0,2	85±2	60	0,7—2,5	525	(0,0029)	1:4	Pd	Rh, Ir, Os, Ru	[1332]
Антралиловая кислота	IV	5,0	80	15	16—48	500	2889 (0,068)	1:1	Pd, Ir(IV) при отношении к Pt < 1:1	Pt-металлы	[1417]
3,4-Диаминобензойная кислота	IV	11,5	90	15	0,35—1,2	715	1,14 · 10 ⁶	1:2	—	Fe, Pd, Ru, Os	[1279]
Тиосемикарбазид	II	7—10	20	Несколько минут	10—1000	570	Предельное разбавление 1:2 · 10 ⁶	1:2	Rh, Ir, Pd, Au, Ag	—	[68, 68a]
1-Фенилтиосемикарбазид	II	2N CH ₃ COOH	20	180	0,07—19	710	—	—	Ag, Au, Fe, Cu, Pd, Hg	—	[1345]
1,4-Дифенилтиосемикарбазид	II	6	80—90	10—15	2—20	730	34 000	1:2	Pd, Au, Cu	—	[588]
Ацетамид	II	—	100	15—20	450—900	660	—	1:2	—	—	[68]
5-Меркапто-1,3,4-тиодиазолной-2	IV	1,25	60	10	0,4—4,0	428	—	—	Pd, Os, Hg, Cu, Pb, Fe, Bi	—	[1167]

Таблица 60 (окончание)

Фотометрируемое соединение или реагент	Степень окисления платины в фотометрируемом растворе	Условия образования комплекса				Характеристика комплексного соединения			Влияние сопутствующих элементов		Литература
		среда, рН	температура °С	время равновесия окраски, мин.	интервал концентраций, мг/мл	λ , нм	ϵ или чувствительность (мкг/см ²)	молярное отношение Pt:R	не мешают	мешают	
N, N'-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамид	IV II	4,8 M HCl	80 20	30 10	1,8—6,5	515	19 900 (0,009)	1:2	Pd, Au, Ir, Rh, Fe, Co Ni, Cu	Ru, Os	[1263]
1-Фенилтетраолин-5-тион	IV	1	80	5	6—24	480	—	1:4	Cu, Pd, Au, Fe, Mn, Cd	Ru, Os	[642]
1,2,4-Триазолин-3-тион	IV	3—4,5	80	20—25	1,2—8,0	485	8720	—	Ir, Rh, Ru, Os, Cu, Fe	Pd	[508]
Фенилзамещенные дитиолы	II	4N H ₂ SO ₄	55—65 20	10—15 30—40	1—10	470	—	1:2	Fe, Co, Ni, Cu, Bi	Au, Pd	[111]
2,3-Хиноксаимидтиол	II	0,2 M HCl	20	10	1,03—7,18	624 585	27 500 26 400	1:2		Pd, Ir, Os, Rh, Ru, Au, Co	[755, 763]
Дифенилтиокарбазон (дитиозон)	II	6 N HCl	20	10	>0,2	730	—	—	Ag, Hg, Cu	Pd, Au	[1482]
Бруцин	IV	3	90	90	1—78	460	—	—	Pd, Os, Ir, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, Mn, Mo, Pb	Ag, Cd, Bi, W	[1510]
o-Аминофенол-л-сульфоксид	IV	5—6	20	135	8—24	420	0,025	1:1	—	—	[1414]
Нитрозо-R-соль	—	H ₃ PO ₄	100	—	0,3—1,0	480 510	9,7 · 10 ⁴ 9,2 · 10 ⁴	—	—	Cu, Cl ⁻ , восстановители	[310]

катализаторов [678, 1651], катодных шламов [1798] и других объектов [1592]. Предложено несколько вариантов метода — для определения в солянокислой среде [757], в сернокислых растворах [848], а также с использованием органических экстрагентов [757].

Определение платины при помощи хлорида олова. **В а р и а н т I** для солянокислых растворов [757]. Определению 10 *мкг/мл* платины не мешает присутствие платиновых и неблагородных металлов в количествах меньших, чем указаны ниже (в *мкг/мл*): Os, Ru — 1,5; Ir — 4,8; Rh — 0,8; Au — 0,5; Pd — 0,4; Tl — 0,3; Cr — 10; Ni — 40; Fe, Co, Cu — 2000, перхлораты, сульфаты, бромиды — 20 000; нитраты — 60 000. Относительная ошибка определения составляет 1%.

Раствор, содержащий от 1—25 *мкг/мл* платины, помещают в колбу емкостью 100 *мл*, добавляют 10 *мл* концентрированной HCl (для предотвращения мешающего влияния палладия добавляют 25 *мл* 20%-ного раствора NH₄Cl) и 20 *мл* 1 M SnCl₂ в 3,5 M HCl. (Если вначале вместо HCl добавить SnCl₂, может пройти гидролиз и окраска не разовьется даже после прибавления кислоты.)

Раствор разбавляют до метки водой, перемешивают и оставляют на 10 мин. Измеряют оптическую плотность при 403 *нм* по отношению к раствору холостого опыта. Закон Бера соблюдается вплоть до концентрации платины 30 *мкг/мл*. Окраска устойчива несколько суток.

При определении 55—100 *мкг/мл* Pt предложено использовать дифференциальный метод, в котором измерение проводят по отношению не к пробе холостого опыта, а к раствору платины, обработанному так же, как раствор для спектрофотометрического определения. Концентрация платины в таком растворе должна быть несколько ниже определяемой. Закон Бера соблюдается до 70 *мкг/мл*. Относительная ошибка около 0,1%.

В а р и а н т II для солянокислых растворов с экстракцией комплекса платины со SnCl₂ амилацетатом [757]; применяют для определения концентраций платины порядка 10 *мкг/мл*. Экстракционный вариант метода более селективен. Допустимые количества других платиновых металлов составляют (в *мг/мл*): Os > 50; Ru — 40; Ir — 11; Rh — 0,1; Pd — 2,3; Ru — 0,7; Tl — 0,1; Cr — 90; Ni > 200.

Раствор обрабатывают для получения окраски, как указано выше, затем проводят экстракцию 3—5 *мл* амилацетата (содержащим 1% резорцина, который стабилизирует окраску) в течение 1 мин. Органический слой отделяют, сушат 5 мин. над силикагелем и измеряют поглощение при 398 *нм*. Окраска устойчива в течение 1 часа.

Примечание. В присутствии родия определение платины рекомендуют проводить только в водном растворе, пользуясь меньшим количеством SnCl₂ и HCl (1 *мл* HCl и 1 *мл* раствора SnCl₂).

В а р и а н т III для сернокислых растворов [846] — чувствительнее в 5 раз, чем определение в солянокислых растворах. Спектральные характеристики фотометрируемого комплекса в сернокислой среде те же, что и в солянокислой. В присутствии равных количеств палладия возможно одновременное определение обоих металлов [438]. Определению мешают Rh, Ru и Os. При содержании < 1 *мг* Cu, Fe и Cr в равных количествах иридия ошибка определения не более 3%.

Испытуемый раствор, содержащий платину в количестве от 0,4 до 6 *мкг/мл*, помещают в стакан емкостью 50 *мл*, приливают к нему 6 *мл* концентрированной H₂SO₄ и 5 *мл* концентрированной HClO₄, накрывают стеклом и нагревают до тех пор, пока вся HCl не будет отогнана. (Не следует доводить до паров SO₃, если же это произошло, следует добавить несколько миллилитров концентрированной HCl и прокипятить, после чего вести определение, как обычно.)

Раствор охлаждают, переносят в колбу емкостью 25 *мл*, добавляют 5 *мл* HClO₄ и 2 *мл* SnCl₂, доводят до метки водой и энергично перемешивают. Измеряют оптическую плотность при длине волны 310 *нм*, используя в качестве раствора сравнения раствор хлорида олова.

Бромид олова [241] применяют в сочетании с экстракцией. В органическую фазу извлекают соединение оловобромидного

комплекса платины с диантипирилметаном. Допустимо присутствие до 20 мкг/мл иридия, рутения, родия, а также до 0,1 г/мл меди, железа, никеля и кобальта.

Для определения платины используют собственную окраску всех галогеноплатинатов, исключая фтороплатинат [1906]. Методы определения платины в виде галогеноплатинатов имеют ограниченное применение ввиду их малой избирательности. В основном они пригодны для определения платиновых металлов в чистых растворах, что не всегда лишено интереса. Подтверждением тому служит метод, использующий собственную окраску хлороплатината, позволяющий определять Pt(II) и (IV) при их одновременном присутствии в растворе [1941].

Гексахлороплатинат-анион образует с фенантролином железа(II) ионный ассоциат состава $[\text{Fe}(\text{phen})_3][\text{PtCl}_6]$, хорошо растворимый в органических растворителях. Экстракция этого соединения нитробензолом позволяет существенно повысить избирательность метода.

В виде бромоплатината [177] и иодоплатината [577] можно определять довольно значительные количества платины. Методика, использующая иодоплатинаты, подвержена влиянию многих факторов вследствие легкой восстанавливаемости PtJ_6^{2-} -иона. В виде бромоплатината определяют от 5 до 120 мкг/мл платины. Определению мешают благородные металлы и не мешают значительные количества ряда элементов (в мкг/мл): Fe — 50; Cu — 250; Ni — 1000; Se — 70; Te — 250.

Чтобы превратить хлороплатинат в бромоплатинат, солянокислые растворы выпаривают с хлорной кислотой, а затем с HBr [177].

Комплексный роданид платины(II) также используется в экстракционно-фотометрическом методе [1109]. Комплексные роданиды палладия и родия образуются в несколько других условиях, что позволяет определять все три металла, экстрагируя их последовательно.

Совместное определение платины, палладия и родия в виде смешанных роданидо-пиридиновых комплексов [1109]. Солянокислый раствор комплексных хлоридов, содержащий не менее 50 мкг Pt, 25 мкг Pd и 50 мкг Rh, нейтрализуют пиридином до pH 6—6,5. Переносят в делительную воронку и добавляют 0,5 мл водного 40%-ного раствора KSCN, перемешивают и экстрагируют роданид палладия двумя порциями гексона (метилэтилкетона) по 10 мл . Экстракт переносят в мерную колбу, доводят до 25 мл и определяют оптическую плотность соединения палладия при длине волны 345 нм , применяя в качестве стандарта гексон.

Водный раствор, содержащий платину и родий, подкисляют HCl до pH 2—2,5, добавляют избыток роданида, нагревают до кипения и кипятят в течение 5 мин., охлаждают до 20° C, переносят в делительную воронку и экстрагируют платину в виде $\text{Pt}(\text{SCN})_4^{2-}$. Измеряют светопоглощение при длине волны 385 нм . После отделения платины и палладия водный раствор, содержащий родий, подкисляют до 3—4 N по HCl, охлаждают до комнатной температуры и экстрагируют роданидный комплекс родия гексоном, как описано выше. Оптическую плотность раствора измеряют при длине волны 360 нм .

Использование ярко-красной окраски комплексного соединения гексаммина платины(IV) с этиловым эфиром эозина (2,4,5,7-тетробромфлуоросцеина) типа $Pt(NH_3)_6 \cdot 4R$, образующегося при комнатной температуре при реакции платины(IV) с реагентом в аммиачном буферном растворе, позволило предложить весьма избирательный метод, пригодный для широкого интервала концентраций платины. Определению платины не мешает 100-кратный избыток палладия, свинца, ртути(II), меди, никеля, цинка, марганца, щелочно-земельных металлов. Иридий(IV), осмий(IV) и рутений(IV) образуют с эозином осадки, которые отфильтровывают перед определением платины [1059].

Определение платины при помощи органических реагентов

Нитрозо-нафтолы (α -нитрозо- β -нафтол и β -нитрозо- α -нафтол) интересны тем, что они могут быть применены в сернокислом растворе. Использование этих реагентов особенно рекомендуют для определения платины (в количествах > 1 мг) после бисульфатного или карбонатного сплавления.

Присутствие до 10 мг родия и иридия не мешает определению. Определению мешают палладий и ионы хлора в количестве > 1 мг.

Определение платины в сернокислых растворах в присутствии родия и иридия с помощью нитрозо-нафтолов [1309]. К раствору комплексного хлорида, содержащему не менее 1 мг платины, добавляют 2—5 мл H_2SO_4 (1 : 10) и 1—2 г $KHSO_4$. Нагревают до начала выделения паров SO_3 , накрывают стакан стеклом и продолжают нагревание до тех пор, пока раствор не станет желто-коричневым. Остаток растворяют в 10—20 мл воды и при нагревании добавляют 2—5 мл раствора реагента (50 мг реагента смешивают с 5 мл CH_3COOH , разбавляют до 100 мл и фильтруют), затем 2 мл 10%-ного водного раствора гидроксилamina. Закрывают стакан стеклом и нагревают на водяной бане еще 2,5 часа. К концу 2-го часа добавляют еще 2 мл гидроксилamina.

В результате реакции выделяется черно-зеленый осадок, который хорошо экстрагируется хлороформом. Экстракт отделяют, удаляют избыток реактива реакцией 3%-ным раствором $NaOH$ и 1%-ным раствором Na_2SO_4 , разбавляют до 25 мл хлороформом, сушат над безводным сульфатом натрия. Оптическую плотность можно определять при длинах волн 296, 373, 405 и 582 нм в тех случаях, когда в качестве реагента использовали β -нитрозо- α -нафтол. В случае α -нитрозо- β -нафтола максимумы светопоглощения находятся при 247, 320, 395 и 746 нм.

Двунариевая соль 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-R-соль) рекомендуется для определения платины в фосфорнокислых растворах и применяется при анализе растворов для никелирования [310].

л-Нитрозодиметиланилин [1332] применяют для определения очень малых количеств платины. В частности, его используют при определении платины в зонах хроматограмм. В присутствии иридия и родия использование этого реагента невозможно. В растворах платины и палладия измеряют их суммарное светопоглощение. Однако вследствие различия в условиях образования комплексов пал-

ладия и платины с реагентом можно определить первый в присутствии платины (см. стр. 309), а затем найти ее содержание по разности.

Определение платины с помощью *n*-нитрозодиметиланилина [1332]. К раствору комплексного хлорида платины, помещенному в мерную колбу емкостью 50 мл, добавляют 1 мл буферного раствора с рН $2,2 \pm 0,2$ (50 мл CH_3COONa и 53 мл 4 М HCl) и 1 мл спиртового раствора *n*-нитрозодиметиланилина (5 мг/мл). Реактив растворяют в свежеприготовленном абсолютном этаноле и хранят, оберегая от влаги воздуха.

Раствор нагревают на водяной бане ($85^\circ \pm 2^\circ \text{C}$) в течение 1 часа, быстро охлаждают в токе холодной воды и доводят до метки 95%-ным этанолом. Светопоглощение измеряют при длине волны 525 нм, используя в качестве раствора сравнения аналогично приготовленный раствор, к которому вместо хлорида платины прибавляют равный объем дистиллированной воды.

С помощью **ароматических аминокислот** — *o*-аминобензойной (антраниловой) [1417] и 3,4-диаминобензойной [1279] определяют платину по синей окраске комплексов, образующихся в слабощелочной [417] или щелочной среде [1279]. Методики не избирательны.

Тиосемикарбазид [67, 68a] и его производные — 1-фенилтиосемикарбазид [1345], 1,4-дифенилтиосемикарбазид [588, 641] — при взаимодействии с растворами платины образуют яркоокрашенные осадки синего или зеленого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях. Установлено, что платина в этих соединениях находится в степени окисления(II). Из этих трех реагентов наиболее чувствителен 1-фенилтиосемикарбазид, пригодный для определения 0,07 до 19 мкг/мл платины. Тиосемикарбазид не отличается большой чувствительностью и позволяет экстрагировать и определять десятые доли миллиграмма платины. Реагенты этого типа достаточно избирательны. Так, иридий совершенно не мешает определению платины с тиосемикарбазидом. Поэтому реагент был применен для определения примесей платины в препаратах иридия. Его применяли также для определения платины в серебряных сплавах без отделения серебра [67]. Палладий, родий могут присутствовать в двукратном избытке, золото — в четырехкратном. Допустимые количества меди, железа и никеля ограничены — 50 мкг/мл.

При использовании 1-фенилтиосемикарбазид избирательность метода достигается главным образом благодаря маскированию примесей и отделению фильтрованием плохо растворимого в воде осадка платины с реагентом [1345].

Из реагентов типа **тиомочевины** заслуживает внимания *N,N'*-бис-3-диметиламинопропилдифтиооксамид [1263]. Он применим в присутствии равных количеств палладия, 15-кратного избытка иридия, 5-кратного избытка родия, а также 13—15-кратного избытка золота, железа, кобальта и никеля. Благодаря довольно значительной разнице λ_{max} комплексов Pt(II) и Pd(II) с реагентом предложен метод одновременного их определения. К сожалению, окраска фотометрируемого раствора неустойчива.

В качестве реагентов для определения платины рекомендовано несколько **гетероциклических соединений**, содержащих в пятичлен-

ных циклах атомы азота, серы, или одновременно оба эти атома и характеризующиеся группировками —SH или =S: 5-меркапто-1,3,4-тиодиазолтион-2 [1167], 1,2,4-триазолин-3-тион [508], 5-фенил-1,2-(дитиол-3)-тион и его метильное производное [111], 1-фенилтетразолин-5-тион [642]. Соединения, образуемые платиной с этими реагентами, поглощают свет в области 400—480 *нм*. Наиболее селективен из этих реагентов 1,2,4-триазолин-3-тион, позволяющий проводить определение платины в присутствии 30-кратных количеств всех платиновых металлов (кроме палладия) и больших количеств меди и железа. Этот реагент нашел применение при анализе шламов.

Два последних реагента образуют с платиной комплексы, экстрагируемые органическими растворителями. Несмотря на экстракцию комплекса платины с 1-фенилтетразолин-5-тионом, метод недостаточно избирателен.

Фенилдитиолтионы [111] более избирательны. Эти реагенты, как уже упоминалось, применимы в сернистых растворах. Реагент с шестичленным гетероциклом — 2,3-хинолиндитиол образует окрашенные комплексы (растворимые в диметилформамиде) как с платиной(II) так и с палладием. Предложен метод для одновременного определения этих элементов в растворах, содержащих примерно в 2 раза больше платины, чем палладия [755, 763].

Весьма избирательным реагентом для платины оказался **бруцин** (2,3-диметоксистрихнин) [1510]. Определению не мешают большинство металлов платиновой группы и неблагородные металлы. Предельно допустимые концентрации (в *мкг/мл*) указаны в скобках: Pd (54,7); Os (802,7); Ir (32); Fe (45,6); Co (24); Ni (27); Cu (87,6); Cr (26,7); Mn (49,9); Mo (46,2); Pb (94); ClO₃⁻ (44,5). Серебро следует предварительно отделить в виде AgCl. Мешают Cd, Bi, W. Влияние золота не изучалось. По чувствительности метод не превосходит многие другие, но по ширине диапазона определяемых концентраций платины уступает только методу, описанному в [1091]. Однако этот реагент едва ли получит распространение из-за его ядовитости.

Дитизон (1,5-дифенилтиокарбазон) реагирует с Pt(II) в растворах соляной кислоты с образованием комплекса Pt (HDz)₂, хорошо растворимого в органических растворителях. Золото и палладий тоже взаимодействуют с дитизоном, поэтому их необходимо предварительно отделять. Серебро, ртуть и медь не мешают определению. Экстракционно-фотометрическое определение платины с помощью дитизона рекомендовано при анализе золота высокой чистоты [1482], а также при анализе некоторых органических соединений [684].

ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Флуориметрический анализ по чувствительности и точности определения значительно превосходит спектрофотометрический. Он позволяет определять до 10^{-1} — 10^{-4} *мкг/мл* металла. Погрешность

определения при измерении оптических плотностей $< 0,1$ при флуориметрическом определении во много раз меньше, чем при фотометрическом. В качестве реагентов при определении платиновых металлов используют производные дипиридила и фенантролина [689, 1856], а также родаминовые красители [689, 609]. Методик флуориметрического определения платиновых металлов пока еще очень немного.

Рутений

Рутений(II) образует с **дипиридиллом**, **о-фенантролином** и их метильными производными комплексы, флуоресцирующие с максимумом излучения 630 нм [689]¹. Наиболее чувствительна реакция с 5-метил-1,10-фенантролином. Область определяемых концентраций рутения $0,3\text{—}2,0 \text{ мкг/мл}$. Флуоресценция воспроизводится с точностью до 1% в течение 3 дней. Определению мешают окислители, серебро, марганец, палладий. Палладий образует осадок, который можно отделить центрифугированием. Железо очень мешает и должно быть отделено перед определением. Другие платиновые металлы не мешают.

Определение рутения при помощи 5-метил-1,10-фенантролина [1856]. К солянокислому раствору, содержащему от 0,3 до 2 мкг рутения (III и IV), не содержащему окислителей и HNO_3 , добавляют 10 мл H_2SO_4 и выпаривают до паров SO_3 для удаления галогеноводородных кислот. Охлаждают, добавляют 15 мл 0,1%-ного водного раствора 5-метил-1,10-фенантролина, 25 мл 20%-ного раствора NaCl и 5 мл 10%-ного раствора гидросиламина хлорида [для восстановления Ru(IV) до Ru(III)]. Доводят pH до 6 приливанием 5 M раствора NaOH . Нагревают раствор 3 часа, после чего измеряют интенсивность флуоресценции при 578 нм в зеркальной кювете длиной в 1 см при ширине щели монохроматора, равной 0,6 мм. По найденной величине интенсивности, пользуясь калибровочным графиком, находят концентрацию рутения в анализируемом растворе.

Определение рутения при помощи 1,10-фенантролина [689]. К раствору рутения (III, IV) добавляют 1,6 мл 0,1%-ного водного раствора о-фенантролина, 0,6 мл 5%-ного раствора гидразина и 1 мл 20%-ного NaCl . Добавлением HCl или NaOH устанавливают pH 6, разбавляют водой до 10 мл, нагревают 3 часа на водяной бане, быстро охлаждают и измеряют яркость флуоресценции при 610 нм на флуориметре со светофильтром, имеющим границу скрещения около 545 нм .

Возможно определение в 10 мл от 0,2 до 7 мкг Ru . По 50 мкг Ir , Pd , Pt , Rh и Au и 20 мкг Os не мешают определению. 60 мкг осмия флуоресцируют так же, как 1 мкг рутения. Мешают определению железо, кобальт, никель и ряд других металлов.

Рутений образует с **родаминовыми красителями** ярко флуоресцирующие ионные ассоциаты, экстрагируемые бензолом. Максимум поглощения экстрактов лежит около 500 нм . Наиболее чувствительны реакции с бутилродамином С и этилродамином С, позволяющие определять до 0,05 и 0,1 мкг/мл рутения соответственно.

¹ В работе [1856] приведено значение $\lambda_{\text{max}} = 580 \text{ нм}$, поскольку не была внесена поправка на спектральную чувствительность фотоумножителя.

Осмий, иридий, палладий и платина

Комплексные хлориды осмия, иридия, палладия и платины, так же как и рутения, образуют флуоресцирующие ионные ассоциаты с **родаминовыми красителями**, экстрагируемые бензолом. В некоторых случаях интенсивность свечения возрастает при добавлении в экстракт ацетона [690]. Родий с родаминовыми красителями не реагирует.

Реакция осмия с родамином С и 6Ж, а также с этил- и бутилродамином С возбуждается флуоресценцией, однако чувствительность реакции ниже, чем у рутения. Определяемый минимум равен $0,5 \text{ мкг/мл}$.

Чувствительность определения иридия с родамином С и его эфирами равна $0,5 \text{ мкг}$ в 1 мл экстракта. Добавление ацетона не повышает чувствительности.

Палладий образует с родамином соединения, экстрагируемые бензолом. Бензольный экстракт окрашен, но не флуоресцирует. При добавлении к экстракту ацетона появляется свечение. В присутствии бромид-ионов определяемый минимум с родамином С равен $0,05 \text{ мкг}$ в 1 мл экстракта, а с бутилродамином — $0,02 \text{ мкг/мл}$.

Платина дает в присутствии бутилродамина С свечение, увеличивающееся при добавлении ацетона. Минимальное определяемое количество ее равно $0,05 \text{ мг}$ в 1 мл бензольного экстракта [689, 690].

СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Методы атомного спектрального анализа основаны на явлении поглощения и излучения света непосредственно атомами платиновых металлов. В зависимости от рабочей области спектра различают оптический и рентгеноспектральный анализы. Для оптического эмиссионного, атомно-абсорбционного, атомно-флуоресцентного и пламенно-фотометрического анализов используют спектры свободных атомов в видимой и ультрафиолетовой областях.

Необходимым этапом для перечисленных видов оптического спектрального анализа является атомизация вещества, которая осуществляется в электрической дуге или пламени. Рентгеноспектральный анализ, который разделяется на эмиссионный, флуоресцентный, абсорбционный и микрорентгеноспектральный, выполняют по линиям характеристического рентгеновского спектра. Анализ может быть проведен без разложения или разрушения пробы.

Для количественного определения платиновых металлов пользуются зависимостью между интенсивностью спектральных линий и концентрацией определяемого элемента. На практике измеряют не абсолютную интенсивность спектральных линий, а относительную. Поэтому приготовление надежных эталонов составляет наиболее ответственную и трудоемкую часть спектрального анализа.

Спектральные методы находят применение в анализе практически всех материалов, содержащих платиновые металлы. С помощью

оптического эмиссионного спектрального анализа определяют низкие концентрации платиновых металлов в разнообразных природных и промышленных материалах. Прямые методы анализа достигают чувствительности 10^{-4} — $10^{-5}\%$ [585]. Комбинируя эмиссионный спектральный метод с предварительным концентрированием платиновых металлов пробирной плавкой или химической обработкой, можно повысить чувствительность анализа еще на один-три порядка. Важной областью применения оптического эмиссионного спектрального анализа является определение следов примесей в аффинированных платиновых металлах. Разработаны методики одновременного определения до 27 элементов-примесей в чистых платиновых металлах с чувствительностью 10^{-3} — $10^{-5}\%$ [79, 237].

При анализе материалов со средним и высоким содержанием платиновых металлов (минералы, концентраты, сплавы) используют рентгеноспектральные методы. В диапазоне средних и высоких концентраций они могут обеспечить большую точность, чем оптический эмиссионный анализ. Из методов рентгеноспектрального анализа следует отметить флуоресцентный метод как наиболее чувствительный и оперативный.

Когда платиновые элементы находятся в растворе или могут быть переведены в раствор, применяется атомно-абсорбционный метод, который, отличаясь высокой чувствительностью, превосходит оптический эмиссионный и рентгеноспектральный методы по точности. Описаны способы атомно-абсорбционного анализа твердых образцов [375], однако они еще не нашли применения для анализа платиновых металлов. Для анализа растворов иногда применяют методы пламенной фотометрии [792, 1000, 1073, 1077, 1331, 1658] и атомной флуоресценции [1011], которые по чувствительности и точности определения платиновых металлов уступают атомной абсорбции.

Наиболее важными и перспективными методами спектрального анализа в настоящее время являются из оптических методов — эмиссионный и атомно-абсорбционный, из рентгеноспектральных — флуоресцентный и микрорентгеноспектральный.

Эмиссионный спектральный анализ

Прямые методы

Методы эмиссионного спектрального анализа описаны в двух главах. В этой главе приведены методы прямого спектрального определения низких концентраций платиновых металлов. Комбинированные методы, сочетающие предварительное обогащение (пробирное, химическое и др.) со спектральным определением, изложены в главе VII. Здесь же описаны спектральный анализ материалов со средней и высокой концентрацией платиновых металлов и определение элементов-примесей в аффинированных платиновых металлах.

Таблица 61

Аналитические линии и чувствительность спектрального определения платиновых металлов в угольной дуге

Элемент	Спектрограф	Аналитическая линия, Å	Чувствительность, %	Мешающие линии
Рутений	ИСП-28	3436,737	0,001	Ir 3437,006 (< 1%) Ni 3437,280 ($\geq 0,1\%$) Co 3417,154 ($\leq 0,1\%$)
		3417,353	<0,005	
		2810,553	0,03	
		2810,033	0,1	
		2945,668	0,3	
		2475,406	<1,0	
		3436,737	0,0003	
Осмий	ИСП-28	3417,353	0,003	
		2909,061	0,003	V 2908,810 (>0,01%) Cr 2909,049 (>0,3%) Mo 2909,116 (>0,1%) Fe 2908,859
Родий	ИСП-28	3058,66	>0,003	Ru 3058,768 ($\geq 3\%$) Ru 3058,655 ($\geq 3\%$) Re 3058,780 (0,1%) Fe 3059,086
		2838,626	>0,03	Cr 2838,78 Ni 2838,951 Ru 2838,846
		2909,061	0,001	Cr 2909,049 Mo 2909,116
		3058,66	0,001	Re 3058,780 Ru 3058,655
		3434,893	0,0005	Mo 3434,790 (0,3%) Ru 3435,186 (0,5%) Ir 3434,757 (>0,3%) Co 3474,018 (>0,03%)
		3474,780	<0,01	
		3263,144	<0,03	
Родий	ИСП-28	2968,663	0,1	
		2826,42	$\leq 0,3$	
		2824,075	$\leq 0,3$	
		3434,893	<0,0001	
		3396,85	0,0003	
Иридий	ИСП-28	3220,772	$\geq 0,003$	Fe 3396,978
		2924,792	<0,01	Pb 3220,538 (10%) Ni 3221,273 (<3%)
		3968,897	>0,01	
		2363,042	0,1	

Таблица 61 (окончание)

Элемент	Спектрограф	Аналитическая линия, Å	Чувствительность, %	Мешающие линии
Палладий	ДФС-13	2602,035	1,0	
		3220,772	0,0005	
		3133,321	0,001	
		2502,98	<0,001	
	ИСП-28	3421,24	>0,0003	Cr 3421,20 (0,3%) Ni 3421,342 (<1%)
		3242,72	>0,0005	Ni 3243,058 (>0,1%) Ti 3241,984 (>0,1%)
		3027,92	<0,01	
		2922,492	<0,1	
		2854,581	<0,3	
		3404,60	<0,0001	Fe 3404,357 Cr 3404,86
Платина	ИСП-28	3242,72	0,00005	
		3142,81	0,03	
		3065,30	0,005	
		2659,454	0,001	Ru 2659,615 (0,3%) Ni 3064,623 (0,03%)
	3064,71	0,001	Ru 3064,838 (0,1%) Ir 2830,168 (1%)	
	2830,295	0,003		
	2929,794	0,005		
	2650,86	0,01—0,03	Pb 2650,4 (10%)	
	2913,542	0,3	Sn 2913,542 (0,3%)	
	2403,089	0,3	Ru 2403,176 (3%)	
ДФС-13	2603,142	1,0		
	3064,71	0,0003	Ni 3064,623	
	2997,97	0,001		

Для анализа пробу вводят в дуговой электрический разряд. Спектр излучения регистрируется приборами типа ИСП-28 и ДФС-13. Содержание искомых элементов определяется по интенсивности аналитических спектральных линий (табл. 61) [298]. Данные о чувствительности получены в следующих условиях. Смеси весом 30 мг, изготовленные на силикатной основе типа гранита, испарялись в дуге постоянного тока (10 а), образованной между угольными электродами. Вещество помещали в углубление нижнего электрода, служившего анодом. В последней колонке табл. 61 указаны наиболее существенные наложения линий других элементов и их концентрации, при которых они начинают мешать анализу (в скобках).

В последние годы достигнуты значительные успехи в повышении чувствительности прямого спектрального определения элементов платиновой группы. Это выполнено главным образом путем применения спектрографов с большой дисперсией. К настоящему времени чувствительность эмиссионного спектрального анализа достигла (в %) по платине — $5 \cdot 10^{-4}$, палладию — $1 \cdot 10^{-5}$, родию — $1 \cdot 10^{-5}$, иридию — $1 \cdot 10^{-4}$ [585], рутению — $5 \cdot 10^{-5}$ [583], осмию — $2 \cdot 10^{-5}$ [250].

Определение платины, палладия, родия, рутения и иридия с высокой чувствительностью [585]. Анализируемые пробы тщательно измельчают и смешивают с буферным веществом (100 г пробы, 300 г буферного вещества). Состав буфера: 75% угольного порошка и 25% углекислого стронция. Наличие в пробе стронция, имеющего низкий потенциал ионизации, уменьшает влияние состава проб. Угольный порошок препятствует сплавлению проб и улучшает их испарение.

65 мг приготовленной пробы помещают в углубление угольного электрода, служащего анодом дуги постоянного тока. Рутений и цирконий (0,05 и 0,03% соответственно) используют в качестве внутреннего стандарта. Эталоны готовят на основе сульфидной руды (методика предназначена для анализа платиновых металлов в рудах), в которую элементы платиновой группы вводят в виде солей.

Съемку спектров ведут на спектрографе ДФС-13 во втором порядке решетки 1200 шт/мм (обратная линейная дисперсия 1 Å/мм).

Для определения платиновых элементов используют две области спектра: 3220—3445 Å (для палладия, родия, рутения) и 3050—3270 Å (для платины, иридия, осмия). Аналитические линии, рекомендуемые для анализа, приведены в табл. 62.

Источником является дуга постоянного тока, сила тока дуги 15 а, экспозиция 2 мми. За это время достигается полное испарение взятой навески. Система освещения однолинейная. Спектры каждой пробы фотографируют по 4 раза через трехступенчатый ослабитель. Средняя квадратичная ошибка 0,93 г/м, коэффициент вариации 10,2%.

Из-за своеобразия химических свойств анализ осмия целесообразно производить из отдельной навески. Хорошие результаты дают методики, использующие фракционное испарение [249, 250].

Определение осмия с помощью камерного электрода [250]. Для перевода осмия в летучую форму пробы и эталоны разбавляют буферной смесью, обладающей окислительными свойствами. Смесь состоит из перекиси свинца и основного азотнокислого висмута (соотношение 5 : 1). Разложение этих окислов при нагревании обеспечивает окисление пробы, осмий легко испаряется и поступает в разряд в виде четырехоксида. Внутренним стандартом является ртуть (0,003%).

В качестве источника возбуждения применяют электрическую дугу (10 а), которую зажигают между верхним электродом и угольным стержнем, вставленным в крышку камеры. Последний имеет отверстие диаметром 2,5 мм, через которое продукты испарения из камеры поступают в дуговой промежуток. Количественные определения производят по линиям осмия 3058,66 Å, линией сравнения служит линия ртути 2536,52 Å.

Чувствительность определения осмия при навеске 1 г составляет 0,2 г/м ($2 \cdot 10^{-6}\%$). Среднее арифметическое отклонение при четырехкратной съемке 16%.

Методика определения осмия, использующая обычные угольные электроды и брикеты [249]. Пробы разбавляются в соотношении 1 : 1 буферным веществом, состоящим из 60% Co_2O_3 , 20% Fe_2O_3 и 20% PbO , в которое вводят 0,5% Bi и 0,001% Ge . Висмут и германий служат внутренним стандартом.

Аналитические линии, рекомендуемые для анализа

Аналитическая линия			Линия сравнения			Интервал определяемых концентраций, %
элемент	длина волны, Å	потенциал возбуждения, вВ	элемент	длина волны, Å	потенциал возбуждения, вВ	
Палладий	3404,60	4,46	Рутений	3430,77	3,95	$3 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-3}$
			Цирконий	3234,12	3,98	
	3242,72	4,62	Рутений	3430,77	3,95	$5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$
		Цирконий	3234,12	3,98		
Платина	3065,31	5,00	Рутений	3064,83	5,17	$1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-1}$
			Цирконий	3120,74	4,49	
	3064,71	4,05	Рутений	3064,83	5,17	$7 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-1}$
		Цирконий	3120,74	4,49		
Родий	2997,97	4,23	Рутений	3064,83	5,17	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-1}$
			Цирконий	3120,74	4,49	
	3434,89	3,60	Рутений	3430,77	3,95	$3 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-3}$
		Цирконий	3234,12	3,98		
Иридий	3396,98	3,64	Рутений	3430,77	3,95	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
			Цирконий	3234,12	3,98	
	3220,78	4,20	Рутений	3064,83	5,17	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-2}$
		Цирконий	3234,12	3,98		
Рутений			"	3120,74	4,49	$3 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-2}$
	3436,74	3,75	"	3234,12	3,98	
Осмий	3058,66	4,05	Рутений	3064,83	5,17	$3 \cdot 10^{-3} - 1$
	2909,06	4,26	Цирконий	3120,74	4,49	

В варианте с обычным угольным электродом 50 г полученной смеси помещают в углубление угольного электрода дуги постоянного тока. В этих условиях осмий испаряется в течение первых 45 сек. горения дуги. Спектр фотографируют на спектрографе ДФС-13. Аналитические линии: осмий 3058,66 и 3018,04 Å, висмут 3076,66 Å и германий 3039 Å. Если в пробе присутствуют органические вещества, осмий в разряд поступает медленнее, поэтому такие пробы перед анализом рекомендуется прокалывать в муфельной печи при 600° С.

Во втором варианте из анализируемых проб, разбавленных указанной бумажной смесью, изготавливают брикеты диаметром 6 мм и весом 600 мг. Их помещают в углубление медного электрода. Они испаряются в дуге в течение 4 мин. при силе тока 7—12 а. Для анализа применяются те же аналитические пары линий.

При использовании брикетов достигается более высокая чувствительность, чем при анализе в обычном угольном электроде — $(1-2) \cdot 10^{-5}\%$ и $5 \cdot 10^{-4}\%$ соответственно. Средняя квадратичная ошибка 16 и 14%.

Методики определения платиновых металлов с высокой чувствительностью [249, 250, 285, 358, 583, 584] позволяют проводить прямой спектральный анализ некоторых руд и многих технологических продуктов.

Атомно-абсорбционный анализ

Суть метода заключается в измерении поглощения в центре атомной линии. Для этого поглощающий слой паров просвечивается монокроматическим пучком света с длиной волны, соответствующей центру линии поглощения [1875]. В качестве источника света применяются газоразрядные лампы низкого давления, которые излучают достаточно узкие резонансные линии определяемых элементов. Для получения поглощающего слоя атомов используется пламя, в которое распыляется раствор, содержащий определяемый элемент. Аналитическая линия, излучаемая источником, выделяется с помощью спектрального прибора, и ее интенсивность регистрируется фотоэлектрически. Величина поглощения (в единицах оптической плотности) является мерой концентрации определяемых атомов.

Атомно-абсорбционный метод анализа требует более простой спектральной и регистрирующей аппаратуры, чем эмиссионный анализ. При атомно-абсорбционном определении меньше влияние состава проб и стабильнее условия проведения анализа. Оптимальная область измеряемых концентраций платиновых металлов (в *мкг/мл*): платина — 10—100, палладий — 15—100, родий — 10 — 200, иридий — 100 — 2000 [728], осмий — 20—200 [1090]. Ошибка атомно-абсорбционного определения в оптимальной области измеряемых концентраций составляет 1—0,2% [728], т. е. ниже, чем в случае эмиссионного анализа. Предел обнаружения (минимальная концентрация) элементов платиновой группы (в *мкг/мл*): платина — 0,02 [1808], палладий — 0,01 [1666], родий — 0,03 [728, 1219], рутений — 0,25 [724, 1770]; иридий — 4 [728, 1496], осмий — нет данных. Чувствительность (характеризуется концентрацией анализируемого элемента в растворе, которая вызывает 1% поглощения) (в *мкг/мл/1%*): платина — 0,5 [1666]; палладий — 0,01 [1666], родий — 0,02 [1666], рутений — 1,0 [724], иридий — 5 [1846], осмий — 1 [1090, 1545]. Величина предела обнаружения и чувствительность зависят от типа применяемых спектрофотометров, горелок, источников света, температуры пламени, условий анализа. Возможности улучшения чувствительности и предела обнаружения еще далеко не исчерпаны.

Атомно-абсорбционное определение платиновых металлов часто проводится в растворах сложного состава. Присутствие в анализируемом растворе посторонних элементов может влиять на поглощение света с частотой аналитической линии. Подавить мешающее влияние посторонних элементов в ряде случаев удается, добавляя в анализируемый раствор некоторые соли, органические вещества, повышая температуру пламени. В практике атомно-абсорбционного анализа для увеличения чувствительности и уменьшения влияния посторонних примесей применяется экстракция анализируемых элементов в органическую фазу.

Рутений

Определение рутения в водных растворах и органических растворителях. Определению рутения посвящены работы [377, 378, 724, 728, 1770], в которых рутений анализируется в водных растворах в пламенах пропан — бутан — воздух и в воздушно-ацетиленовом. Чувствительность и предел обнаружения выше в воздушно-ацетиленовом пламени.

В [728] приводится следующий режим определения рутения: спектрофотометр модели 303 Перкин-Эльмер, пламя воздушно-ацетиленовое, давление ацетилена 0,6 ат, воздуха или закиси азота до 2,2 ат; показания на ротаметре для ацетилена 9,0, для воздуха 8; ширина щели монохроматора 3 (0,3 мм, 2 Å); сила тока через лампу с полым катодом, излучающим спектр рутения, равна 15 ма; аналитическая линия рутения 3499 Å; исходный эталон содержит 1 мг/мл рутения в водном растворе; стандартные растворы содержат 25, 50, 75 и 100 мкг/мл рутения; оптимальный интервал концентраций 10—100 мкг/мл. При данных условиях чувствительность определения рутения 2 мкг/мл/1%, а предел обнаружения — 0,3 мкг/мл.

Определение рутения в низкотемпературном пламени описывается в [377]. При использовании спектрофотометра Спектр-1 в пламени пропан — бутан — воздух для аналитической линии рутения 3499 Å предел обнаружения рутения равен 20 мкг/мл. Причем сила тока через лампу и ширина щели спектрофотометра при определении рутения являются критическими. Резкий максимум чувствительности рутения обнаружен при величине тока 30 ма и ширине щели 0,012 мм.

В работе [378] изучено влияние на чувствительность определения рутения добавок метанола и солей различных металлов. Максимальное поглощение наблюдается при определении рутения в 70%-ном растворе метанола (повышается в 2 раза по сравнению с водным раствором). Родий, палладий, иридий, платина и золото до 1 мг/мл и соли железа, никеля, кобальта, магния, кальция, бария, алюминия понижают чувствительность определения рутения. Добавление солей меди в количестве нескольких миллиграммов на миллилитр повышает чувствительность определения в 2 раза, а солей лития и натрия — в 2 и 1,5 раза соответственно. При оптимальных условиях определения рутения в растворе $H_2[RuCl_6]$ в 2 N HCl с добавлением 1 мг/мл хлорной меди и 70% метанола в пламени пропан — бутан — воздух чувствительность определения рутения равна 2 мкг/мл/1%.

В табл. 63 приведены данные по чувствительности определения рутения.

Осмий

Определение осмия в водных растворах. Лучшие результаты получены при использовании высокотемпературного пламени. Чувствительность в пламени закись азота — ацетилен в 2,5—3 раза выше, чем в воздушно-ацетиленовом [1769], и на порядок выше, чем в пламени пропан — бутан — воздух [1090, 1545].

Атомно-абсорбционное определение рутения
(аналитическая линия 3499 Å)

Спектрофотометр	Пламя	Интервал концентрации, мкг/мл	Чувствительность, мкг/мл/1%	Предел обнаружения, мкг/мл	Среда	Литература
Хильгер	Воздух—ацетилен	—	1,0	0,25	Вода	[724]
303 Перкин—Эльмер	То же	—	—	0,25	»	[1770]
То же	» »	10—100	2,0	0,30	»	[728]
Спектр-I	Воздух—пропан—бутан	—	—	—	40%-ный метанол	[378]
То же	То же	—	2,0	—	40%-ный метанол	[378]

Методика определения осмия [1545]. По этой методике определяют осмий в водных растворах и хлороформе с чувствительностью 1 мкг/мл/1% и относительной ошибкой 4%. С незначительными изменениями метод может быть применен для анализа осмия в тиомочевине.

Реактивы. Серная и сернистая кислоты, тиомочевина, четырехокись осмия, хлороформ, 30%-ная перекись водорода.

Аппаратура. Используют атомно-абсорбционный спектрофотометр Джаррелл-Аш с однолучевой оптической схемой модели 82-526, горелку с длиной щели 5 см с ламинарным потоком; лампу с полым катодом, излучающую спектр осмия; сила тока 8 ма, пламя закись азота — ацетилен; давление ацетилена 0,09 ат; давление закись азота 2,3 ат. После установления потока горячего красноватая часть пламени — внутренний конус — должна быть высотой 1,25 см. Высота горелки устанавливается так, чтобы луч от источника света проходил чуть выше тонкой белой части пламени, где наблюдается наибольшая концентрация нейтральных атомов. Аналитические линии осмия: 2909, 3018 и 3058 Å.

Предосторожности. 1) Так как четырехокись осмия обладает высокой летучестью и токсичностью, всю работу приготовления стандартных растворов, подготовки образцов к анализу необходимо выполнять под тягой и в резиновых перчатках. 2) Дренажная полиэтиленовая трубка для предотвращения проскакивания пламени должна быть погружена в воду на глубину не менее 10 см. 3) Ацетилен дается в горелку и зажигается первым, а отключается последним. Если в горючей смеси содержится много окислителя, может случиться проскакивание пламени. 4) При распылении в пламя хлороформа необходима чистка щели после каждого анализа. 5) Смесительную камеру и горелку необходимо регулярно очищать от твердых остатков на внутренней поверхности. 6) Для удаления продуктов сгорания над пламенем должна быть сильная тяга.

Приготовление стандартных растворов и аналитические линии. Для приготовления исходного эталона содержимое ампулы (1 г четырехокси осмия) растворяют в воде или хлороформе, переливают в мерную колбу емкостью 500 мл и добавляют растворитель до метки. Остальные стандартные растворы готовят разбавлением исходного эталона в интервале концентраций 10—400 мкг/мл.

Несмотря на то что аналитическая линия осмия 2909 Å более чувствительна, для анализа рекомендуется линия осмия 3018 Å, для которой градуировочный график линейный во всем интервале концентраций.

Определение осмия в тиомочевине. Комплексные соединения осмия экстрагируют из органических растворов водными подкисленными растворами тиомочевины. Перед атомно-абсорбционным определением комплексное соединение осмия с тиомочевинной должно быть разрушено. Поэтому предлагается следующая процедура приготовления стандартных растворов. Для приготовления раствора тиомочевины 125 мл воды, 50 мл 6 N H₂SO₄, 25 мл 6%-ной H₂SO₃ наливают в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют 5%-ным раствором тиомочевины до метки.

Смесь встряхивают в течение 3 мин. и отстаивают в течение 1 часа. По 15 мл этого раствора добавляют к различным количествам водных стандартных растворов четырехокси осмия, разбавляют до 100 мл, встряхивают и отстаивают в течение 1 часа.

Перед анализом 5 мл каждого из стандартных комплексных растворов переливают в мерную колбу емкостью 25 мл, добавляют 2 мл 30%-ного пергидроля, разбавляют до метки дистиллированной водой, закрывают пробкой и оставляют при комнатной температуре на 2,5 часа для завершения реакции. Затем эти растворы распыляют в пламя. Режим анализа тот же, что и для определения осмия в водных растворах или хлороформе.

Определение осмия атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре фирмы Перкин — Эльмер [1090]. Чувствительность определения осмия для линии 2909 Å равна 1 мкг/мл/1%, причем градуировочный график сохраняет свою прямолинейность во всем интервале концентраций 20—200 мкг/мл. Стандартные растворы готовят растворением четырехокси в 0,1 M H₂SO₄. Оптимальный режим определения осмия в водных растворах следующий: положение стального шарика в ротаметре для ацетилен — 5,5, закиси азота — 6,0; щель спектрофотометра — 2 Å (при более широкой щели линии осмия 2912 и 2920 Å, расположенные рядом с аналитической линией осмия 2909 Å, вызывают уменьшения поглощения); сила тока через лампу 20 ма.

Для анализа могут быть использованы другие линии осмия. Чувствительность определения по этим линиям, получаемая на приборе Перкин — Эльмер 303 в пламени закиси азота — ацетилен при спектральной ширине щели 0,7 Å, приведена ниже (табл. 64).

Таблица 64

Аналитические линии осмия

Аналитическая линия, Å	Чувствительность, мкг/мл/1%	Аналитическая линия, Å	Чувствительность, мкг/мл/1%
2637,13	1,8	3018,04	3,2
2644,11	4,8	3058,66	1,6
1714,64	4,2	3301,56	3,6
2806,91	4,6	4260,85	30,2
2909,06	1,0	4420,47	19,2

Определение осмия в низкотемпературном пламени. В пламени пропан — бутановая смесь с воздухом на спектрофотометре Спектр-I [379] обнаружено поглощение пяти линий осмия. Оптимальный режим определения осмия в водных растворах следующий: расход газа и воздуха соответственно 1,2 и 9 л/мин; спектральная ширина щели 0,1 мм (3,3 Å); ток через лампу с полным катодом, изготовленным из сплава палладий — осмий, 15—20 ма.

Для повышения чувствительности используют насадку на горелку, которая увеличивала длину пламени. Стандартные растворы — водные растворы четырехокси осмия, подкисленные H₂SO₄ или HCl. Эталоны готовят в интервале концент-

Атомно-абсорбционное определение осмия

Спектрофотометр	Аналитическая линия, Å	Пламя	Интервал концентрации, мкг/мл	Чувствительность, мкг/мл/1%	Среда	Литература
—	2909	Воздух-ацетилен	—	3	Вода	[1769]
—	3059	Воздух-ацетилен	—	5	"	[1769]
—	2909	Закись азота—ацетилен	—	1	"	[1769]
—	3059	Закись азота—ацетилен	—	2	"	[1769]
82-526	3018	То же	1—400		"	[1545]
Джарелл-АШ	3018	" "	10—400	1	Хлороформ	[1545]
То же	2909	" "	20—200	1	Вода	[1090]
303 Перкин—Эльмер	2909	Пропан—воздух	500—1000	17	"	[379]

раций 300—1500 мкг/мл. Чувствительность аналитических линий (в мкг/мл/1%) следующая: 2909 Å — 17,2338 Å — 19,3058 Å — 20, 3232 Å — 26,3262 Å — 38. Точность определения в оптимальном интервале концентраций 500—1000 мкг/мл составляет 2—3%.

В табл. 65 приведены условия определения осмия.

Родий

Определение родия в водных растворах. При атомно-абсорбционном определении родия в водных растворах сложного состава существенное значение имеет температура пламени. В низкотемпературном пламени (пропан — бутан — воздух) сильное влияние на результаты анализа оказывают посторонние примеси (благородные и неблагородные металлы, серная кислота и др.) [172, 173, 379, 1796, 1950].

Для устранения влияний применяют «метод добавок» [172, 174]. Предел обнаружения до 0,2 мкг/мл.

Применение воздушно-ацетиленового пламени увеличивает предел обнаружения до 0,03 мкг/мл [728] и чувствительность до 0,3 мкг/мл/1% [728, 1126, 1770]. Утверждение [728], что в воздушно-ацетиленовом пламени нет влияния посторонних примесей, не подтвердилось. Такое влияние обнаружено, и предложено устранять его добавлением к стандартным и анализируемым растворам хлорида лантана.

Изучение влияний на определение родия в высокотемпературном пламени [734] показало, что применение пламени закись азота — ацетилен почти полностью устраняет влияние Au, Ca, Cu, Fe, Na, Ni, Pb, Pd, Pt, Ti, W, Zn до 3 мкг/мл, а также снижает влияние кислот соляной, фосфорной и серной. Влияние иридия и рутения (до

2 мг/мл) на определение родия в пламени закись азота — ацетилен удалось устранить добавлением к раствору 0,5% цинка. Оптимальные условия для определения родия в водных растворах в пламени закись азота — ацетилен следующие: спектрофотометр 303 Перкин — Эльмер; стандартная горелка для закиси азота с длиной щели 5 см; аналитическая линия 3435 Å; щель спектрофотометра 7 Å; ток лампы 25 ма, расход раствора 3,3 мл/мин; давление закиси азота — 2,2 ат, давление ацетилена 0,6 ат; положение горелки — до получения максимального поглощения. Причем ни один из параметров, как утверждают авторы, — ширина щели, ток лампы, высота луча от лампы с полым катодом над горелкой не являются критическими. Градуировочный график линейный от 0 до 100 мкг родия, чувствительность определения 0,7 мкг/мл/1%.

Определение родия в органических растворителях. Методика определения родия основана на использовании в качестве органического растворителя этиленгликольмонометилового эфира (ЭГМЭ) [1001].

Аппаратура и режим: спектрофотометр 303 Перкин — Эльмер; пламя — воздушно-ацетиленовое; горелка — узкощелевая; аналитическая линия 3435 Å, спектральная ширина щели 2 Å; сила тока через лампу с полным катодом, излучающим спектр родия, 20 ма; давление ацетилена и воздуха соответственно 0,6 и 2,2 ат.

Стандартные растворы готовили на основе этиленгликольмонометилового эфира (ЭГМЭ), который оказался самым подходящим органическим растворителем, так как незначительно меняет характеристику пламени по сравнению с водными растворами. Другие же из испытанных органических веществ — ацетон, метаиол и 2-метил-4-пентанон — представляли собой также добавочное горючее, которое не могло быть скомпенсировано уменьшением давления ацетилена, чтобы получить бедное пламя, требуемое для определения родия. Исходный эталон, содержащий 1 мкг/мл родия в виде трихлорида родия, разбавляли ЭГМЭ, который был предварительно деионизован пропусканием через колонку. Остальные стандартные растворы в интервале концентраций 1—500 мкг/мл готовили методом разбавления каждого предыдущего эталона при помощи ЭГМЭ.

Подготовка образца заключалась в растворении до 10 г образца, в зависимости от концентрации родия, затем разбавлении до объема 100 мл ЭГМЭ.

Ход анализа. Было обнаружено, что определение родия в органическом растворителе зависит от расстояния пламени над горелкой. Если для водных растворов оптимальные результаты получаются при касании луча горелки, то для ЭГМЭ расстояние между горелкой и пучком света должно быть от 0,32—0,06 см. При расстоянии, равном 0,96 см, влияние состава раствора на определение родия минимальное.

В работе [1950] для одновременного определения родия, платины, палладия и золота в качестве органического растворителя рекомендован ацетон. В пропан-бутановом пламени авторы определяли родий в интервале концентраций 0—20 мкг/мл при пределе обнаружения 0,1 мкг/мл. Аналитическая линия 3435 Å. Стандартные и анализируемые растворы представляли 95%-ные растворы ацетона. Нелинейность калибровочной кривой для определения родия в интервале 0—20 мкг/мл объяснялась эмиссией полос ОН в пламени, канты которых были около 3428 и 3432 Å, т. е. вблизи аналитической линии родия. Влияние на определение родия других присутствующих бла-

городных элементов — золота, платины, палладия — было незначительно в данных условиях.

Метанол (30—40%) добавляли к раствору с родием в работах [174, 377], чтобы увеличить чувствительность анализа. Использование раствора метанола, применение насадки на горелку, увеличивающую эффективную длину пламени, добавление сульфата магния (1,0 мг/мл) вместе с методом добавок позволило в этих работах определять родий в пламени пропан — бутан — воздух в сложных растворах, содержащих до 10 мг/мл меди, натрия и других металлов, а также иридий, содержание которого могло быть в 10—20 раз больше родия. Предел обнаружения родия 0,1 мкг/мл.

Методы повышения чувствительности определения родия. Применение нагреваемой керамической трубки, предложенной [1666, 1667] для определения благородных металлов, увеличи-

Таблица 66

Атомно-абсорбционное определение родия
(аналитическая линия 3435 Å)

Спектрофотометр	Пламя	Интервал кон- центраций, мкг/мл	Чувствитель- ность, мкг/мл 1%	Предел обна- ружения, мкг/мл	Среда	Лите- ратура
Увиспек Н 700	Городской газ— воздух	—	—	2,0	Вола	[1796]
Цейсс РМQ II	Пропан—бутан— воздух	0,5—100	—	0,2	•	[1391]
Спектр-I	То же	—	2,0	1,0	•	[172, 173]
303 Перкин—Эль- мер	Ацетилен—воздух	—	0,3	—	•	[1126]
Хильгер	То же	—	—	1,0	•	[724]
303 Перкин—Эль- мер	• •	—	0,4	0,3	•	[1770]
	• •	4—40	0,35	0,03	•	[728]
	• •	0—40	—	0,03	•	[1219]
	• •	1—500	—	—	Эфир	[1001]
	Запись азота— ацетилен	0—100	0,7	—	Вола	[743]
Спектр-I	Пропан—бутан— воздух	—	—	0,2	30%-ный метанол	[377]
Бауш и Ломб	Пропан—бутан	0—20	—	0,1	95%-ный ацетон	[1950]
Спектр-I	Пропан—бутан— воздух	—	—	0,1	40%-ный метанол	[174]
Цейсс SPM-7	Водород—воздух	—	0,02	—	Вола	[1666]
	Ацетилен—воз- дух	—	0,066	—	•	[1217]

вает чувствительность определения родия в 15 раз (от 0,3 до 0,02 мкг/мл/1\%). Нагревание смесительной камеры инфракрасным светом и применение горелки с ламинарным потоком [1217] увеличило чувствительность определения родия до 0,066 мкг/мл/1\% .

В табл. 66 приведены условия определения родия с применением различных спектрофотометров, пламен, сред.

Иридий

Определение иридия в водных растворах. Чувствительность и предел обнаружения иридия атомно-абсорбционным методом ниже, чем для остальных платиновых металлов. Применение высокотемпературного пламени (закись азота — ацетилен) не увеличивает чувствительность [1219, 1424]. В работе [1116] удалось повысить чувствительность определения иридия в воздушно-ацетиленовом пламени для линии 2859 Å до 8 мкг/мл/1\% и для линии 2640 Å до 6,5 мкг/мл/1\% добавлением в раствор лантана. По данным [1116], лантан устраняет влияние натрия, калия, платины и титана.

Методика определения иридия в концентратах благородных металлов [1846], приведенная ниже, отличается высокой чувствительностью.

Аппаратура и параметры. Использовали спектрофотометр модели 303 фирмы Перкин—Эльмер. Сила тока через лампу с полым катодом, излучающую спектр иридия, 30 ма. Аналитическая линия иридия 2850 Å, щель 4.

Химическая подготовка вещества к анализу состоит в сплавлении образца с Na_2O_2 после удаления кремния с HF , растворении сплава в смеси HCl и HNO_3 и последующем удалении HNO_3 для перевода в хлориды. Солянокислый раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл. Добавляют раствор меди, концентрация которой в конечном объеме (100 мл) составляет 500 мкг/мл , и разбавляют водой до метки.

Стандартные растворы, приготовленные из чистого иридия или его солей (нитратов, сульфатов, хлоридов), смешивают с растворами меди и натрия (для устранения влияния посторонних примесей), чтобы их концентрация в окончательном объеме была соответственно равна 500 и 1000 мкг/мл . К раствору добавляют столько HCl , сколько ее содержится в растворенном образце.

Изучение влияния примесей. При определении иридия в свинцовом и железно-медно-никелевом корошке или непосредственно в руде растворы могут содержать большое число посторонних примесей. Некоторые из них (Al , Cu , Pb , Pt , Ca , Na , K от 800 до 1000 мкг/мл) увеличивают поглощение на 50—100%, другие (Ti , Sn , Ni , Fe , Pd) — до 500 мкг/мл ; HCl , H_2SO_4 , HNO_3 до 3 N уменьшают поглощение света с частотой аналитической линии иридия на 30—100%.

Добавление 1% лантана не устраняет влияние Cu , Cr , Pb , Fe , Ni (500 мкг/мл), но увеличивает поглощение на 50—75%. Добавление к стандартному раствору натрия в количестве 1000 мкг/мл устраняет влияние только Fe , Cr , Pb , Cu , Pt , K , Al и Ti (500—1000 мкг/мл), но не устраняет влияния Ca , Pd , Rh , Ni (500—1000 мкг/мл) и Au (500 мкг/мл), которые уменьшают поглощение света с частотой линии иридия на 30—50%, а золото увеличивает поглощение на 10%.

Только одновременное добавление 1000 мкг/мл натрия и 500 мкг/мл меди устраняет влияние Al , Ti , Ni , Pb , Co , Pt , Pd , Rh , K , Mg и Cr (500—1000 мкг/мл).

Приведенная методика дала возможность определять иридий в интервале концентраций 15—100 мкг/мл с чувствительностью 5 мкг/мл/1\% .

В [378] иридий определяли в воздушно-пропановом пламени, используя спектрофотометр Спектр-1. Чувствительность определения

Иридия в водном растворе в низкотемпературном пламени довольно низка и для аналитической линии иридия 2850 Å равна 103 мкг/мл/1%. Добавление к стандартному раствору хлорида лития или хлорида меди увеличило чувствительность определения иридия, которая стала равна 21 мкг/мл/1% (с добавлением хлорида лития) и 12 мкг/мл/1% (с добавлением хлорида меди).

Изучая влияние различных солей лантана, натрия, калия на поглощение, авторы нашли, что если фториды и хлориды этих солей повышают, то бромиды и иодиды понижают чувствительность определения иридия и что даже на фоне хлористой меди, соли никеля, железа, кальция бария понижают чувствительность определения иридия.

Таблица 67

Атомно-абсорбционное определение иридия в водной среде

Аналитическая линия, Å	Спектрофотометр	Пламя	Интервал концентрации, мкг/мл	Чувствительность, мкг/мл/1%	Предел обнаружения, мкг/мл	Литература
2850	303 Перкин — Эльмер	Ацетилен — воздух	—	34	4	[1496]
2850	То же	То же	100—2000	34	4	[728]
2640	" "	" "	10—1000	13	—	[1424]
2850	" "	" "	—	8	—	[1116]
2640	" "	" "	—	6,5	—	[1116]
2850	" "	" "	15—100	5,0	—	[1846]
2859	Спектр-1	Пропан — воздух	10—200	12,0	—	[378]

Авторы приводят следующий режим определения иридия при использовании спектрофотометра Спектр-1 в воздушно-пропановом пламени: расход газа 0,83 л/мин; расход воздуха при давлении 1,6 кг/см² равен 9,2 л/мин. Стандартные растворы — растворы H₂[IrCl₆] в 1,2 N HCl. Градуировочный график линейный в пределах 12—200 мкг/мл. Влияние кальция, калия, магния устраняется добавлением к стандартным растворам 1000 мкг/мл натрия и 500 мкг/мл меди.

Условия определения иридия, по данным различных авторов, приведены в табл. 67.

Палладий

Определение палладия в водных растворах. Посторонние примеси либо не мешают определению палладия, либо их влияние незначительно. Оно подавляется добавлением сульфатов меди и кадмия [1721], лантана [1847].

Определение палладия в растворе золотого королька в царской водке (определение платины в растворе золотого королька в царской водке см. стр. 356) [1721]. Добавление сульфатов кадмия и меди (0,5% каждого) устраня-

ет влияние других элементов на чувствительность определения палладия. При содержании палладия от 10 до 100 мкг/мл каждый из платиновых металлов (Pt, Ru, Rh, Ir и Os) при концентрации до 200 мкг/мл и каждый в отдельности из неблагородных металлов (Al, Bi, Co, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Tl, Ti, V, Zn) при концентрациях до 1000 мкг/мл не мешают определению палладия.

Для анализа используют аналитическую линию палладия 3405 Å. Градуировочный график линейный до 200 мкг/мл . Чувствительность и предел определения палладия соответственно 0,8 мкг/мг/1\% и 0,25 мкг/мл .

Определение палладия в серебряном корольке [1847]. При определении палладия совместно с платиной и золотом в серебряном корольке после его растворения в HNO_3 и перевода в солянокислый раствор влияние платины, серебра, соляной кислоты на его определение устраняется добавлением раствора, содержащего лантан. Процедура подготовки образца к анализу заключается в следующем. Серебряный корольек растворяют вначале в 5 мл концентрированной HNO_3 , затем в смеси HCl и HNO_3 . После перевода металлов в хлориды раствор сливают в мерную колбу, добавляя раствор лантана и разбавляют до метки 6 N HCl . Содержание лантана 1%.

Стандартные растворы в 6 N HCl содержат, кроме палладия, платины и золота, 1% лантана. Используется спектрофотометр модели 303 фирмы Перкин — Эльмер; аналитическая линия палладия 2476 Å, ширина щели 1 мм , ток через лампу с полым катодом 30 ма , нижний предел определения палладия 1 мкг/мл . Чтобы уменьшить коррозию распыляющего устройства 6 N HCl , в пламя периодически распыляют дистиллированную воду.

Определение палладия в органических растворителях. Для увеличения чувствительности в ряде работ [1497, 1666, 1950] рекомендуют определять палладий в органической среде. Причина увеличения чувствительности состоит в том, что органические растворы, по сравнению с водными, в распылительной камере образуют более мелкодисперсный аэрозоль, который меньше конденсируется и большее его количество распыляется в пламя.

В работе [1072] исследовано влияние на оптическую плотность 30—50%-ных растворов метанола, этанола, пропилового, изопропилового и бутилового спиртов, ацетона. Все эти растворы увеличивали оптическую плотность по сравнению с водными растворами палладия. Лучшие результаты получены при распылении в пламя 50%-ного бутанола. Соляная и азотная кислоты, которые были добавлены к раствору для предотвращения гидролиза палладия, вплоть до концентрации 5 M незначительно, свыше 5 M существенно уменьшают оптическую плотность. Наличие в растворе уксусной кислоты до 90%, наоборот, увеличивает чувствительность определения палладия.

В работе [172] определяли палладий наряду с другими благородными металлами (платиной, родием, золотом) в водных растворах с добавлением ацетона; спектр источника света — лампы с полым катодом — содержит одновременно линии платины, палладия, родия и золота. Применение ацетона и использование нерезонансной линии 3042 Å в качестве сравнения увеличило предел обнаружения пал-

ладия до 0,1 мкг/мл и дало возможность определять палладий в интервале концентраций 0,1—20 мкг/мл в низкотемпературном пламени. Использовали спектрофотометр Бауш и Ломб. Монохроматор снабжен пятью фотоумножителями: четыре для каждого из благородных элементов и пятый — для линии сравнения.

Стандартные растворы готовили из комплексных хлоридов благородных металлов. Исходный эталон получали разбавлением ацетоном небольшого объема водного раствора, содержащего 8 мг/мл благородных металлов, чтобы концентрация благородных металлов стала равной 0,4 мг/мл. Таким образом, элементы находились в 95%-ном растворе ацетона. Остальные стандартные растворы готовили разбавлением исходного эталонного раствора 95%-ным раствором ацетона.

Приготовление образцов заключалось в растворении руд, содержащих благородные металлы, отделении их от неблагородных металлов, особенно тех, которые присутствуют в высоких концентрациях, чтобы устранить их влияние на анализируемые материалы. Градуировочный график для палладия нелинейный. Нелинейность графика палладия (3405 Å) была вызвана эмиссией полос ОН-групп в пламени, канты которых были около 3428 и 3432 Å. Нелинейность сохранялась как при совместном определении, так и при определении каждого из благородных элементов отдельно. Влияния золота, платины и родия на определение палладия не обнаружено.

Для определения малых количеств палладия [1497, 1814] предлагают экстрагировать палладий из водных растворов в метилизобутилкетон, чувствительность определения в котором повышается в 5 раз. Раствор с определенным значением рН приливают в сосуд для экстракции, добавляют 2—5%-ный водный раствор пиромидинтиокарбамата аммония и определенное количество метилизобутилкетона. Смесь тщательно встряхивают. Слой метилизобутилкетона, в который экстрагировался металл, отделяют и распыляют в пламя.

Так как медь хорошо экстрагируется в метилизобутилкетон, ее часто добавляют в раствор, содержащий платиновые металлы, и экстрагируют вместе с ними в метилизобутилкетон, т. е. используют в качестве внутреннего стандарта при изучении экстракции других металлов. Для того чтобы контролировать полноту экстракции палладия (и других платиновых металлов), в раствор образца добавляют 50 мкг меди и смешивают с 10 мл метилизобутилкетона. Поглощение экстракта сравнивают с поглощением водного раствора, содержащего 5 мкг/мл меди. Еще более надежный контроль полноты получается разложением аликвотной части экстракта кислотами, разбавлением до определенного объема и сравнением поглощения раствора с поглощением водного стандартного раствора. Элементы могут быть экстрагированы в широком диапазоне рН. Конкретно методики определения в метилизобутилкетоне не приводятся.

В [1814] применен метод экстракции при определении микроколичеств палладия в серебре. Для повышения чувствительности и

освобождения от ряда примесей предварительно осаждают и отделяют серебро в виде хлорида, экстрагируют палладий из фильтрата метилизобутилкетонем. В экстракте палладий определяют атомно-абсорбционным методом в воздушно-ацетиленовом пламени. Чувствительность определения палладия в 2 г пробы равна $1 \cdot 10^{-4}\%$. Содержание посторонних примесей (в мкг), которые не мешают определению палладия: Ag — до 495; Al — до 977; Bi — до 1226; Ca — до 997; Cd — до 1009; Cr — до 1035; Cu — до 1064; Fe — до 908; Ni — до 964; Pb — до 800; Si — до 1554; Sn — до 1308 и Zn — до 1226.

Для определения малых количеств палладия в работе [1072] авторы рекомендуют переводить простые соли палладия в комплексные и экстрагировать их в органическую фазу. Палладиевый комплекс готовили по методу, приведенному в работе [1109]. К раствору, содержащему хлорид палладия, добавляли раствор пиридина до pH 6—6,5. Раствор затем переводили в делительную воронку и добавляли 1 мл раствора, содержащего 40% тиоцианата калия. Струя 2—3 мин. добавляли 8 мл гексона и содержимое воронки встряхивали. Органическую фазу переводили в мерную колбу и распыливали в пламя. Оптическая плотность выше для растворов, содержащих палладий в гексоне, чем в водных растворах. Предел определения палладия в водных растворах равен 2, а в гексоне < 2 мкг/мл.

Методы повышения чувствительности определения палладия. Использование нагреваемой керамической трубки, предложенной в [1666, 1667], особенно эффективно для определения палладия. Чувствительность определения палладия при применении такой трубки увеличивается в 80 раз (от 0,8 до 0,01 мкг/мл/1%), в то время как чувствительность определения платины увеличивается только в 4 раза.

В [1217] для увеличения чувствительности определения палладия применяли горелку с ламинарным потоком и нагревание смесительной камеры инфракрасным светом. В воздушно-ацетиленовом пламени чувствительность определения палладия в водном растворе равна 0,066 мкг/мл/1%.

Условия определения палладия в различных средах приведены в табл. 68.

Платина

Определение платины в водных растворах. Основной задачей, которая возникает при определении платины, является подавление влияния посторонних примесей. Хороший результат дает добавление сульфата меди к анализируемому и стандартным растворам [1796]. Но распыление в пламя концентрированного раствора сульфата меди приводит к засорению горелки. В работе [1726] рекомендуется применять в качестве добавки смесь кадмия с медью по 0,5% каждого в виде сульфатов. В присутствии сульфатов меди и кадмия в интервале 10—100 мкг/мл устраняется влияние Al, Bi, Co, Fe, K,

Атомно-абсорбционное определение палладия

Аналитическая линия, Å	Спектрофотометр	Пламя	Интервал концентрации, мкг/мл	Чувствительность, мкг/мл/1%	Предел обихаружения, мкг/мл	Среда	Литература
2476	Н 700 Увиспек	Городской газ—воздух	2—100	—	2	Вода	[1391]
3405	Цейсс РМQ II	Пропан—бутан — воздух	2—400	—	1,2	.	[1796]
2476	303 Перкин — Эльмер	Угольный газ—воздух	—	0,8	—	.	[1126]
2476	Спектр-I	Пропан — воздух	—	10,0	0,3	.	[172. 173]
2448	То же	То же	15—35	—	0,15	.	[377]
2476 2448	" "	Ацетилен — воздух	—	—	0,3	.	[724]
2476	303 Перкин — Эльмер	То же	—	2,0	0,5	.	[1770]
2476	То же	" "	25—100	1,0	0,5	.	[728]
3405	" "	" "	—	0,8	0,25	.	[172]
2476	" "	" "	—	1,9	—	.	[1847]
2448	Н 700 Увиспек	Пропан — воздух	—	—	2,0	.	[1072]
2448	То же	То же	—	—	2,0	Гексон	[1072]
2448	Н 700 Увиспек	" "	—	—	2,0	50%-ный бутильный спирт	[1814]
2448	То же	" "	—	1,0	—	Метил-изобутилкетон	[1814]
2476	—	Ацетилен — воздух	—	0,066	—	Вода	[1217]
—	Цейсс SPH-7	Водород — воздух	—	0,01	—	.	[1666]
3405	Бауш и Ломб		0—20	—	0,1	Ацетон—вода	[1950]

Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Te, Ti, V, Zn (каждого до 1000 *мкг/мл*), Ir, Os, Pd, Ru (до 200 *мкг/мл*), Rh (до 150 *мкг/мл*), Hg, La, Y (до 1000 *мкг/мл*), Sr (до 400 *мкг/мл*), Ag (до 20 *мкг/мл*). Содержание серебра в анализируемом растворе ограничивается растворимостью в 2%-ном растворе HCl.

Если в результате пробирной плавки концентрируют благородные элементы в золотой королек, то в растворе присутствует значительное количество золота. Влияние золота на определение платины компенсируют добавлением его к стандартным растворам.

Кальций при его содержании в анализируемом растворе до 1000 *мкг/мл* не мешает определению платины, концентрацию его все же рекомендуется уменьшить до 200 *мкг/мл*, так как образование в растворах сернокислого кальция (от присутствия сульфатов кадмия и меди) вызывает засорение горелки.

Определение платины в растворе золотого королька в царской водке [1726]. Данная методика может быть рекомендована для определения платины в водных растворах сложного состава.

Раствор сульфатов кадмия и меди растворяем 57 г $\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и 98,2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в смеси 500 мл HCl и 300 мл воды. Затем раствор разбавляют до 1 л водой.

Стандартные растворы готовят из чистой платины или хлороплатината аммония. Исходный раствор содержит 1 *мг/мл* платины в 2%-ном (по объему) водном растворе HCl. Остальные стандартные растворы готовят последовательным разбавлением исходного раствора в 10 раз 2%-ным раствором HCl. Оптимальный интервал определяемых концентраций 10—200 *мкг/мл*. Калибровочный график сохраняет свою прямолинейность вплоть до 200 *мкг/мл*.

Условия определения. При использовании спектрофотометра модели 303 фирмы Перкин — Эльмер следующие: аналитическая линия платины 2659 Å; щель — 0,3 мм; ток через лампу с полым катодом 25 ма; пламя — окислительное воздушно-ацетиленовое; показания ротаметра для ацетилена и воздуха равны соответственно 6 и 6,8; горелка стандартная, положение горелки-распылителя по высоте — до получения максимального поглощения при распылении стандартного раствора.

Подготовка образцов к анализу. Золотой корольек, полученный после пробирной плавки с последующей купеляцией [1189], помещают в стакан, добавляют 2 мл царской водки и оставляют на ночь при комнатной температуре. Затем раствор нагревают до полного растворения королька. При необходимости повторяют обработку горячей царской водкой.

После полного растворения королька раствор выпаривают на водяной бане до сухого остатка. Затем, добавив 1 мл HCl (1 : 1), раствор снова выпаривают до сухого остатка на водяной бане. Эту процедуру повторяют 2 раза. К сухому остатку добавляют 1 мл раствора, содержащего сульфат кадмия и меди, нагревают до растворения солей и переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавив до метки водой. 5 мл каждого из стандартных растворов должны содержать столько золота, сколько его содержится в анализируемом растворе.

Подготовленные таким образом анализируемые и стандартные растворы распыляют в пламя горелки. Чувствительность определения платины в приведенной методике равна 1,7 *мкг/мл*/1%, а предел обнаружения — 0,06 *мкг/мл*.

Определение платины в органических растворителях. Чувствительность определения платины повышается в случае добавления к ее водным растворам органических веществ. Используя линию 3042 Å в низкотемпературном пламени в интервале концентраций 0—20 *мкг/мл*, в работе [1950] определяли платину в водных раство-

рах, смешанных с ацетоном. Полученный предел обнаружения 0,5 мкг/мл.

Методика, использующая экстракцию платины в метилизобутилкетон [1497, 1808]. Методику можно рекомендовать для определения малых содержаний платины в растворах. По сравнению с определением платины в водных растворах эта методика чувствительнее в 3—5 раз [1497]. Ниже приводится методика анализа, использованная [1808] для определения платины в образцах горных пород.

Приготовление стандартных растворов. Исходный эталон, содержащий 1000 мкг/мл Pt, готовят растворением 0,1 г платиновой проволоки в 10 мл царской водки. После охлаждения раствор разбавляют до 100 мл. Остальные стандартные растворы готовят следующим образом: 500 мл раствора, содержащего 0,5 мкг/мл платины в 25%-ной HCl, переносят в делительную воронку емкостью 1 л, предварительно добавив в него 10 мл раствора KJ, концентрация которого равна 0,1 г/мл. После того как раствор отстоится в течение 5 мин., добавляют 50 мл метилизобутилкетона и встряхивают воронку в течение 1 мин. После разделения фаз добавляют еще 10 мл раствора KJ. Смесь встряхивают в течение 1 мин. и дают отстояться 15 мин., затем встряхивают 1 мин. После разделения фаз содержание платины в органической фазе составляет 5 мкг/мл.

Аналогично готовят стандартный раствор, содержащий 10 мкг/мл платины в метилизобутилкетоне.

Подготовка проб к анализу. Способ извлечения платины из руды предложен в [1830]. Солянокислый анализируемый раствор, содержащий платину, помещают в делительную воронку емкостью 125 мл, добавляют 2 мл раствора KJ (0,1 г/мл) и 5 мл метилизобутилкетона.

Концентрация платины достигает максимального содержания в органической фазе после третьего одноминутного встряхивания. Органическая фаза с экстрагированной в нее платиной из водного раствора образца подвергается атомно-абсорбционному анализу.

Параметры спектрофотометрирования. Аналитическая линия платины 2659 Å, спектральная ширина щели 2Å. Пламя — воздушно-ацетиленовое, окислительное. Чтобы добиться максимальной чувствительности, необходима тщательная установка пламени (горелки) во время распыления раствора, содержащего 10 мкг/мл платины в органической фазе.

При анализе пользуются 4-кратной шкалой расширения при максимальном подавлении шумов. Оптимальный интервал концентрации платины в органической фазе 0—10 мкг/мл. При содержании > 10 мкг/мл применяется разбавление органической среды.

Установлено, что при использовании описанной выше процедуры анализа минимальное содержание платины, которое экстрагируется из 25%-ного раствора HCl, составляет 0,02 мкг/мл. Те количества посторонних примесей, которые обычно присутствуют в рудах, не влияют на определение платины при использовании экстракции ее в метилизобутилкетон.

Методы увеличения чувствительности определения платины атомно-абсорбционным методом. Для увеличения чувствительности определения благородных металлов, в том числе платины [1666, 1667], используют керамическую трубку, нагреваемую электрической печью до 1200° С независимо от пламени. Эта трубка, в которую втягивается пламя, служит для увеличения поглощающего слоя и времени пребывания атомов платины на пути луча от лампы с полым катодом, а следовательно, ведет к увеличению оптической плотности пламени.

В воздушно-водородном пламени (2050° С) с керамической трубкой длиной 45 см авторы получили чувствительность определения платины, равную 0,5 мкг/мл/1%, в то время как без трубки чувстви-

Атомно-абсорбционное определение платины
(аналитическая линия 2659 Å)

Спектрофотометр	Пламя	Интервал концентраций, $\mu\text{кг/мл}$	Чувствительность, $\mu\text{кг/мл/1\%}$	Предел обнаружения, $\mu\text{кг/мл}$	Среда	Литература
Цейсс РМҚ II	Пропан—бутан—воздух	10—350	—	5	Вода	[1796]
Спектр I	То же	80—250	—	5	.	[377]
"	Пропан—воздух	—	—	3	.	[173]
303 Перкин—Эльмер	Ацетилен—воздух	10—100	2,7	0,2	.	[728]
То же	То же	—	—	0,7	.	[724]
" "	" "	—	2,0	0,5	.	[1770]
" "	" "	—	5,0	—	.	[1126]
290 Перкин—Эльмер	" "	0—10	—	0,02	Метилэнобутилкетон	[1808]
303 Перкин—Эльмер	" "	1,7—200	1,7	0,06	Вода	[1726]
Н 700 Увиспек	Городской газ—воздух	10—100	10	—	.	[1391]
Цейсс SPH 7	Водород—воздух	—	0,5	—	.	[1666]
—	Ацетилен—воздух	—	0,67	—	.	[1217]

тельность в тех же условиях равна 2 $\mu\text{кг/мл/1\%}$. Кроме того, при использовании керамической трубки уменьшается влияние посторонних примесей. Трубка пригодна для анализа как водных, так и органических растворов.

Авторы [1217] добились повышения чувствительности платины до 0,67 $\mu\text{кг/мл/1\%}$, применив горелку с ламинарным потоком и нагреванием смесительной камеры для уменьшения в ней конденсации анализируемого раствора.

В табл. 69 приведена информация по чувствительности определения платины в различных пламенах и средах.

Рентгеноспектральный анализ

Рентгеноспектральное определение платиновых металлов проводят по спектрам первичного рентгеновского излучения (эмиссионный метод) и по спектрам вторичного излучения (метод флуоресценции).

Анализ эмиссионным методом выполняют с помощью разборных рентгеновских трубок, на аноды которых наносят определяемые образцы. Электроны катода бомбардируют образцы и возбуждают рентгеновское излучение, которое затем разлагают в спектр кристаллами-анализаторами. Регистрируют излучение фотографически, счетчиком Гейгера или сцинтилляционными счетчиками.

Недостатки эмиссионного метода: нельзя анализировать растворы и легколетучие вещества (образцы находятся в вакууме) и необходимо откачивать рентгеновскую трубку каждый раз при смене образцов. Чувствительность метода ограничена сильным фоном непрерывного спектра, на котором регистрируются спектральные линии.

За последние годы эмиссионный метод в анализе платиновых металлов почти полностью вытеснен методом флуоресценции, свободным от перечисленных выше недостатков, кроме одного направления — анализа малых объемов вещества, где применяется модификация эмиссионного метода — микрорентгеноспектральный метод. Источником электронов в рентгеноспектральном микроанализаторе является электронная пушка, дающая луч сечением порядка нескольких квадратных микрон. Анализируемый участок образца выбирается с помощью микроскопа. Этот метод позволяет определять химический состав вещества весом 10^{-14} г и объемом в доли кубического микрона; анализ проводится без разрушения образца [696]. Определение платины и палладия в 9 минералах микрорентгеноспектральным методом см. в главе VII.

При флуоресцентном методе рентгеновское излучение возбуждают облучением образца жесткими первичными рентгеновскими лучами от рентгеновских трубок. Спектральные линии выделяют кристаллами-анализаторами и регистрируют обычно сцинтилляционными сетчиками. Флуоресцентный анализ может быть выполнен без разложения и разрушения пробы. Анализировать можно как твердые образцы (порошки, металлы, сплавы), так и жидкости (масла, нефть, растворы). Достоинство метода — относительная простота определения. Существенным недостатком является зависимость интенсивности линий вторичного рентгеновского спектра от микро неоднородностей и химического состава пробы [370]. Анализ концентратных материалов (растворов, концентратов, сплавов), содержащих платиновые металлы, флуоресцентным методом см. в главе VII.

Чувствительность рентгеновского спектрального анализа может сильно меняться, так как зависит от многих факторов: выхода характеристического излучения, отношения интенсивности линии к интенсивности фона, состоящего из непрерывного спектра и рассеянного излучения, статистических флуктуаций интенсивности, а также от метода возбуждения, регистрации и разложения излучения в спектр. Предельная чувствительность качественных определений в наиболее благоприятных случаях составляет для эмиссионного метода рентгеноспектрального анализа около 0,01%, для флуоресцентного метода — 0,0003—0,005% [596], для микроспектрального — до 0,01% [696].

В большинстве случаев погрешность рентгеноспектрального анализа характеризуется относительной величиной 5—10%. В благоприятных условиях величина ошибки снижается до 0,3—1% [370].

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Полярографические методы

Полярографический метод, широко применяющийся для определения многих элементов при их концентрации 10^{-5} — 10^{-8} М, в анализе благородных металлов используется сравнительно мало. Причиной этого являются специфические электрохимические свойства благородных элементов: многие комплексные соединения восстанавливаются ртутью даже без наложения внешнего напряжения; напротив, другие, очень прочные комплексные соединения, не восстанавливаются в области потенциалов, доступных полярографии. Кроме того, многие платиновые металлы понижают перенапряжение водорода на ртути, что способствует возникновению каталитических волн водорода, часто маскирующих волны восстановления определяемых элементов.

Эти трудности обычно преодолеваются одним из следующих способов: 1) выбором комплексного соединения, не разлагающегося ртутью, но образующего волны восстановления при более положительных потенциалах, чем потенциал восстановления фона; 2) измерением каталитических токов водорода, возникающих в присутствии платиновых металлов в тех случаях, когда они пропорциональны концентрации металла в растворе; 3) применением вместо ртутного электрода электрода из более благородного металла, а именно — платинового. (Наиболее удобны вращающийся проволочный — цилиндрический — и дисковый микроэлектроды.) Названные пути использовались при разработке методов полярографического определения всех платиновых металлов (см. обзоры [253, 484, 800, 803]).

Для определения платиновых металлов начали применять также осциллографическую полярографию с заданным током и ее вариант — осциллографическое титрование. Этот метод рекомендуется для определения 10^{-7} — 10^{-8} М металлов. Поскольку он пока мало распространен, здесь не приводятся методики осциллографического определения (за исключением метода определения родия, см. стр. 370), а лишь приводятся ссылки на оригинальные работы.

Полярографическому методу свойственна избирательность. Однако иногда вследствие близости окислительно-восстановительных потенциалов комплексных соединений нескольких металлов не удается получить достаточно далеко отстоящие друг от друга волны. В этих случаях полярографическому определению должно предшествовать химическое отделение мешающих элементов.

Разработка методов полярографического определения платиновых металлов требует нахождения оптимальных условий образования в растворе нужного комплексного соединения. Поскольку в растворах платиновых металлов равновесие устанавливается обычно медленно, подготовка к полярографированию не может сводиться просто к приливанию того или иного «фона» к стандартным растворам плати-

новых металлов, как это делают в случае неблагородных металлов. Исследователи, не учитывавшие этого обстоятельства, часто терпели неудачу, особенно при работе с иридием и платиной. Вероятно, поэтому число методов определения этих металлов очень невелико.

Во многих работах последних лет разработке методик предшествует изучение комплексообразования в растворе. В настоящее время изучено полярографическое поведение довольно большого числа комплексных соединений платиновых металлов. В настоящей монографии рассмотрены и помещены в табл. 70—75 лишь те из них, которые были исследованы с целью применения их для количественного определения. Для наиболее избирательных или наиболее чувствительных методик, а также для тех, которые нашли практическое применение, приведены прописи. В таблицах по возможности полно охарактеризованы все полярографические методы определения рутения, осмия, родия, иридия, палладия и платины. В графе «деполяризатор» приведены комплексные ионы, восстанавливающиеся на электроде. В тех случаях, когда состав комплексов неизвестен, указана лишь степень окисления металла. Все значения потенциалов отнесены к насыщенному каломельному электроду.

Рутений

Определение рутения по волнам восстановления его комплексных соединений на капельном ртутном электроде (табл. 70). Для количественного определения 10^{-5} — 10^{-3} М рутения могут служить волны восстановления на ртутном капельном электроде комплексных соединений рутения (III) с винной, лимонной, щавелевой кислотами [882, 1871], образующихся при поглощении этими кислотами (в смеси с NaOH) четырехоксида рутения. Состав полярографируемых соединений неизвестен. Степень окисления в них скорее всего равна трем [1871]. Полярограммы характеризуются четкими волнами восстановления при потенциалах около $-0,5$ в.

Комплекс рутения (III), образующийся в растворе глюконата натрия, рекомендован для определения рутения в присутствии избытка родия, иридия и небольших количеств палладия [1696]. Поскольку в растворе возможно также образование и глюконатов рутения (II), дающих волну окисления в анодной области, перед полярографированием рутений (II) приходится окислять кислородом.

Волны восстановления, пропорциональные концентрации рутения, найденные при полярографическом изучении процессов восстановления на ртутном электроде Ru(IV) в солянокислых [1555], перхлоратных [136, 346, 1525], сульфатных [136, 346] и оксалатных [1871] растворах, видимо, тоже можно применить для количественных определений, если рекомендовать оптимальные условия получения в растворе определенных соединений рутения.

В присутствии гидроксилamina на фоне буферных растворов с рН 5,9—10,7 рутений (III) образует кинетическую волну при $-0,65$ в. Возникновение этой волны предположительно объясняют

Полярографические методы определения рутения

Таблица 70

Деполь- ризатор	Фон	Элект- род	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (отн. нас. к. э.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Лите- ратура	
Ru(III)	0,1 М глюконат натрия, pH 14	Hg	Ru(III)→ →Ru(II)	-0,67	10^{-4} — $5 \cdot 10^{-3}$	Мешают Pt, Os(VI); не мешают Pd, Rh, Ir, Os (IV)	[1696]	
Ru(III)	H ₂ C ₂ O ₄ +0,5 М HClO ₄	Hg	Ru(III)→ →Ru(II)	-0,81	10^{-4} — 10^{-3}	Не изучалось	[1871]	
RuO ₄ , погло- щенный раствора- ми фона	1 М H ₂ C ₂ O ₄ (или 0,3 М ли- монная кислота)+0,15 М NaOH+ тимол	Hg	—	-0,44÷ ÷-0,53	$2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$		[882]	
	0,2М винная кислота+0,1 М NaOH+тимол			-0,51	$4 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	Мешают HNO ₃ , нитриты	[1394]	
Ru (IV)	6 N HCl+0,1N Na Cl	Pt	Ru(IV)→ →Ru(III)	+0,72	$1 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Pt, Pd, Rh, Os, O ₂ мешают Ir, Au, Cl ₂ SO ₂	[481]	
Ru (III)	0,3М NH ₂ OH, pH>9	Hg	Ru(III)→Ru(II) ↑-NH ₂ OH	-0,6÷-0,7	До $5 \cdot 10^{-7}$	—	[1070]	
Ru (III)	0,01N H ₂ SO ₄ +0,1M K ₂ SO ₄	Hg	H ⁺ →H ⁰	-1,0	$2 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-7}$	Мешают Pt, Rh, Os	[1061]	
Ru (III)	0,005 М HCl+0,02 М KCl	Hg	H ⁺ →H ⁰	-0,7÷-0,9;	} $>10^{-7}$ } $<10^{-7}$ } $>5 \cdot 10^{-7}$	—	[1071]	
	То же с H ₂ SO ₄ или HClO ₄ CH ₃ COOH+CH ₃ COONa, pH 4,8	Hg	H ⁺ →H ⁰	-1,0			—	
		Hg	H ⁺ →H ⁰	-1,0			—	[1071]
Ru (III)+ +Ru (IV)	0,9 М HClO ₄	Hg	H ⁺ →H ⁰	-1,12	10^{-7} — 10^{-6}	—	[1805]	
	0,1М ЭДТА	Hg	H ⁺ →H ⁰	-0,9	$>10^{-6}$	—		
	0,5М ЭДТА+0,5М CH ₃ COONa	Hg	H ⁺ →H ⁰	-0,9	$>10^{-6}$	—		
Ru (III)	NaNO ₃ , 1N HCl	Hg	H ⁺ →H ⁰	-0,45÷ -0,95	$2 \cdot 10^{-7}$ — $1,2 \cdot 10^{-6}$	—	[897a]	

восстановлением на электроде Ru (III) до Ru (II) и последующей реакцией Ru (II) с NH_2OH , приводящей к регенерации Ru (III), который вновь подвергается электрохимическому восстановлению до Ru (II). Высокие по величине кинетические токи позволяют определить вплоть до $5 \cdot 10^{-7}$ M рутения [1070].

Определение рутения по каталитическим волнам водорода (см. табл. 70). В растворах серной, соляной и хлорной кислот, а также в буферном растворе ЭДТА в присутствии рутения (III) и (IV) возникают каталитические волны водорода (с максимумом около $-1,0$ в), высота которых значительно выше диффузионных. Предполагают, что снижение перенапряжения водорода и возникновение каталитических волн водорода происходит на активных центрах металлического рутения, выделившегося на поверхности ртути в результате восстановления рутения (III) и (I).

Каталитические токи водорода используют для определения очень малых количеств рутения — порядка 10^{-6} — 10^{-10} M. Величина каталитических токов сильно зависит от концентрации ионов водорода и нейтральных солей (KCl , K_2SO_4 , NaClO_4). От остальных платиновых металлов, тоже вызывающих каталитическое восстановление водорода, рутений отделяют отгонкой.

В растворах $0,001$ M H_2SO_4 высота волны водорода пропорциональна концентрации катализатора — рутения при содержаниях его порядка 10^{-7} — 10^{-10} M. В более концентрированных растворах рутения возникают дополнительные волны, и линейная зависимость высоты волны от концентрации нарушается. В более разбавленных, чем 10^{-10} M растворах, каталитический эффект не наблюдается. Согласно [1061], определение рутения проводят в сернокислых растворах ($0,01$ N H_2SO_4 и $0,1$ M K_2SO_4). Предварительно RuO_4 отгоняют в раствор H_2SO_4 , насыщенный сернистым газом.

В растворах хлорида рутения (III) на фоне $0,005$ M HCl , HClO_4 или H_2SO_4 в смеси с $0,02$ M растворами соответствующих солей — KCl , K_2SO_4 , NaClO_4 — в зависимости от концентрации рутения возникает несколько волн. В 10^{-5} — 10^{-3} M растворах их четыре: $E_{\max} = -0,3$; $-0,7$; $-0,9$ и $-1,0$ в; в 10^{-6} M их три: $E_{\max} = -0,7$; $-0,9$ и $-1,0$ в. При содержании рутения $< 10^{-7}$ M на полярограмме остается только одна волна ($E_{\max} = -1,0$ в), которую используют для определения менее 10^{-7} M рутения [1071].

Определение рутения по каталитической волне водорода [1071]. Анализируемый раствор рутения с указанной выше концентрацией кислоты и ее соли вводят в электролизер непосредственно перед съемкой полярограмм, приливая его к фону, из которого заранее вытесняют кислород азотом. Концентрации ионов водорода и нейтральных солей в анализируемом растворе и в фоне должны быть точно одинаковы. Перед съемкой каждого нового раствора электролизер должен быть очень тщательно промыт.

Каталитические токи водорода возникают также в солянокислых растворах нитрозокомплексов рутения $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{H}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4\text{H}_2\text{O}]$ и $\text{H}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})\text{Cl}_4]$. Метод [897a] рекомендуется для определения менее 200 мкг рутения в 1 мл и сводится к нагрева-

нию растворов хлорокомплексов рутения (III) и (IV) с раствором NaNO_3 , разрушению избытка NaNO_2 азидом натрия и полярографированию на фоне HCl .

Для получения стабильных результатов при определении столь малых количеств рутения необходимо применять очень чистые реактивы, бидистиллят и очень точно выполнять все детали методик.

Осциллополярографическим методом по кривым $dE/dt = f(E)$ 10^{-5} — 10^{-3} M рутения можно определять в $1 M$ растворах HClO_4 или HCl по высоте пика в анодной части осциллограммы, приписываемого каталитическому восстановлению водорода [826].

Определение рутения по волнам восстановления его комплексных соединений на платиновом электроде (см. табл. 70). На платиновом электроде получены волны восстановления и окисления комплексных хлоридов рутения(III) и рутения(IV) [483]. Для аналитических целей рекомендуется одноэлектронная обратимая волна восстановления $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ до $[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]^{2-}$ [481]. Метод пригоден для определения от 1 до 200 мкг/мл рутения. Полярографированию предшествует переводение всех форм рутения в RuCl_6^{2-} .

Определение рутения в виде $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ на вращающемся платиновом электроде. Раствор, содержащий смесь различных комплексных хлоридов рутения (III) и (IV), выпаривают на водяной бане досуха, прибавив небольшое количество хлористого натрия. Затем добавляют 5 мл 0,8—1,0 N HCl и 5—6 капель H_2O_2 и нагревают до обесцвечивания раствора или (при содержании рутения $> 80 \text{ мкг/мл}$) до перехода окраски в розовато-желтую. При этом весь рутений переходит в $[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$. Затем приливают равный объем концентрированной HCl . Цвет раствора сразу становится красновато-черным вследствие образования $[\text{RuCl}_6]^{2-}$. Продолжают нагревание до тех пор, пока выделение пузырьков не станет умеренным.

Полученный раствор кипятят на плитке 5 мин. для удаления из раствора хлора, быстро охлаждают, разбавляют HCl (1 : 1) до нужного объема и снимают полярограмму от +0,9 до +0,5 в ячейке с вращающимся платиновым электродом и насыщенным каломельным элементом. Во избежание восстановления Ru (IV) до Ru (III) полярограммы следует снимать не позднее чем через 45 мин. после приготовления растворов.

Определению мешает сернистый газ. Поэтому, если рутений определяют после отгонки, следует поглощать RuO_4 концентрированными растворами HCl без SO_2 .

Осмий

Определение осмия по волнам восстановления его комплексных соединений на капельном ртутном электроде (табл. 71). Изучение полярографического поведения на капельном ртутном электроде растворов OsO_4 на фоне щелочей [982, 1461, 1697], минеральных и органических кислот [1461, 1697], аммиака, пиридина [1461], цианистого калия [1461] показало, что некоторые из этих фонов, например щелочь, цианид калия, глюконат натрия, могут быть использованы для количественного определения осмия. Однако методик с использованием этих фонов нет. В случае щелочных фонов это, по-видимому, объясняется сильной зависимостью характера восстановления осмия (VIII) от концентрации щелочи. В растворе γ -пиколина осмий (IV) дает волну, которую измеряют при анализе смесей осмия с палладием [1461].

Полярографические методы определения осмия
(Ру — пиридин)

Деполаризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (отн. нас. к. э.)	Определя- емые ко- личества, М	Влияние примесей	Литера- тура
Os (VIII)	Ca(OH) ₂ (нас.) Ba(OH) ₂ (нас.) или 0,1—10 N NaOH	Hg	Os (VIII)→Os (VI),	0	—	Не исследовали	[1982, 1461, 1577]
			Os (VI)→Os (IV),	-0,41	-10 ⁻⁴		
			Os (IV)→Os (III)	-1,16			
Os (VIII)	6—10 N NaOH	Pt	Os (VIII)→Os (VI) Os (VI)→Os (IV)	+0,08 -0,58	10 ⁻⁴ — 10 ⁻²	Мешает O ₂	[58]
Os (VIII)	7,3 M H ₃ PO ₄	Hg		0	—	—	[1461]
	0,5 M H ₂ SO ₄	Hg	Os (VIII)→Os (II)	0—0,39	—	—	
Os (VIII)	Винная кислота	Hg	Os (VIII)→Os (IV)	0	—	—	[1461]
			Os (IV)→Os (III)	-0,41	—	—	
Os (VIII)	0,1 M Ру + 0,1 M Ру ⁺ , pH~5,4	Hg	Os (VIII)→Os (VI)	0	—	•	[1461]
			Os (VI)→Os (IV)	-0,07	—		
			Os (IV)→Os (III)	-0,61	—		
			Os (III)→Os (II)	—	—		
Os (IV)	0,2 M γ-пиколин	Hg	—	-1,0	10 ⁻⁴	Не мешают Pd, Rh	[1930]
Os (VIII)	0,1 M NH ₄ HCl+ +1 M NH ₄ OH	Hg	—	0	—	—	[1461]
			—	-0,31	—	—	
			H ⁺ →H ⁰	-1,58	—	—	

Таблица 71 (окончание)

Деполаризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (оти. нас. к. э.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Литература
Os (VI)	0,1 М KCN	Hg	Os (VI)→Os (III) Os (III)→Os (II)	0 -0,81	— —	— —	[1461]
Os (VI)	Глюконат натрия	Hg	Os (VI)→Os (IV)	-0,495	$3 \cdot 10^{-5}$ — $-3 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Rh, Ir, Pd; мешают Ru, Pt	[1697]
Os (VI)	2—6 М NaOH + Na ₂ SO ₃	Pt	Os (VI)→Os (IV)	-0,58	10^{-4} — -10^{-2}	Не мешает O ₂	[58]
Os (IV)	HJ	Pt	Os (IV)→Os (III)	-0,2	10^{-4} — -10^{-3}	— —	[56]
Os (VIII)	CH ₃ COOH + +CH ₃ COONa	Hg	Os (VIII)→Os (VII) ↑ — H ₂ O ₂ — ↓	+0,23	$2 \cdot 10^{-7}$ — $-1 \cdot 10^{-6}$	—	[1116, 1340]
Os (VIII)	То же без буфера	Hg	OsO ₄ ·H ₂ O ₂ →OsO ₄	-0,1	—	—	[1116]

Для определения очень малых количеств осмия предложен метод, основанный на каталитическом восстановлении на капельном ртутном электроде OsO_4 в присутствии перекиси водорода [1116, 1340]. Возникновение в буферных растворах в присутствии OsO_4 и перекиси водорода большой волны кинетического характера с максимумом при $+0,25$ в объясняют взаимодействием Os(VI) (образующегося в результате восстановления OsO_4 на электроде) с перекисью водорода, приводящим к регенерации OsO_4 . Последний вновь электрохимически восстанавливается до Os(VI) и т. д.

Величина кинетической волны в несколько раз превышает высоту диффузионных волн. Она зависит от pH, природы буферных растворов, концентрации перекиси водорода и температуры. При постоянной концентрации H_2O_2 , равной $0,008$ М, в ацетатном буферном растворе пропорциональность концентрации осмия и высота максимума наблюдаются от $2 \cdot 10^{-7}$ до $1 \cdot 10^{-6}$ М. При больших содержаниях осмия линейная зависимость тока и концентрации осмия нарушается.

Определение малых количеств осмия по каталитической волне перекиси водорода [1115, 1340]. В колбу емкостью 50 мл наливают 5 — 10 мл 1 М раствора уксусной кислоты и столько же 1 М раствора ацетата натрия. Затем приливают нужное количество H_2O_2 (до $0,008$ М) и раствор OsO_4 . Разбавляют водой до 50 мл (pH раствора равен 5) и переносят в электролитическую ячейку, помещенную в термостат (25°C).

Кислород удалять не требуется, так как он не дает кинетического эффекта. Быстро измеряют ток при $+0,23$ в. Из найденной величины вычитают значение тока при том же потенциале, полученное в холостом опыте, т. е. в растворе, содержащем только фон и перекись водорода. Концентрацию осмия определяют по калибровочному графику.

Осциллополярграфическое (с заданным током) определение осмия может быть осуществлено на фоне смесей $0,25$ N этилендиамина с $0,5$ М NaOH или $0,5$ М триэтаноламина с $0,5$ М NaOH, а также в растворе $0,5$ М NaOH [826].

Определение осмия по волнам восстановления его комплексных соединений на платиновом электроде (табл. 71). На вращающемся платиновом электроде получены четкие полярграфические волны растворов OsO_4 в щелочи [58], а также в иодистоводородной кислоте [58]. В последнем случае получают одноэлектронную волну восстановления $\text{Os(IV)} \rightarrow \text{Os(III)}$, использование которой для анализа, видимо, перспективно.

Восстановление OsO_4 в растворах $0,1$ — 6 М NaOH сопровождается образованием двух диффузионных волн при потенциале около $+0,08$ и $-0,5$ в, отвечающих последовательному восстановлению Os(VIII) до Os(VI) и Os(VI) до Os(IV) [58, 1517]. В растворах 10^{-4} — 10^{-2} М Os^{IV} высоты обеих волн пропорциональны его концентрации с точностью до $\pm 3\%$. Определению мешает растворенный кислород, искажающий волны восстановления Os(VIII) , а удаление его из раствора требует значительного времени¹.

¹ По данным [1577], кислород искажает только вторую волну. Первая же волна изменяется линейно в области концентраций осмия 10^{-4} — 10^{-8} М.

Гораздо удобнее использовать для аналитических целей волну восстановления соединения Os (VI), образующегося при добавлении в щелочной раствор сульфата натрия. Это соединение восстанавливается на платиновом электроде при потенциале около $-0,5$ в. Вытеснения кислорода не требуется. Метод рекомендуется для определения 10^{-4} — 10^{-2} М осмия. Помимо классического полярографа, можно использовать и осциллографический. Точность метода $\pm 2-4\%$.

Определение осмия в щелочных растворах сульфата натрия на вращающемся платиновом электроде [58]. Осмий отгоняют в виде OsO_4 (см. гл. IV) и улавливают 2—6 М раствором щелочи, насыщенной сульфитом натрия. Дистиллят переводят в мерную колбу. Аликвотную часть помещают в ячейку с вращающимся микродисковым электродом и анодом — насыщенным каломельным электродом или платиновой пластинкой поверхностью ~ 500 мм². Снимают полярограмму от $-0,7$ до $-0,4$ в.

Предприняты первые попытки определения очень малых количеств осмия с накоплением на ртутной капле [269] и на графитовом электроде [59] из щелочных растворов OsO_4 . Продукт восстановления OsO_4 , растворившийся в ртути или отложившийся на графите, подвергают электрорастворению. Возникающие при этом анодные токи пропорциональны концентрации осмия в интервале 10^{-7} — 10^{-6} М (при накоплении на ртутной капле и использовании полярографа переменного тока) и в интервале от 10^{-6} до 10^{-5} М (при накоплении на графитовом электроде на классическом полярографе).

Родий

Определение родия по волнам восстановления его комплексных соединений на ртутном капельном электроде. Полярографические волны, высота которых пропорциональна концентрации родия, образуются при восстановлении на ртутном капельном электроде комплексных хлоридов [973, 1705, 1733], бромидов [971], иодидов [1557], аммиакатов [1018, 1914], роданидов [972], цианидов [1914], оксалатов [1870], сульфатов [265], соединений с тиомочевинной [1560], с ЭДТА [262], с пиридином [513, 1554, 1914], пиколином [1554, 1930] и др. (табл. 72).

Определение родия в виде комплексных хлоридов требует строгого соблюдения условий, необходимых для образования в растворе какого-то одного соединения, поскольку хлориды родия весьма склонны к акватации и гидролизу. Все платиновые металлы мешают. Поэтому в методике для сплавов, по которой полярографируют комплексный хлорид [1733], предварительно выделяют родий в виде гидрооксида.

Для определения родия в сернокислых растворах, часто образующихся в ходе анализа (при применении для концентрирования и разделения серусодержащих реагентов), предложено использовать волну восстановления комплексного трисульфата $[\text{Rh}_2\text{O}(\text{SO}_4)_4 \cdot (\text{HSO}_4)_2]^{6-}$. Определению мешают платина и палладий.

Полярграфические методы определения родия
(Py — пиридин; Pic — пиколин; Thio — тиомочевина)

Деполаризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (отн. нас. к. э.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Литература
RhCl_6^{3-}	HCl , Na_2SO_4 , Na_2HPO_4	Hg	$\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh(0)}$	-0,17	10^{-5} — 10^{-3}	Мешают все Pt-металлы	[1705, 1733]
RhCl_6^{3-}	0,1N KCl , KNO_3	Pt	$\text{Rh(II)} \rightarrow \text{Rh(0)}$	+0,20	10^{-4} — 10^{-3}	Мешают Pt, Pd, Ir	[66]
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^+$	1 M NH_3 + + 1 M NH_4Cl	Hg	$\text{Rh(II)} \rightarrow \text{Rh(I)}$	-0,93	—	—	[1018, 1913]
$\text{Rh}(\text{SCN})_6^{3-}$	pH 7—10, KSCN	Hg	$\text{Rh(III)} \rightarrow \text{Rh(0)}$	-0,48	$1 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	Не мешает Pd	[972, 1018]
$\text{Rh}(\text{CN})_6^{3-}$	1 M NaCN	Hg	$\text{Rh(II)} \rightarrow \text{Rh(II)}$	-1,47	$9 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-4}$	—	[1914]
RhPy_6^{3+}	3 M Py + 2 N HCl ; 0,2 M Py + 3 M HCl	Hg	$\text{Rh(II)} \rightarrow \text{Rh(I)}$	-0,40 -0,41	10^{-5} — $4 \cdot 10^{-4}$ До $4 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Ir, Pt(II), мешает Pd	[513] [1554]
$\text{Rh}(\gamma\text{-Pic})_6^{3+}$	0,2 M $\gamma\text{-Pic}$ + + 3 M HCl	Hg	$\text{Rh(II)} \rightarrow \text{Rh(I)}$	-0,4 ÷ -0,5	До $4 \cdot 10^{-3}$	Не мешает Ir	[1554]
$\text{Rh}(\beta\text{-Pic})_6^{3+}$	0,2 M $\beta\text{-Pic}$	Hg	$\text{Rh(II)} \rightarrow \text{Rh(I)}$	-0,77 ÷ -0,80	$3 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$	Не мешает Pd; мешают Ir, Ru, Os	[1930]
Rh(II) —тиомочевина	0,2—0,3 M Thio pH 2—7	Hg	$\text{Rh(II)} \rightarrow \text{Rh(0)}$	-0,37	10^{-4} — 10^{-3}	Мешает Pt; не мешают Ir, Pd	[1560]

Таблица 72 (окончание)

Деполаризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (отн. нас. к. э.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Литература
Rh(III) — ЭДТА	0,01 М ЭДТА + +0,5 М NaCl рН 6—7	Hg	Rh(III)→Rh(0)	—0,90	$3 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Ir, Pd, Ba, Ca, Ni; мешает Pt	[262]
Rh(III)-сульфат	0,25 М Na ₂ SO ₄	Hg		—0,17	$4 \cdot 10^{-5}$ — 10^{-3}	Мешают Pt, Pd, большие количества Ir	[265]
Rh(C ₂ O ₄) ₂ ⁻	0,5 М H ₂ C ₂ O ₄	Hg	Rh(III)→Rh(I)	—0,43	—	Не мешает Ru	[1870]
Rh(OH) ₆ ³⁻	1—2 М NaOH	Pt	Rh(III)→Rh(IV)	0,28—0,31	10^{-4} — 10^{-3}	Не мешают Au, Pd, Pt, Se, Te, O ₂ ; мешают Ru, Os, Ir, Pb, Sb	[64]
RhCl _n (H ₂ O) _{6-n} ³⁻ⁿ⁻	0,1 М HCl + +0,6 М NaCl	Hg	H ⁺ →H ⁰	—1,20	$2 \cdot 10^{-7}$ — 10^{-5}	Не мешают Pt, Pd, Ir, Au; мешает Ru	[830 1517]

При преобладании иридия волна родия занижается, при отношении $Rh : Ir \geq 1$ иридий не мешает. Метод позволяет определять от 4 до 100 мкг/мл родия.

Определение родия по волне восстановления сульфатов [265]. К небольшому объему раствора (в стакане емкостью 100 мл), содержащего сульфаты родия, добавляют 2,5 мл 2,5 М Na_2SO_4 и нагревают до кипения. Затем к охлажденному раствору добавляют 5 мл H_2SO_4 , нагревают до начала выделения паров SO_3 , после чего закрывают стакан стеклом и кипятят (320° С) приблизительно 5 мин., до тех пор, пока белые пары SO_3 не поднимутся в верхнюю часть стакана. Затем раствор выпаривают на плитке до почти полного прекращения выделения паров SO_3 , поскольку в кислой среде волну родия маскирует каталитическая волна водорода. Сухой остаток растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Снимают полярограмму (после вытеснения кислорода) от +0,1 до -0,5 в.

Наиболее избирательны методы, использующие волны восстановления соединений родия с пиридином, γ -пиколином, тиомочевинной, роданидом, ЭДТА. Они позволяют определять родий в присутствии преобладающих количеств иридия. При полярографировании комплексов родия с тиомочевинной, ЭДТА и роданидом не мешает также и палладий. Вольт-амперные кривые $[Rh(SCN)_6]^{3-}$ на фоне 1 М $KSCN$, полученные с помощью осциллографического полярографа ($E_{max} = -0,6$ в), рекомендуются для определения $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$ М родия. Они были использованы при анализе сплавов Pd — Rh с содержанием родия 2—5% [1018].

Определение родия в виде роданида [1018]. Солянокислый раствор родия кипятят с роданидом калия, затем, прибавляя щелочь, доводят рН раствора до 5, после чего снимают осциллограмму.

В случае комплексов родия с тиомочевинной и ЭДТА родий может быть определен одновременно с палладием, восстанавливающимся при более положительных значениях потенциала. На фоне тиомочевинной одновременное определение этих металлов возможно при отношениях Pd : Rh от 4 : 1 до 1 : 4 [1560]. На фоне ЭДТА определение родия возможно в присутствии других металлов при следующих соотношениях: Rh : Ir = 1 : 10; Rh : Pt = 10 : 1; Rh : Pd = 1 : 5; Rh : Ru = 3 : 1; Rh : Cu = 1 : 4; Rh : Fe(Co, Ni, Pb) = 1 : 10; Rh : Ba = 1 : 40

Определение родия в виде этилендиаминтетраацетата [262]. Раствор, содержащий комплексный хлорид родия, выпаривают досуха на водяной бане. Для удаления избытка HCl выпаривают еще раз с водой. К сухому остатку приливают 10 мл буферной смеси с рН 6—7, 2 мл 5 М NaCl и 2 мл 0,1 М раствора комплексона III. Полученную смесь кипятят в течение 10 мин. на плитке, поддерживая постоянный объем добавлением воды.

Охлажденный раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят до метки водой. Перед полярографированием в течение 10—15 мин. через раствор пропускают азот.

Метод рекомендован для определения $10^{-5} - 10^{-3}$ М родия. В растворах с содержанием родия $> 1 \cdot 10^{-3}$ М возникают максимумы, которые могут быть подавлены желатиной. Чувствительность определения в присутствии желатины уменьшается.

Во всех вышеупомянутых методах определению родия мешает платина. Напротив, на фоне пиридина [513] и его производных платина(II) восстанавливается несколько позднее родия и не мешает его определению при примерно равных с родием содержаниях. Для устранения влияния таких количеств платины(IV) ее восстанавливают до платины(II) добавлением к раствору перед полярографированием насыщенного раствора Na_2SO_3 [513].

Определение родия по волнам восстановления его комплексных соединений на платиновом электроде (табл. 72). С помощью платинового электрода получены волны восстановления аквахлорородиата [66] и волны окисления гидроксо соединения [64]. Определение в виде аквахлорородиата неизбирательно. Получение воспроизводимых результатов затруднено вследствие осаждения на электроде металлического родия. Напротив, определению родия по волне окисления гидроксокомплекса (образующегося при вливании солянокислого раствора родия(III) в раствор 1—2 М NaOH) не мешают 50-кратный избыток Au(III) и Pt(IV), 5-кратный избыток Pd(II), равные количества Ru(IV), Os(VIII) и Ir(IV) [164]. Этот недавно предложенный метод, видимо, можно будет использовать в анализе материалов с довольно большим содержанием родия.

Определение родия по волне окисления гидроксокомплекса [64]. Солянокислый раствор родия приливают к раствору 1—2 М NaOH. Полученный раствор переносят в сосуд для полярографирования с вращающимся платиновым электродом и снимают полярограмму от +0,5 до +0,15 в. При использовании осциллографического полярографа применяют стационарный электрод и снимают кривые либо при катодной поляризации ($E_{\text{пика}} = +0,31 \text{ в}$), либо при анодной поляризации ($E_{\text{пика}} = +0,28 \text{ в}$).

Самый чувствительный и избирательный метод определения родия — осциллографический (с заданным током) [830]. Он основан на образовании в солянокислых растворах в присутствии родия острого пика в анодной части кривой, обусловленного каталитическим восстановлением ионов водорода, и рекомендуется для определения 10^{-7} — 10^{-5} М родия. В растворе 0,1 М HCl + 0,6 М NaCl величина пика пропорциональна содержанию родия от 0,02 до 1 мкг/мл [830]. При более высоких концентрациях родия отношение i/C убывает, а при содержании $< 0,2 \text{ мкг/мл}$ точность определения становится меньше¹. Рекомендации для повышения точности определения $< 0,2 \text{ мкг/мл}$ родия даны в работе [1517]. Воспроизводимость результатов при определении 0,2—1 мкг/мл равна $\pm 2\%$. Ошибка¹ не превышает $\pm 10\%$. Определение возможно в присутствии 200-кратных количеств платины и палладия¹ и 3000-кратных количеств золота [830]. В присутствии избытка иридия от 2- до 30-кратного величина пика завьшается¹ на 2—8%. При более чем 200-кратном преобладании других платиновых металлов рекомендуют экстрагировать их солями фосфония [1517].

¹ По данным лаборатории ИОНХ АН СССР.

Осциллографическое определение малых количеств родия в солянокислых растворах [830, 1517]. В колбу емкостью 50 мл наливают раствор, содержащий 10—50 мг родия (в виде хлорида), 5 мл 1 М HCl, 7,5 мл 4 М NaCl и воду до метки. После этого снимают осциллограмму. Для получения стабильных осциллограмм удобно использовать быстрокапающий капилляр с лопаточкой¹. Электрод сравнения — насыщенный каломельный. Измеряют высоту анодного пика при — 1,2 в и определяют содержание родия по калибровочному графику или методом добавок.

При анализе растворов, содержащих, кроме родия, и другие платиновые металлы, пользуются калибровочным графиком, полученным для смесей родия с этими металлами, близких по составу к анализируемым пробам. Если состав материала неизвестен, удобнее использовать метод добавок. В этом случае снимают осциллограммы двух растворов, из которых первый подготовлен, как описано выше, а во второй, кроме пробы, добавлен известный объем стандартного раствора родия. Содержание родия рассчитывают по формуле $C_x = ah_x/h_a$, где a — добавка родия, в мг; h_x — высота пика раствора с добавкой; h_a — разность высот пиков в растворе с добавкой и без нее.

Иридий

Почти все комплексные соединения иридия(IV) восстанавливаются ртутью без наложения напряжения. Напротив, соединения иридия(III) не восстанавливаются при потенциалах, доступных в полярографии. Поэтому условия определения иридия на **капельном ртутном электроде** найти трудно. Тем не менее волна восстановления IrCl_6^{2-} с $E_{1/2} = -0,20$ в, использованная для кулонометрического определения иридия (см. ниже), по мнению [1850], может быть полезной и для полярографии.

Пригодна для количественного определения и волна, образующаяся в присутствии кислорода в щелочных растворах иридия(IV) [1850]. Рекомендуют использовать для анализа каталитическую волну при —1,63 в, возникающую в растворе Ir(IV) при реакции с SCN^- [1402]. Однако едва ли можно в этом случае достигнуть достаточной воспроизводимости, поскольку реакция между Ir(IV) и SCN^- сложна (см. гл. II). Волна восстановления Ir(IV) в растворах γ -пиколина слишком мала для того, чтобы быть полезной при определении [1930].

Описан метод определения 0,003—0,02 мг/мл иридия путем сравнительного осциллографического титрования на фоне 1N этилендиаминасульфата [829]. Этим методом можно определять иридий одновременно с палладием в присутствии платины и золота. Кривые $dE/dt = f(E)$ снимают на приборе Polaroskop P-576.

На **платиновом электроде** в солянокислых растворах получены хорошо выраженные волны восстановления $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ и окисления IrCl_6^{3-} , а также смешанные анодно-катодные волны $\text{Ir(III)} + \text{Ir(IV)}$, высота которых пропорциональна содержанию иридия [486]. Метод весьма избирателен и нашел применение в анализе

¹ По данным лаборатории ИОНХ АН СССР.

сложных материалов [256]. Снятию полярограмм предшествует окисление Ir(III) до Ir(IV), поскольку волна восстановления Ir(IV) выражена более четко, чем волна окисления Ir(III).

Определение иридия в виде $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ при помощи платинового электрода [256, 486]. Раствор, содержащий иридий и не мешающие его определению примеси, выпаривают досуха на водяной бане, добавив 0,1—0,5 г NaCl и 2—3 мл HCl. К сухому остатку приливают 5 мл HCl (1 : 1), несколько капель 30%-ного раствора H_2O_2 и нагревают на водяной бане, прикрыв стаканчик часовым стеклом, до тех пор, пока выделение пузырьков хлора, образовавшегося при взаимодействии HCl и H_2O_2 , не станет совсем умеренным.

Затем кипятят раствор на плитке 5—7 мин. для удаления из раствора хлора и разрушения избытка H_2O_2 . Более длительное кипячение способствует восстановлению иридия (IV) до иридия (III). Быстро охлаждают раствор, а затем переводят его в мерную колбу емкостью 10 или 25 мл, разбавляют до метки 0,1 N HCl.

Полярограмму снимают при анодной поляризации от +0,9 до +0,5 в. Электродами служат вращающийся платиновый и насыщенный каломельный.

Серноокислые растворы иридия необходимо очень тщательно перевести в хлориды (см. 505). Метод рекомендуется для определения от 0,7 до 450 мкг/мл иридия.

Электродные реакции, использованные при полярографическом определении иридия, приведены в табл. 73.

Палладий

Определение палладия по волнам восстановления его комплексных соединений на капельном ртутном электроде (табл. 74). Для определения палладия на ртутном капельном электроде чаще всего используют фоны, в которых он образует комплексные соединения с аммиаком [422, 1914, 1915, 1918], пиридином [1401, 1556], пиколином [1556, 1930], диэтиламино, триэтаноломином [948], этилендамино, диэтилендиамином [948], этилендиамином в смеси с винной или лимонной кислотами [948, 1782]. Кроме того, применяют комплексные гидроксосоединения [1387, 1832], этилендиаминтетраацетаты [261, 1633], соединения с тиомочевинной [1560] и др. (см. табл. 74). Методом осциллографического сравнительного титрования от 0,01 до 0,12 мг/мл палладия могут быть определены на фоне этилендиаминсульфата [829].

На фоне 0,4 M аммиачного буферного раствора $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ восстанавливается на капельном ртутном электроде, образуя волну с $E_{1/2} = -0,82$ в. Платина(IV) в этих условиях дает плохо воспроизводимую волну, начинающуюся от 0 в. Заметные количества родия и иридия искажают волну палладия. Равные количества золота(III) и железа(III) уменьшают ток палладия на 15%. Поэтому перед определением палладия рекомендуется его отделение от родия, иридия и платины в виде диметилглиоксимата, который затем растворяют в царской водке и переводят в $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ [1915]. В палладиевых катализаторах палладий определяют на аммиачном фоне в присутствии 40—100-кратных количеств меди после отделения железа в виде гидроокиси. При использовании осциллографического полярографа минимальное определяемое количество палладия составляет

Т а б л и ц а 73

Полирографические методы определения иридия

Деполаризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (отн. нас. к. в.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Литература
IrCl_6^{2-}	0,2 М НСl	Hg	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	-0,20	—	—	[1550]
Ir (OH)_6^{2-}	NaOH рН 11,5—12,3	Hg	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	-0,7	$1 \cdot 10^{-4} - 5 - 10^{-4}$	—	[1850]
Ir(IV)	KSCN	Hg	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	-1,63	$> 5 \cdot 10^{-5}$	Мешает Rh	[1402]
IrCl_6^{2-}	0,1 N NaCl + +0,1 N HCl	Pt	$\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$	+0,73	$3 \cdot 10^{-5} - 2 - 10^{-3}$	Мешают Au, Ru, Fe, Te; не мешают Pt, Rh, Pd, Hg, Ba, O ₂	[256, 486]
$\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$	То же	Pt	$\text{Ir (III)} \rightarrow \text{Ir (IV)}$	+0,82	$3 \cdot 10^{-6} - 2 - 10^{-3}$	То же	[256, 486]

Полярграфические методы определения палладия
(Py — пиридин; Pс — пиколин)

Депольризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (отв. нас. к. э.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Литература
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	0,4М NH_3 + 0,4М NH_4Cl	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-0,82	$1,84 \cdot 10^{-4} - 2,7 \cdot 10^{-3}$	Мешают Pt, Rh, Ir, Au, Fe	[1914, 1915, 1918]
	1 М NH_3 + 1 М NH_4OH + 1 М Na_2SO_3	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-0,95	$10^{-5} - 10^{-3}$	Не мешают Cu, Ag, Ni, равные количества Pt, Au	[422]
Pd Py_4^{2+}	Py + KCl	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	$-0,08 \div -0,30$	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Pt (II), Ir (III)	[1401, 1556, 1914, 1930]
Pd Pс_4^{2+}	0,1 М Pс + 1 М KCl	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-0,30	$10^{-4} - 5 \cdot 10^{-3}$	Мешают Rh, Au	[827]
$\text{Pd}(\text{II})$	1 М этилендиамина + KCl	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-0,74	$10^{-5} - 10^{-3}$	Не мешает Au; мешает Pt	[948]
$\text{Pd}(\text{II})$	0,1—1 М этилендиамин-тарtrat	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	$-0,63 \div -0,68$	$4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Au, Pb, Fe, Cd и др.; мешают Cu, Bi	[1782]
$\text{Pd}(\text{II})$	Этилендиаминцитрат	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-0,79	—	Не мешают Au, Cu, Fe; мешают Pt, Cl^- , Cd	[827]
$\text{Pd}(\text{II})$	1 М диэтиламин	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-1,35	$10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Au, Cu, Ni, Ag	[827]
$\text{Pd}(\text{II})$	1 М диэтилендиамин	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-0,56	—	—	[60, 827]
$\text{Pd}(\text{II})$	1 М триэтилендиамин + 1 М KNO_3	Hg	$\text{Pd}(\text{II}) \rightarrow \text{Pd}(0)$	-0,73	—	—	[1400]
$\text{Pd}(\text{II})$	[Этаноламин + Na_2SO_4	Hg	—	-0,78	$10^{-4} - 10^{-3}$	Не мешают Cu, Au, Ag	

Деполаризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (отн. нас. к.э.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Литера- тура
$\text{Pd}(\text{ЭДТА})(\text{ОН})_2^{4-}$	0,015 М ЭДТА + 0,2 М Na OH + 0,6 М KCl + +50% - ный $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Hg	—	-1,3	10^{-4} — 10^{-3}	—	[1633]
$\text{Pd}(\text{ЭДТА})\text{Cl}_2^{4-}$	ЭДТА, 0,4—1 М NaCl рН 3—7	Hg	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	-0,10	$2 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Rh, Ir; мешают Cu, Fe, Pt	[261]
Pd(II)	0,2—0,3 М тиомочевина + 0,5N NaCl, рН 2—7	Hg	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	-0,20	—	Не мешают Rh, Ir	[1560]
$\text{Pd}(\text{ОН})_4^{2-}$	1 М LiOH + желатина 2 М KOH (NaOH) $\text{Ca}(\text{ОН})_2$; $\text{Sr}(\text{ОН})_2$; $\text{Ba}(\text{ОН})_2$	Hg	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	-1,4 ÷ -1,6	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$	Не мешает Au, мешают Pt, Cu, Te	[1387]
		Hg	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	-1,5 ÷ -1,7	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$		
		Hg	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	-0,95 ÷ -1,1	$2 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-3}$		
Pd(II)	Ацетилацетон + 0,5 М LiCl в CH_3OH	Hg	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	-0,78	$2 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$	Не мешают Cu, Co, Fe, Ni и др.	[718]
Pd Cl_4^{2-}	2 М ацетатный буфер	Hg	—	-0,6	—	—	[1614]
Pd Cl_4^{2-}	0,04 М Li_2SO_4 + 0,83 М KH_2PO_4	Hg	—	-1,51	$2,8 \cdot 10^{-4}$ — — $4,2 \cdot 10^{-3}$	Не мешают Au, Cu, Fe	[1614]
Pd Cl_4^{2-}	0,1 М NaNO_3	Pt	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	0,42	$5 \cdot 10^{-5}$ — $2 \cdot 10^{-2}$	Мешают Pt, Ir, Ru; не мешают Rh	[61]
$\text{Pd}(\text{CN})_4^{2-}$	1 М KCN	Hg	—	-1,77	$\sim 5 \cdot 10^{-3}$	—	[1401, 1832, 1915]

0,5 мкг/мл [618]. При использовании пульсполярографа его можно снизить до 0,05 мкг/мл [1564].

В растворах 1 М NH_4Cl + 1 М NH_4OH , содержащих 1 М Na_2SO_3 , потенциал полувольты палладия сдвигается до $-0,95 \text{ в}$, видимо, вследствие образования сульфитосоединений. В этих условиях платина(IV) и (II) не восстанавливается на электроде и не мешает определению палладия. Потенциал полувольты золота совпадает с $E_{1/2}$ палладия, однако высота волны золота примерно в 7,5 раз меньше, чем у палладия при тех же концентрациях. Поэтому оно не мешает при равных содержаниях с палладием [422]. Медь, серебро и никель не оказывают влияния на волну палладия, вследствие чего возможно определение палладия в электролитах палладирования без предварительного отделения его от примесей [448].

Аликвотную часть электролита палладирования разбавляют до нужного объема раствором, содержащим 2 г/л NH_4OH и 9 г/л NH_4Cl , и после продувания инертного газа снимают полярограмму палладия.

Более избирательны методы, в которых соединения палладия(II) восстанавливаются в области потенциалов до $-0,5 \text{ в}$ (соединения с пиридином, пиколином, ЭДТА, тиомочевиной).

На фоне пиридина и пиколина определению не мешают иридий(III) и платина(II). Платина(IV) восстанавливается при 0 в и маскирует волну палладия(II). Волна золота(III) предшествует волне палладия, и поэтому большие количества золота мешают определению. Потенциалы полувольты палладия(II) и родия(III) на фоне пиридина близки, и определение палладия возможно лишь при снятии дифференциальных полярограмм. Максимально определяемое количество палладия равно 0,1 мкг/мл . С использованием пульсполярографии можно определять до 0,05 мкг/мл палладия [1564]. Фон пиридина оказался наиболее благоприятным из всех испытанных для осциллографического определения и был использован для определения палладия в сплавах его с иридием и родием; в растворе сплава сначала определяли родий в виде роданида (см. стр. 368), а затем добавляли пиридин и измеряли волну палладия [1930].

На фонах тиомочевины [1560] и ЭДТА [261] определению палладия не мешают родий и иридий. Возможно определение палладия и родия по одной полярограмме (см. стр. 368).

Предложены методы определения палладия по волне восстановления его комплекса с этилендиамином в присутствии тартрат- и цитрат-ионов. Последние маскируют неблагородные металлы. На фоне этилендиаминтартрата в смеси с пирофосфатом палладий можно определять одновременно с золотом в присутствии очень большого числа катионов: Cu, Fe, Pb, Cd, Ni, Bi и других, находящихся в сравнимых с палладием количествах. Платиновые металлы определению мешают. При добавлении комплексонов к раствору этилендиаминтартрата избирательность определения палладия возрастает, однако определить одновременно с палладием и золото не удается [948].

В растворе этилендиаминцитрата [1782] палладий может быть определен одновременно с золотом, медью и железом, так как потенциалы полувольт палладия и этих металлов сильно различаются. Медь и золото в этих условиях образуют суммарную волну. В присутствии платины возникает каталитическая волна водорода, препятствующая определению палладия. Метод рекомендуется для анализа зубочрачных сплавов.

Одновременно определять палладий и золото удобно на фонах щелочей (LiOH, KOH, NaOH). Площадка предельного тока гидроксокомплекса палладия довольно пологая и расположена очень близко к началу восстановления катиона фона. Поскольку Li^+ восстанавливается несколько позднее K^+ и Na^+ , в качестве фона лучше использовать LiOH. Метод был использован при анализе сплавов Au — Pd [1387]. Пропорциональность тока и концентрации соблюдается в пределах от 20 до 150 мкг/мл .

Определение палладия на фоне LiOH (или KOH) [1387]. К солянокислому раствору H_2PdCl_4 в колбе емкостью 25 мл добавляют рассчитанное количество 50%-ного раствора LiOH, так чтобы в конечном объеме концентрация была равна 1 M, и 1 мл 0,1%-ного раствора желатинны, доводят раствор до метки водой. Пропускают перед съемкой азот. Полярограмму снимают начиная от — 0,8 в.

Желатина, необходимая для устранения максимумов, смещает $E_{1/2}$ в сторону отрицательных потенциалов и может привести к исчезновению площадки предельного тока. Поэтому не следует увеличивать концентрацию желатинны выше 0,004%. Золото (III) восстанавливается в этих условиях от — 0,6 до — 0,8 в, оба металла могут быть определены из одной полярограммы. В присутствии платины наблюдается убывание тока начиная от — 0,4 в, вследствие чего высота волны палладия возрастает. Мешает определению теллур.

Избирательность полярографического определения палладия может быть значительно повышена путем экстракции его комплекса с ацетилацетоном [718]. Высота волны восстановления раствора ацетилацетоната палладия(II) в толуоле (в присутствии LiCl) пропорциональна концентрации палладия от 2 до 10 мкг/мл . При экстракции палладий отделяется от Ag, Pb, Cu, Fe, Ti, Co, Cr, Al, As и других металлов.

Определение палладия в органической фазе после экстракции в виде комплекса с ацетилацетоном [718]. 1—5 мл раствора H_2PdCl_4 ($\sim 10^{-4}$ M) помещают в делительную воронку емкостью 100 мл, добавляют 2 мл $\sim 10^{-2}$ M водного раствора ацетилацетона¹, HCl из такого расчета, чтобы pH был равен 0,5, и воду до 25 мл. Затем добавляют в воронку 15 мл 0,1 M раствора ацетилацетона в толуоле и встряхивают смесь 1 мин. Органическую фазу сливают в колбу емкостью 25 мл, добавляют 5 мл 0,5 M раствора LiCl в метаноле и доводят метанолом до метки.

Часть раствора отливают в электролизер, деаэрируют раствор в течение 5 мин. и снимают полярограмму начиная от — 0,5 в. Анодом служит донная ртуть. Если производить экстракцию из больших объемов растворов (до 500 мл), можно увеличить чувствительность определения до 0,1—0,5 мкг/мл (в исходном растворе).

¹ Ацетилацетон очищают встряхиванием его (1 л) с 100 мл водного раствора NH_4OH (1:10), а затем с двумя порциями воды (по 100 мл). После этого его перегоняют и отбирают фракцию с т. кип. 136° С.

Определение палладия по волнам восстановления его комплексных соединений на платиновом электроде (см. табл. 74). С использованием платинового электрода палладий определяют по волне восстановления H_2PdCl_4 до металла [61].

Определению мешают преобладающие количества элементов, восстанавливающихся раньше палладия,— золота, иридия, рутения. В присутствии платины образуется суммарная волна платины и палладия.

Платина

Определение платины по волнам восстановления ее комплексных соединений на капельном ртутном и платиновом электродах (табл. 75). Комплексных соединений платины, пригодных для полярографического определения, найдено немного. К ним относятся Na_2PtCl_6 , восстанавливающийся на ртутном капельном электроде до Pt(II) [1068], а на вращающемся платиновом — до металла [60], соединения, образующиеся в растворе этилендиаминроданида [828] и этилендиаминцитрата [1782], а также в растворе концентрированной NaOH при нагревании [1342].

Волна восстановления хлороплатината на капельном ртутном электроде (на фоне $0,2 \text{ M NaCl} + 0,2 \text{ M NaNO}_3$ при $\text{pH } 7-8,5$, создаваемом смесью лимонной кислоты с двузамещенным фосфатом натрия) начинается сразу при наложении э. д. с. и заканчивается пологой площадкой около $-0,6 \text{ в}$ [1058]. При повышении концентрации электролита до 2 M при тех же значениях pH ($7-8$), но без буфера, волна немного смещается в сторону отрицательных потенциалов, форма ее значительно улучшается. Определению платины не мешает 7-кратный избыток золота. Палладий и другие платиновые металлы мешают и должны быть отделены [423]. Метод был использован для определения платины в катализаторах [1058], а также в шламах медно-никелевого производства [423].

Определение платины по волне восстановления PtCl_6^{2-} на капельном ртутном электроде [423]. Солянокислый раствор H_2PtCl_6 выпаривают до минимального объема. Приливают $0,5 \text{ мл HCl}$ и 1 мл HNO_3 . Нагревают до кипения и переносят в мерную колбу емкостью 25 мл . Охлаждают, добавляют 2%-ый раствор NaOH до щелочной реакции по индикаторной бумаге. Затемвливают в раствор 1 каплю 0,2%-иого раствора индикатора метилового красного и добавляют по каплям HCl до красного окрашивания. После этого снова осторожно добавляют 2%-ый раствор NaOH до щелочной реакции. Приливают 10 мл насыщенного раствора NaCl , $0,5 \text{ мл}$ 1%-иого раствора желатинны и воду до метки. Аликвотную часть помещают в электролизер, 20 мин . продувают азот и снимают полярограмму от 0 в при общем напряжении на реохорде, равном 1 в .

Четырехэлектронная волна восстановления хлороплатината на платиновом электроде может быть рекомендована для определения платины в присутствии родия в растворах, не содержащих остальных платиновых металлов [60]. В присутствии палладия образуется суммарная волна. При восстановле-

Полярографические методы определения платины
(еп — этилендиамин)

Деполаризатор	Фон	Электрод	Электродная реакция	$E_{1/2}$, в (оти. нас. к. э.)	Определяемые количества, М	Влияние примесей	Литература
PtCl_6^{2-}	0,2М NaCl + 0,2М NaNO ₃ рН 7—8,5	Hg	Pt(IV) → Pt(II)	-0,3	—	—	[1068]
PtCl_6^{2-}	2М NaCl рН 7—8	Hg	—	-0,15	$5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-4}$	Мешают Pd, Au	[423]
PtCl_6^{2-}	0,1N NaNO ₃	Pt	Pt(IV) → Pt(0)	+0,34	$3 \cdot 10^{-5}$ — $7 \cdot 10^{-4}$	Не мешает Rh, мешают Pd, Au, Ir	[60]
Pt(IV)	0,05М еп + 0,2М KSCN + + KNO ₃	Hg	—	-0,51	$4 \cdot 10^{-5}$ — $3 \cdot 10^{-3}$	Мешают Pd, Au, Ag, Pb, Cu, Se, Ti; не мешают небольшие количества Rh, Ir, Fe	[828]
Pt(IV)	0,5М еп — цитрат	Hg	—	+0,07	—	Мешает Au; не мешают Pd, Ag, Pb, Cu, Fe, Cd	[1782]
$\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$	19М NaOH	Hg	Pt(IV) → Pt(II)	-1,25	—	—	[1349]
H_2PtCl_6	2М HCl	Hg	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$	-1,0	10^{-7} — 10^{-6}	Не мешает Pd	[1772]
H_2PtCl_6	0,12М ЭДТА + 0,16М NaCl, рН 4,5	Hg	$\text{H}^+ \rightarrow \text{H}^0$	-1,1	$2 \cdot 10^{-7}$ — 10^{-5}	Не мешают Rh, Ir; мешают Ru, Au, Pd	[254]
Na_2PtCl_6	0,12М ЭДТА + 0,16М NaCl, NaOH, рН 11—12	Hg	—	-1,2	$2 \cdot 10^{-4}$ — $2 \cdot 10^{-3}$	Мешают Pd, большие количества Ir, Rh; не мешают Ni, Cu	[254a]

нии на электроде выделяется платина. Однако после 2—3 съемом, когда поверхность электрода становится стационарной, полярограммы хорошо воспроизводятся.

Волну восстановления на ртутном капельном электроде комплексы платины, образующегося в растворе этилендиаминроданида к а л и я, можно рекомендовать при соотношениях $Pt : Rh = 2 : 1$, $Pt : Ir = 1 : 2$. Золото и серебро при больших содержаниях завышают результаты. Мешает палладий и многие неблагородные металлы. Реакция между H_2PtCl_6 и реагентами, входящими в состав фона, продолжается 12 час. Полярограмму же платины в растворе этилендиаминцитрата снимают сразу после добавления фона. Не мешает определению палладий и многие неблагородные металлы. Влияние других платиновых металлов не проверялось. Метод был рекомендован для анализа зубоврачебных сплавов [1782]. Платину определяли из одной полярограммы одновременно с медью, железом (суммарная волна), свинцом и кадмием.

Определение платины на фоне этилендиаминцитрата [1782]. К 1 мл раствора, содержащего H_2PtCl_6 добавляют 10 мл 0,5 М этилендиаминцитрата и 0,2 мл раствора желатини. После продувания через раствор азота снимают полярограмму начиная от + 0,2 в.

Определение платины по каталитическим токам водорода. Очень малые количества платины ($10^{-6} - 10^{-7}$ М) могут быть определены по каталитическим токам водорода, возникающим на капельном ртутном электроде в кислых растворах в присутствии хлоридов платины [1772]. Механизм образования каталитических токов такой же, как в случае рутения [1071] (см. стр. 360).

В растворах, полученных при кипячении $[PtCl_6]^{2-}$ с двуназатриевой солью ЭДТА при рН 4—8, на электроде происходит восстановление ионов водорода, катализируемое комплексом платины (IV) с продуктом окисления ЭДТА [254]. Каталитический ток весьма сильно зависит от рН. Он очень велик при рН 4—5 и резко убывает при $pH > 7$.

Линейная зависимость между величиной каталитического тока и концентрацией платины соблюдается в определенных интервалах концентраций, различных при различных значениях рН. Так, при рН 4,5—4,7 можно определять от $2 \cdot 10^{-7}$ до 10^{-5} М Pt, при рН 6,5 — от 10^{-5} до 10^{-4} М Pt. Точное значение рН создается либо раствором самого комплексона III (рН 4,5), либо смесью его с ацетатом натрия (рН 6,5). При рН 4,5 не мешают Rh, Ir, Cu, Ni и некоторые другие неблагородные металлы. В присутствии Ru(IV) и Au(III) каталитические токи возрастают, а в присутствии Pd и Fe — убывают. Палладий занижает ток даже при отношении $Pt : Pd = 10 : 1$. Однако дальнейшее увеличение концентрации палладия не вызывает понижения тока. Метод нашел применение при определении микрограммовых количеств платины в свинцовых и медных сплавах [254а].

Определение платины по каталитическим токам водорода, возникающим в присутствии ЭДТА [254а]. Раствор, содержащий от 1 до 5 мкг платины в виде $[PtCl_6]^{2-}$, выпаривают досуха

с 2 мл 2 М NaCl. Затем приливают 15 мл 0,2 М комплексона III и кипятят на плитке в течение 25 мин. в стаканчике, покрытом стеклом. Во избежание сильного уменьшения объема подливают во время кипячения горячую воду. По охлаждении переносят раствор в колбу емкостью 25 мл и после 5-минутного продувания азота или аргона снимают полярограмму от — 0,6 до — 1,4 в. Измеряют высоту пика в максимуме и определяют содержание платины по калибровочному графику.

Каталитические токи водорода, возникающие в растворах платины(II), примерно в 200 раз меньше, чем в растворах платины(IV). Поэтому этот метод можно использовать при определении Pt(IV) в смеси Pt(IV) + Pt(II).

Полярографические волны, образующиеся в растворах, содержащих $PtCl_6^{2-}$ и ЭДТА при pH 10—11, имеют диффузионный характер и отвечают, вероятно, восстановлению комплекса платины. Они могут быть использованы для определения довольно больших количеств платины ($> 0,5$ мг) в присутствии других металлов при предельных соотношениях Pt : Pd = 1 : 1; Ir : Pt = 4 : 1 и Rh : Pt = 4 : 1.

Кулонометрические методы

Кулонометрический метод, основанный на измерении количества электричества, затрачиваемого на электровосстановление (или электроокисление) определяемого элемента («кулонометрия при контролируемом потенциале») или на электровосстановление (окисление) вещества, реагирующего с определяемым элементом («кулонометрическое титрование»), в последние годы начали применять и для определения платиновых металлов (табл. 76 и 77).

Применение кулонометрии в анализе благородных металлов сопряжено с теми же трудностями, что и применение полярографии. Однако и в этом случае трудности могут быть преодолены при использовании твердых электродов, а также благодаря выбору соединений нужной устойчивости. Среди соединений, используемых в кулонометрии в опубликованных до сих пор работах, преобладают комплексные хлориды.

Из двух вариантов кулонометрического метода кулонометрическое титрование используется чаще, поскольку не требует специальных приборов — кулонометров. При кулонометрическом титровании количество электричества, необходимое для получения в растворе веществ, вступающих в реакцию с искомым элементом, определяют с помощью кривых изменения во времени потенциала системы (потенциометрическое определение к. т. т.) или диффузионного тока (амперометрическое определение к. т. т.), или оптической плотности (фотометрическое определение к. т. т.). Наибольшей чувствительности достигают при определении к. т. т. по току, проходящему между двумя поляризованными электродами («биамперометрический метод») [280].

В качестве электрогенерируемых реагентов почти всегда выбирают те же восстановители, которые используются в объемных методах — соли меди (I), титана (III), олова(II) и т. п.

Определение платиновых металлов методом кулонометрического титрования

Элемент	Реакция	Исходное соединение	Генерируемый реагент	Состав электролита	Способ определения к. т. т.	Определяемое количество	Влияние примесей	Литература
Ru	$Ru(IV) \rightarrow Ru(3,5) \rightarrow Ru(III)$	$Ru_2OCl_{10}^{4-}$	Tl(III)	$TiCl_4$ в 2N HCl	Потенциометрический	Несколько микрограммов	Мешают Fe(III), Cu(II), Ir(IV), Pt(IV); не мешают Os(1:5), Rh, Pd	[560]
	$Ru(IV) \rightarrow Ru(III)$	$Ru_2OCl_{10}^{4-}$	Tl(III)	0,2M $TiCl_4$ в 4—6M HCl (50°C)	Амперометрический, биаперометрический	То же	То же	[561]
	$Ru(IV) \rightarrow Ru(III)$	$RuCl_6^{2-}$	Tl(III)	То же (20°C)	Амперометрический, биаперометрический, Спектрофотометрический	0,025—3 мкг Чувствительность 0,04 мкг/мл	Мешают все Pt-металлы	[561]
Ir	$Ir(IV) \rightarrow Ir(III)$	$IrCl_6^{2-}$	Cu(I)	$2 \cdot 10^{-2}$ M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 1M HCl	Амперометрический	0,015—3 мг	Не мешают 10-кратные количества Pd, Rh, Os(IV); мешают Pt, Ru, Fe(III)	[558]
	$Ir(IV) \rightarrow Ir(III)$	$IrCl_6^{2-}$	Cu(I)	То же	Биаперометрический	0,015—1,5 мг	То же	[558]
	$Ir(IV) \rightarrow Ir(III)$	$IrCl_6^{2-}$	Cu(I)	$>0,1$ M $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 6M HCl	Потенциометрический	0,08—4,5 мг	"	[558]
	$Ir(IV) \rightarrow Ir(II)$	$IrCl_6^{2-}$	Tl(III)	0,2M $TiCl_4$, 4—6M HCl	Биаперометрический	5—1500 мкг	Не мешают Rh, Pd, Os(IV), Os(VI)	[561]
	$Ir(IV) \rightarrow Ir(III)$	$IrCl_6^{2-}$	$Fe(CN)_6^{4-}$	0,005 M $K_3Fe(CN)_6$ в 0,01N H_2SO_4	Потенциометрический Фотометрический	0,08—1,7 мг	Мешает Fe(IV) Не мешают Rh(< 1:6)	[569]
Pd	$Pd(II) \rightarrow Pd(0)$	$PdCl_4^{2-}$	Моноэтиленгликоль	Моноэтиленгликолят ртути в буферной смеси с pH 4,6—7,5	Потенциометрический	$>0,2$ мг	Мешают Pt, Au, Cu, Fe, Ag; не мешают Rh	[1477]
Pt	$Pt(II) \rightarrow Pt(0)$	$PtCl_4^{2-}$	"	То же	То же	$>0,2$ мг	Мешают Pd, Au, Cu, Fe, Ag	[1477]
	$Pt(IV) \rightarrow Pt(II)$	$PtCl_6^{2-}$	Sn(II)	0,2M $SnCl_4$ в 0,3N HCl и 2—4M NaBr	Спектрофотометрический	2—13 мг 2—13 мг	Мешают Fe, Au, Cu Мешают очень мало Pd, Rh, Ir	[783] [783]

**Определение платиновых металлов методом кулонометрии при контролируемом потенциале
(Рy — пиридин)**

Элемент	Реакция	Исходное соединение	Рабочий электрод	Электрод сравнения	Потенциал рабочего электрода, в	Среда	Определяемое количество	Влияние примесей	Литература
Ru	Ru(IV) → Ru(III)	RuCl_6^{2-}	Pt	Pt	+0,5	6M HCl	0,2—2 мг	He мешают Rh, Pd, Os, (IV), Fe, Cu; мешают Ir, Au	[562]
	Ru(IV) → Ru(III)	$\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$	Pt	Нас. к. э.	+0,05	5M HCl	2—4 мг	He мешает U	[1893a]
	Ru(x) → Ru(III); 4 > x > 3	Сульфат Ru(x)	Pt	Pt	-0,1	1N H ₂ SO ₄	0,5—18 мг		[3]
	Ru(III) → Ru(IV)		Pt	Pt	+0,8	1N H ₂ SO ₄	0,5—18 мг		
Rh	Rh(III) → Rh(0)	$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	Hg	Нас. к. э.	-0,55	71 %-ная HClO ₄	1,5—15 мг	Мешают Pt, Pd, Ir, Ru	[1851]
	Rh(III) → Rh(0)	$\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_n\text{Cl}_{6-n}^{3-n}$	Hg	То же	-0,20	0,2—04 MCl ⁻ (HCl + NaCl)	1,5—15 мг	То же	[1851]
	Rh(III) → Rh(0)	RhCl_6^{3-}	Hg	" "	-0,37	6M HCl	1,5—15 мг	" "	[1851]
Ir	Ir(IV) → Ir(III)	IrCl_6^{2-}	Hg	Нас. к. э.	0	0,2M HCl	3—17 мг	He мешают Pd, Pt, Rh	[1550]
	Ir(IV) → Ir(III)	IrCl_6^{2-}	Pt	То же	+0,4—0,45	То же	3—17 мг	То же	[1203, 1550]
	Ir(IV) → Ir(III)	IrCl_6^{2-}	Pt	" "	0,0	2M HClO ₄ + + 1M HCl	5—30 мг	He мешает Rh	[1959]

Таблица 77 (окончание)

Элемент	Реакция	Исходное соединение	Рабочий электрод	Электрод сравнения	Потенциал рабочего электрода, в	Среда	Определяемое количество	Влияние примесей	Литература
Pd	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	PdCl_4^{2-}	Hg	Нас. к. э.	+0,20	1 M HCl	~1 мг	Мешает Au	[1813]
	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	PdCl_4^{2-}	Hg	То же	+0,35	$0,2\text{MNa}_2\text{HPO}_4 + 0,7\text{M H}_3\text{PO}_4$	~1 мг	Мешают Au, Pt	[1813]
	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	PdCl_4^{2-}	Hg	" "	0	$0,1\text{MNa}_2\text{HPO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{PO}_4$	1—6 мг	Мешают Au и Pt	[1813]
Pd	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	$\text{Pd}(\text{NH}_2)_4^{2+}$	Hg	Нас. к. э.	-0,64	$0,1\text{M NH}_4\text{Cl} + 1\text{M NH}_4\text{OH}$	~1 мг	Мешают Au и Pt	[1813]
	$\text{Pd(II)} \rightarrow \text{Pd(0)}$	PdPy_4^{2+}	Hg	То же	-0,3	Py + HCl	0,1—5 ммоль	Не мешают Pt, Ir, Au	[1556]
Pt	$\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(0)}$	PtCl_6^{2-}	Au/Pt	Нас. к. э.	-0,19	$0,1\text{M NH}_4\text{Cl} + 1\text{M NH}_4\text{OH}$	Миллиграммовые количества	Мешает Au	[1813]
	$\text{Pt(IV)} \rightarrow \text{Pt(0)}$	PtCl_6^{2-}	Hg	То же	0	$0,1\text{MNa}_2\text{HPO}_4 + 0,5\text{M H}_3\text{PO}_4$	То же	Мешают Pd, Au	[1813]

Кулонометрическое определение рутения при контролируемом потенциале может быть проведено в растворах хлоридов или сульфатов рутения(IV). Для солянокислых растворов предложено два метода. Первый из них основан на реакции восстановления $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ до $[\text{RuH}_2\text{OCl}_4]^{2-}$ на платиновом электроде [562]. Рекомендуется для определения малых количеств рутения. Чувствительность метода 2 мкг/мл . Метод более селективен, чем кулонометрическое титрование комплексных хлоридов рутения^{*} (см. ниже), поскольку при выбранном потенциале остальные платиновые металлы, кроме иридия, не восстанавливаются. Все находящиеся в растворе соединения рутения превращают до электролиза в $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ точно так же, как в полярографическом методе определения (см. стр. 361).

100 мл раствора RuCl_6^{2-} в 6 М НСl помещают в в электролитическую ячейку. Катодом служит платиновая сетка площадью $9,5 \text{ см}^2$, анодом — платиновая пластинка площадью 1 см^2 . Раствор перемешивают со скоростью 540 об/мин . Электролиз проводят в токе азота. Потенциал рабочего электрода равен $0,5 \text{ в}$ (нас. к.э.). В процессе электролиза измеряют ток во времени и строят график $i = f(t)$, который используют при расчетном методе определения количества электричества (Q). Более удобно определять Q с помощью кулонометра, включенного в цепь последовательно с электролитической ячейкой.

Во втором методе [1893a] в качестве исходного соединения используют двудерный комплекс рутения(IV) — $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ (у авторов [1893a] $[\text{Ru}_2\text{O}]^{6+}$). Необратимое восстановление $\text{Ru(IV)} \rightarrow \text{Ru(III)}$ на платиновом электроде происходит при $E = 0,36 \text{ в}$, однако электролиз проводят для ускорения процесса при $0,05 \text{ в}$. При этом потенциале определению рутения должны препятствовать другие платиновые металлы. Не мешает определению уран. Использование этого метода удобно в тех случаях, когда анализируемый образец — сплав $\text{U} - \text{Ru}$, $\text{U} - \text{Ru} - \text{C}$ или металлический рутений — переводят в раствор путем сплавления с Na_2O_2 и NaOH с последующим растворением сплава в НСl, так как в таких растворах весь рутений находится в форме $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$.

Кулонометрическое определение при контролируемом потенциале в сернокислом растворе основано на восстановлении сульфатов [в которых формальная степень окисления рутения колеблется от (III) до (IV) и выше] до сульфатов рутения(III), а затем — на окислении рутения(III) до рутения(IV) при соответствующем потенциале [3].

Сериокислый раствор (1 N по H_2SO_4) помещают в электролитическую ячейку, в которой электродами служат платиновые сетки с видимой поверхностью 36 и 56 см^2 , а электродные пространства разделены при помощи фильтров Шотта или стеклянных шлифов. Проводят электролиз при $E = -0,1 \text{ в}$ до тех пор, пока величина тока не уменьшится до уровня остаточного тока. Продолжают электролиз еще $10-15 \text{ мин.}$, затем уравнивают потенциал рабочего электрода $E = +0,8 \text{ в}$ и проводят окисление полученного Ru(III) до Ru(IV) .

Из зависимости $\lg i = f(t)$ вычисляют количество электричества, затраченное на восстановление и окисление рутения, и определяют количество рутения в пробе.

Кулонометрическое титрование рутения (IV) проводят с помощью электрогенерированного *титана(III)*. В качестве исходных соединений применяют $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ или $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ [560, 561]. В первом случае к. т. т. определяют либо потенциометрически [560] — по одному из скачков потенциала, отвечающему восстановлению Ru(IV) до Ru(3,5) или Ru(IV) до Ru(III) , либо амперометрически [561] — по току окисления Ru(III) при 0,55 в.

Однако установление потенциала или тока в растворе $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$ происходит медленно. Быстрее этот процесс происходит в растворах, содержащих $[\text{RuCl}_6]^{2-}$. В этом случае к. т. т. определяют либо амперометрически — по току восстановления Ru(IV) при 0,5 в, либо с двумя поляризованными электродами (при наложении $\Delta E \leq 50$ мв), либо фотометрически — по измерению оптической плотности раствора при $\lambda = 440$ нм.

При электрохимических способах индикации к. т. т. метод более избирателен, чем при фотометрическом способе. Однако последний способ обладает наилучшей воспроизводимостью и рекомендуется для определения от 0,4 до 20 мкг/мл. Метод был проверен при анализе медных и никелевых шламов и сплавов рутения с ниобием и танталом. Рутений предварительно отгоняли, поглощали соляной кислотой и переводили в RuCl_6^{2-} [561].

Осмий

В связи с характерным для осмия разнообразием степеней окисления и легкостью взаимных переходов кулонометрия могла бы успешно использоваться для определения этого элемента. Кулонометрические исследования уже проводились для установления степеней окисления в растворах осмия(VIII), (VI), (III) [514], однако методик количественного определения осмия пока не предложено.

Родий

С помощью кулонометрии при контролируемом потенциале родий определяют в растворах аквакомплексов, образующихся в хлорной кислоте, а также в солянокислых растворах комплексных аквахлоридов и хлоридов [1851]. Наиболее удобно работать в растворах 0,2—0,4 М HCl , содержащих $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$, поскольку остаточный ток в них меньше, чем в растворах концентрированных HCl и HClO_4 . Метод рекомендуется для определения 1,5—15 мкг. Мешают все платиновые металлы.

При электролизе применяют Н-образную ячейку объемом 100 мл с крапом в нижней части. Рабочим электродом (катодом) служит слой ртути площадью 16 см². В ячейку наливают 80 мл электролита (0,2—0,4 N HCl), деаэрируют его в течение 15 мин, а затем проводят предэлектролиз. После этого сливают ртуть через нижний кран, вводят анализируемый раствор родия и деаэрируют его еще 10 мин. Снова наливают ртуть и проводят электролиз при $E = -0,20$ в до тех пор, пока значение тока не станет минимальным. В величину тока вносят поправку, учитывающую остаточный ток [1851].

Иридий

Методом кулонометрии при контролируемом потенциале миллиграммовые количества иридия определяют в растворах H_2IrCl_6 ; Рабочими электродами могут быть платиновый или ртутный. Более избирателен метод, в котором применяют платиновый электрод и восстановление Ir(IV) до Ir(III) ведут при 0,4—0,45 в [1203, 1550]. Выбранный потенциал позволяет предположить, что Pd, Pt, Rh не будут мешать определению. Однако выяснилось [1203], что палладий, свежесажженный на поверхности электрода, занижает результаты определения. Поэтому, если в анализируемых растворах содержится палладий, рекомендуется электролитически очищать электрод перед каждым электролизом, подавая на него напряжение, равное +1,0 в, и проводить электролиз при потенциале не менее +0,45 ÷ —0,40 в.

Раствор перед электролизом обрабатывают хлором для окисления иридия (III), избыток хлора удаляют кипячением. Электролиз проводят в течение 60 мин. Количество электричества определяют при помощи кулонометра [1550]. При использовании ртутного катода применяют ячейку, аналогичную описанной в методике определения родия (см. выше).

При электролизе растворов иридия, предварительно отдымленных с HClO_4 , получают завышенные результаты, которые либо объясняют присутствием в растворе соединений иридия с более высокой степенью окисления, чем четыре [1551], либо считают следствием вторичной реакции иридия(III) с хлорной кислотой, приводящей к регенерации иридия(IV) [1648]. Можно также допустить, что причиной завышения результатов является каталитическое разложение хлорной кислоты в присутствии аквокомплексов иридия [185]. Для получения растворов, содержащих после обработки хлорной кислотой только иридий(IV), даны специальные рекомендации [1959].

Кулонометрическое титрование иридия (IV) может быть осуществлено с помощью электрогенерированных солей Cu(I) [558], Ti(III) [561], Fe(CN)_6^{4-} [559] (см. табл. 76). Последний реагент наиболее избирателен. При использовании *сульфата меди (I)* не мешают 10-кратные количества палладия(III), родия(III), осмия(IV). Платина может быть определена вместе с иридием (при 70° С). В качестве генераторного электрода рекомендуют [558] платиновую пластинку или графитовый цилиндр, в качестве анода — платиновую пластинку. Конечную точку титрования лучше всего определять амперометрически с одним или двумя поляризованными электродами. В последнем случае на электроды накладывают $\Delta E \geq 10$ мв. V-образная форма кривой $i = f(t)$ позволяет повысить чувствительность определения до 0,2 мкг/мл. При потенциометрическом методе индикации к. т. т. возникает небольшая, но систематическая ошибка. Недостаток метода — необходимость тщательной очистки CuSO_4 . При использовании *хлорида титана (IV)* не требуется его специальной очистки, и реакция может протекать в более широком интервале кислотности, чем при использовании CuSO_4 . Индикацию к. т. т. проводят либо потенциометрически (с платиновым электродом и нас. к. э.) по току

восстановления Ir(IV) при 0,5 в, либо с двумя поляризованными электродами (при наложении на них $\Delta E \leq 20$ мв) по кривой $i = f(t)$. Последним способом определяют микрограммовые количества иридия (начиная от 0,2 мкг/мл). Метод кулонометрического титрования иридия(IV) с помощью титана(III) проверялся на медных и никелевых шламах [561].

Палладий и платина

Предложен метод кулонометрического определения при контролируемом потенциале палладия, платины и золота в палладиевых сплавах, содержащих 1—6 мг металлов [1813]. Проводя электролиз раствора смеси Pd, Pt и Au при потенциале $-0,19$ в (электрод Au/Pt) в среде 0,1 M $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{OH}$, определяют сумму золота и платины; в другой аликвотной части на том же электроде при потенциале $+0,55$ в в растворе 0,1 M $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 0,5$ M H_3PO_4 определяют золото, а в третьей аликвотной части того же раствора, но применяя ртутный электрод ($E = 0$ в), находят суммарное содержание всех трех элементов. Исходя из найденных значений $\Sigma\text{Au} + \text{Pt}$, $\Sigma\text{Au} + \text{Pt} + \text{Pd}$ и количества золота, находят содержание каждого из компонентов смеси.

Для кулонометрического определения от 0,1 до 5 ммоль палладия (при $E = -0,3$ в) используют его комплекс с пиридином [1556].

0,43—2,3 мг платины в сплавах Pt—Cu определяют в расплавах LiCl—KCl по количеству электричества, затраченному при электролизе. Медь, выделившуюся на электроде, определяют весовым методом. Ошибка при определении платины $< 1\%$ [933].

При кулонометрическом титровании палладия и платины применяют электрогенерированный органический реагент — моноэтиленгликоль, осаждающий платину(II) и палладий(II) [1477]. Генерации подвергают ртутную соль $\text{Hg}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$. Конечную точку определяют потенциометрически по методу осаждения. В случае палладия реакция с моноэтиленгликолем происходит быстро. Платина же реагирует с ним медленно, поэтому рекомендуется добавление небольшого избытка реагента, а затем — проведение обратного титрования. Титрование платины(IV) дает значительную ошибку, видимо, из-за нестехиометрического состава соединения Pt(IV) с реагентом. Так же определяют от 0,2 до 2 мг золота и серебро.

Хорошие результаты получены при кулонометрическом титровании миллиграммовых количеств платины(IV) электрогенерированным оловом(II) в кислом растворе NaBr [783]. При потенциометрическом определении к. т. т. средняя ошибка не превышает $\pm 0,5\%$.

Конечная точка титрования может быть определена и спектрофотометрическим методом при длине волны, характеризующей $[\text{PtBr}_6]^{2-}$ ($\lambda = 400$ нм). Скорость восстановления палладия(II) и родия(III) оловом(II) мала, поэтому эти металлы почти не мешают определению. Иридий(IV) восстанавливается бромид-ионом до иридия(III) и тоже мало мешает. Образовавшийся при реакции между Pt(IV) и Br^- бром удаляют кипячением перед добавлением к раствору

SnCl_4 . Неполное восстановление иридия(IV) приводит к завышению результатов на 1—2%. Мешают определению платины Cu , Fe и Au , Pb , Hg и Ag , видимо, не должны оказывать влияния.

Титрование проводят в ячейке объемом 120—150 *мл* с золотым генераторным электродом. 99,5—99,9%-ная эффективность тока достигается при плотности тока, равной 10—84 *ма/см²*. Кислород из системы удаляют продуванием азота. Электролит содержит 2—4 *М* NaBr , 0,2 *М* SnCl_4 и 0,3 *М* HCl . При спектрофотометрическом определении к.т.т. используют кварцевую кювету с $l = 10$ *см*.

Авторы [783] рекомендуют генерировать небольшой избыток олова (II) (5—10%), а затем через 4—5 мин. проводить обратное титрование электрогенерированным бромом. Для генерации брома используют анод из платины площадью 1 *см²*. Раствор, образующийся в результате реакции с бромом, имеет более яркую окраску, чем исходный раствор $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, поскольку при реакции $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ с бромом в растворе образуется $[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]^{2-}$.

В работе [1714а] 1—200 *мкг* платины определяют **амперостатическим кулонометрическим методом**, измеряя изменения потенциала во времени при постоянном токе. Электролизу подвергают раствор $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ в 0,5 *М* NaClO_4 . Рабочим электродом служит Pt -пластинка. В этих условиях $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ восстанавливается сразу до металла, минуя стадию образования $[\text{PtCl}_4]^-$. Процесс протекает при значительно более отрицательном значении потенциала, чем в электролитах, содержащих Cl^- -ионы. Метод был применен для анализа стекол. При использовании электролизера объемом 1 *мл* можно определить до 0,2 *мкг* Pt .

Другие электрохимические методы

Предложенный Бейерманом [851] амперометрический метод определения 10^{-9} — 10^{-6} *М* платиновых металлов и золота заключается в измерении тока, который возникает в присутствии этих металлов при наложении соответствующего напряжения в ячейке с двумя электродами ($\text{Pt} - \text{Pt}$; $\text{Ag} - \text{AgCl}$; Au , $\text{Ag} - \text{AgCl}$). При определении платины, палладия, осмия, рутения и золота электролитом служит фтористоводородная кислота. При определении золота, родия, иридия и палладия электролитом может быть NH_4Cl . В качестве электролита при определении платины и иридия применим NH_4OH , а при определении иридия — трибутилфосфат, насыщенный LiCl . Платиновые металлы мешают друг другу, и поэтому их предварительно разделяют экстракцией. Метод был применен для определения золота, палладия и платины в серебряных корольках: Pd и Au определяли после их экстракции, Pt — в водной фазе после экстракции остальных металлов.

Косвенный метод [841] основан на уменьшении возникающего на висящем ртутном электроде тока окисления сульфид-иона в присутствии серебра, золота и платины. Это уменьшение тока пропорционально концентрации благородных металлов в интервале 10^{-8} — 10^{-6} *М* и объясняется образованием сульфидов или тиокомплексов металлов. На результатах, полученных этим методом, сказывается гидролиз, которому подвержены определяемые металлы в столь разбавленных растворах.

РАДИОАКТИВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Радиоактивационный метод анализа — один из самых чувствительных аналитических методов определения платиновых металлов в породах и связанных с ними минералах, в рудах, метеоритах, некоторых продуктах металлургического производства и продуктах деления тяжелых ядер. Наиболее широкое применение этот метод получил при определении микро- и субмикроримесей в чистых металлах, к которым весьма высокие требования предъявляет полупроводниковая техника. Это вызывает необходимость в разработке методов анализа, обладающих чувствительностью 10^{-6} — $10^{-8}\%$, в отдельных случаях даже до $10^{-9}\%$. Чувствительность нейтронно-активационного анализа отвечает этим требованиям и во многих случаях превосходит чувствительность химико-спектрального, полярографического, спектрофотометрического, люминесцентного и масс-спектрометрического методов, чувствительность которых не превышает $10^{-7}\%$ [699, 1274].

Расчетная чувствительность (в g) нейтронно-активационного метода, зависящая от интенсивности потока бомбардирующих частиц и сечения активации определяемого элемента и в меньшей степени от времени облучения и периода полураспада изотопа [13], составляет для радионуклидов платиновых металлов с периодом полураспада не менее 30 мин. (при облучении образца весом в 1 g потоком медленных нейтронов 10^{13} $n/cm^2 \cdot сек$ в течение 1 часа): для Ir — 10^{-8} — 10^{-10} ; Pd — 10^{-7} — 10^{-8} ; Os — 10^{-7} — 10^{-8} ; Ru — 10^{-6} — 10^{-7} ; Pt — 10^{-6} — 10^{-7} .

В работе [376] указывается на возможность достижения приведенного ниже предела чувствительности определения этих элементов (в g) после облучения образца потоком нейтронов 10^{12} $n/cm^2 \cdot сек$ в течение 1 часа. (Измерения проводятся сразу после конца облучения на кристалле NaI(Tl) при γ -спектрометрических измерениях или по интенсивности β -счета после радиохимического выделения): ^{105}Ru (4,5 дня) — 10^{-8} (γ -спектрометрически), ^{103}Ru (40 дней) — 10^{-6} (γ -спектрометрически), ^{193}Os (31 час) — $5 \cdot 10^{-8}$ (β -счет), ^{104}Rh (4,4 мин.) — 10^{-9} (β -счет) и 10^{-10} (γ -спектрометрически); ^{194}Ir (19 час.) — 10^{-10} (β -счет) и 10^{-9} (γ -спектрометрически), ^{199}Pt (31 мин.) — $5 \cdot 10^{-8}$ (β -счет) и 10^{-7} (γ -спектрометрически); ^{109}Pd (13,6 час.) — $5 \cdot 10^{-10}$ (β -счет). Такая чувствительность редко реализуется на практике.

В табл. 78 приведены ядерные характеристики основных радионуклидов платиновых металлов.

Наряду с высокой чувствительностью и другими общеизвестными достоинствами [14] нейтронно-активационный анализ платиновых металлов обладает и недостатками, присущими этому методу [423].

Помимо основной реакции (n, γ), возможно протекание конкурирующих реакций, цепочек распада, ведущих к получению дочерних изотопов, идентичных определяемому элементу. Например, при определении платины помехи может создавать ^{190}Au , при определе-

Ядерные характеристики платиновых металлов

Стабильный изотоп	Сечение активации, <i>барн</i>	Радионуклид	Период полураспада	Энергия гамма-излучения, <i>Мэв</i>
^{102}Ru	$1,44 \pm 0,16$	^{103}Ru	41 день	0,495
^{104}Ru	$0,7 \pm 0,2$	^{105}Ru	4,5 часа	0,13; 0,726
^{190}Os	8 ± 3	^{191}Os	14,6 дня	—
^{192}Os	1,6	^{193}Os	31 час	0,07; 0,139
^{103}Rh	12 ± 2	^{104}Rh	4,4 мин.	—
^{193}Ir	130 ± 30	^{194}Ir	19 час.	0,29; 0,33; 0,64 0,94; 1,15
^{191}Ir	700 ± 200	^{192}Ir	74 дня	0,295
^{108}Pd	10 ± 2	^{109}Pd	13,6 часа	0,086
^{110}Pd	$0,3 \pm 0,1$	^{111}Pd	22 мин.	—
^{196}Pt	$0,8 \pm 0,1$	^{197}Pt	18 час.	0,077
^{198}Pt	$3,9 \pm 0,8$	^{199}Pt	31 мин.	0,07—0,96

нии палладия — серебро, при определении рутения — палладий. Присутствие в анализируемом образце макропримесей может вызывать вторичные реакции, мешающие определению микроколичеств платиновых металлов [1655]. Однако большинство помех может быть исключено или учтено [1273], что дает возможность получить достаточно точные результаты анализа с величиной стандартного отклонения при 95%-ном доверительном уровне, равной 20% [965].

Общие вопросы и техника радиоактивационного анализа освещены в работах [13, 14, 251, 313, 376, 423, 451, 699]. Возможности радиоактивационного метода зависят от ядерно-физических характеристик аналитических радионуклидов определяемых и мешающих элементов. Ядерные характеристики изотопов благородных металлов позволяют находить все металлы этой группы, но при анализе сложных объектов, таких как метеориты, минералы, горные породы и продукты их переработки, необходимо сочетание физических методов идентификации с радиохимическими, позволяющими проводить глубокую очистку от мешающих элементов (коэффициент очистки оценивается величиной порядка 10^5 — 10^9), и последующее разделение на индивидуальные элементы (коэффициенты разделения равны 10^3 — 10^4) [152a]. Использование инструментальных методов, особенно при определении короткоживущих радионуклидов с периодом полураспада от нескольких секунд до 30—50 мин., значительно расширяет возможности радиоактивационного метода. Так, для определения родия применяют реакцию $^{103}\text{Rh}(n, \gamma)^{104}\text{Rh} + ^{104m}\text{Rh}$ ($T_{1/2} = 44$ сек.) или используют возбуждение тормозным γ -излучением метастабильного состояния ^{103}Rh ($T_{1/2} = 57$ мин.) по ядерной реакции $^{103}\text{Rh}(\gamma\gamma)^{103m}\text{Rh}$ [785, 1492].

В нейтронно-активационном анализе платиновых металлов нашли применение оба варианта этого метода — радиохимический и инструментальный (наиболее часто — γ -спектрометрический).

Для радиохимической очистки платиновых металлов используют разнообразные химические схемы анализа, основанные на избирательных методах осаждения, хроматографии и экстракции, изложенные в других главах настоящей монографии. В радиохимические схемы обычно включают общепринятые и известные химические операции: для растворения смеси изотопов используют соляную кислоту, смеси кислот, хлорирование, сплавление с Na_2O_2 , для отделения осмия и рутения — различные методы дистилляции и гидролитические методы (стр. 167). Золото обычно отделяют и очищают экстракцией этилацетатом и повторным осаждением в виде металла; платину выделяют в виде металла (стр. 205), в виде $(\text{NH}_4)_2 [\text{PtCl}_4]$ или экстрагируют в форме комплекса со SnCl_2 (стр. 374). Палладию очищают и выделяют при помощи диоксидов; для выделения и очистки иридия используют методы гидролиза, экстракции и восстановления до металлов.

Следует отметить метод экспрессного активационного определения платины и золота, основанный на экстракции этих металлов ртутью и образовании амальгамы. После отделения капельки ртути определяют активность ^{199}Pt по γ -пикам 0,197 и 0,318 Мэв при помощи 256-канального γ -спектрометра [1484].

В обзорных статьях [152а, 809] подробно рассмотрены радиоактивационные методы определения платиновых металлов, источники ошибок метода, его преимущества и отрицательные стороны применительно к анализу различных объектов, содержащих платиновые металлы.

Об использовании радиоактивационного метода для определения платиновых металлов в металлах высокой чистоты, для анализа различных природных объектов и других материалов см. главу VII.

КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Кинетические методы определения платиновых металлов характеризуются весьма высокой чувствительностью, сравнимой с чувствительностью радиоактивационных методов (10^{-5} — $10^{-6}\%$). Эти методы, использующие каталитические свойства платиновых металлов, основаны на зависимости между концентрацией реагирующих веществ и скоростью химической реакции, для которой определяемый металл является катализатором. Чувствительность методов в значительной мере зависит от подбора концентраций реагирующих веществ, основанного на исследовании кинетики и механизма каталитических реакций.

Теоретические основы кинетических методов, экспериментальные методы изучения кинетики реакций и определения на основании кинетических данных содержания определяемого элемента-катализатора, выбор оптимальных условий проведения реакции, различ-

ные варианты способов определения скорости реакции — все эти вопросы подробно рассмотрены в монографиях [702, 1431] и обзорах [299, 703—705, 812, 1430, 1645].

Большинство кинетических методов определения платиновых металлов основаны на гомогенно-каталитических окислительно-восстановительных реакциях. Среди них наибольшее число относится к реакциям окисления органических соединений. Обычно последние сопровождаются изменением окраски или ее исчезновением, что позволяет применять оптические методы для измерения скорости реакции. Определение скорости реакции при использовании спектрофотометрического метода может быть выполнено на самопишущем приборе [96]. В индикаторных реакциях этого типа достигается очень высокая чувствительность, так как можно измерять минимальное значение ΔD при высоких значениях коэффициента молярного светопоглощения ($\epsilon \geq 1 \cdot 10^4$), присущих растворам органических красителей.

Многие кинетические методы определения платиновых металлов основаны на окислении J^- различными окислителями или восстановлении JO_4^- с использованием для определения скорости иодкрасочной реакции.

Нашли применение для определения скорости реакции хемилуминесцентные методы [877], каталитическое титрование [610]. Используются реакции, в результате которых появляются каталитические полярографические токи [1340] (см. полярографические методы, гл. IV)

Известны кинетические методы определения всех элементов группы платины. Наибольшее число методов разработано для определения осмия, легко переходящего из одной степени окисления в другую. Изучен механизм некоторых реакций с участием осмия в качестве катализатора, например каталитическое действие OsO_4 в реакциях восстановления H_2O_2 .

Наряду с этим многие кинетические методы недостаточно изучены и могут быть использованы лишь для качественного открытия элементов группы платины [702] или в форме визуально-колориметрических методов [876].

В табл. 79 приведены характеристики некоторых кинетических методов определения платиновых металлов. Многие из них не являются избирательными и пока не получили применения в практике. Однако их использование в сочетании с методами хроматографии на бумаге перспективно для анализа объектов сложного состава. Например, кинетический метод определения иридия [587] был использован при анализе руд [158] после хроматографического разделения элементов. Метод определения осмия [8] после его отгонки в виде четырехоксида был испытан на некоторых промышленных материалах¹.

¹ Опубликованные за время подготовки настоящей монографии к печати работы по кинетическим методам [7, 7а, 431а, 587а, 611а, 1144а] свидетельствуют о быстром развитии этой области аналитической химии благородных металлов,

Кинетические методы определения платиновых металлов

Определяемый элемент	Индикаторная реакция	Метод определения скорости реакции	Мешают примеси	Чувствительность, мкг/мл	Литература
Ru (III)	Бензидин + H ₂ O ₂	Спектрофотометрический—по изменению светопоглощения раствора продуктов окисления бензидина. $\lambda=595$ н.м; рН 5; метод тангенсов	Pd(II), Os(VIII)	10 ⁻³ —10 ⁻²	[390, 704]
Ru (III)	<i>o</i> -Дианизидин + JO ₄ ⁻	Спектрофотометрический—по изменению <i>D</i> продуктов окисления <i>o</i> -дианизидина, $\lambda=530$ н.м; рН 2—2,5; метод тангенсов	Pd(II), Ir(IV)	10 ⁻⁵ —10 ⁻⁴	[299, 704]
Ru (III)	JO ₄ ⁻ + J ⁻	Спектрофотометрический—по иод-крахмальной реакции. $\lambda=530$ н.м; рН 4,5—5,0; метод тангенсов	Os(VIII), Pd (II), Ir (IV)	10 ⁻³	[704]
Ru (III), Ru (IV)	Fe (SCN) ₃ + SnCl ₂	Спектрофотометрический—по изменению <i>D</i> раствора роданида Fe(III) в 0,15 М HNO ₄ . Синий светофильтр; метод тангенсов	Cu (II), MoO ₄ ²⁻ , Pd < 1:100, F ⁻	10 ⁻²	[511]
Ru (III)	Комплекс Fe (II) с <i>o</i> -фенантролином + JO ₄ ⁻	Спектрофотометрический—по убыли <i>D</i> раствора окрашенного комплекса с <i>o</i> -фенантролином. $\lambda=505$ н.м; 0,1 М HClO ₄	Os (VIII), Fe (III), V (V), CN ⁻ , SCN ⁻	10 ⁻⁴	[1548]
Ru (VIII), Os (VIII)	Ce (IV) + HAsO ₂	Спектрофотометрический—по убыли <i>D</i> раствора. $\lambda=488$ н.м; 3 М H ₂ SO ₄ ; метод фиксированной концентрации Ce (IV).	J ⁻	Ru—10 ⁻³ Os—0,3—2	[542, 1684, 1703]
Os (IV), Ru (IV), Pd (II)	NO ₃ ⁻ + α -нафтиламин	Спектрофотометрический—по реакции NO ₂ ⁻ с α -нафтиламином и сульфаниловой кислотой	Восстановители	Os—3·10 ⁻⁴ Ru—10 ⁻³ Pd—10 ⁻³	[333]

Таблица 79 (продолжение)

Определяемый элемент	Индикаторная реакция	Метод определения скорости реакции	Мешают-примеси	Чувствительность, $мкг/мл$	Литература
Os(VIII)	$ClO_3^- + J^-$	Спектрофотометрический — по иод-крахмальной реакции. Методы тангенсов, дифференциальный и измерения индукционного периода	—	0,2—1,8	[419, 706]
Os(VIII)	$H_2O_2 + \text{люцегенин}$	Хемилюминесцентный — а) по времени определенной интенсивности свечения, б) по увеличению интенсивности свечения	Cu(II), Co(II) (маскирует ЭДТА)	а) $2 \cdot 10^{-3}$ б) $2 \cdot 10^{-5}$	[877] [44a]
Os(VIII)	Tl(II) + краситель «Виктория голубой В»	Спектрофотометрический — по убыли концентрации красителя. $\lambda = 620 \text{ н.м.}$; метод фиксированной концентрации	Восстановители	$6 \cdot 10^{-4}$ — $6 \cdot 10^{-2}$	[702]
Ir(III)	$Ce(IV) + H_2O$	Спектрофотометрический, $\lambda = 413 \text{ н.м.}$ в $0,5-3 \text{ M } H_2SO_4$, $70-90^\circ C$; метод фиксированного времени	Rh(III), Pt(IV), Pd(II) Ru(IV) при равных с Ir концентрациях	$10^{-2}-10^{-1}$	[183]
Ir(III), Ir(IV)	$Ce(IV) + Hg_2^{2+}$	Спектрофотометрический — по убыли Ce(IV). $\lambda = 413 \text{ н.м.}$; метод тангенсов	—	10^{-1}	[587]
Ir(IV)	$JO_4^- + J^-$	Спектрофотометрический — по иод-крахмальной реакции. $\lambda = 530 \text{ н.м.}$; метод тангенсов	Os(VIII), Pd(II), Ru(III)	10^{-3}	[704]
Pd(II) Os(IV), Ru(IV), Pt(IV) качественная реакция	$Ni(II) + H_3PO_2^-$	Спектрофотометрический — по изменению D коллоидного раствора металлического никеля. $\lambda = 536 \text{ н.м.}$; pH 5	Cu(II), Fe(III), Co(II), (0,03—0,1 $мкг$); Ru(IV), Pt(IV), Os(IV), Rh(III), Ir(IV) (0,02 $мкг$)	$4 \cdot 10^{-4}$	[537, 1086]

Таблица 79 (окончание)

Определяемый элемент	Индикаторная реакция	Метод определения скорости реакции	Мешают примеси	Чувствительность, $\mu\text{г}/\text{мл}$	Литература
Pd(II)	$\text{Ce(IV)} + \text{HAsO}_2^-$, катализируемая J^-	Каталитическое титрование КJ — определение по ингибиторному действию палладия. 0,3—1 М H_2SO_4	—	—	[610]
Pd(II)	$\text{SnCl}_4^{2-} + \text{HAsO}_2$	Спектрофотометрический — по изменению D коллоидного раствора мышьяка. $\lambda = 420 \text{ нм}$; метод фиксированного времени	Pt(IV), Au(III), Os(VIII), Te(IV) Se(IV), Hg(II), I^- , Br, ClO_4^-	0,1—1,0	[704]
Pd(II)	Разложение H_2O_2 в щелочной среде	Газовольметрический метод (интрометр Луни)	Cu(II), Mn(II), Fe(III)	50—400	[338, 1755]
Pd(II)	Люцигенн + гидразин (в присутствии O_2 воздуха)	Хемилюминисцентный метод. Измерение суммы хемилюминисценции фотографическим методом	Cu(II), Co(II), Ni(II) (их влияние устраняют ЭДТА)	$4 \cdot 10^{-2}$	[44 а]
Pd(II), Pt(IV)	Окисление СО фосфорномолибденовой кислотой	Спектрофотометрический — по изменению D раствор молибденовой соли. СО получают разложением HCOOH серной кислотой. $\lambda = 700 \text{ нм}$	—	Pd — 0,25 Pt — 0,1	[702, 1754]
Pt(коллоидная)	$\text{HCOOH} +$ фосфорномолибденовая кислота	Спектрофотометрический — по изменению концентрации фосфорномолибденовой соли. $\lambda = 700 \text{ нм}$; pH 2,6—2,7	Cl^- , Br^-	10^{-2}	[612, 702]

Глава V

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Несмотря на развитие селективных методов определения элементов — спектрофотометрических, полярографических, спектральных и некоторых других, часто не требующих предварительного отделения определяемого элемента — успешное решение многих аналитических задач в значительной степени зависит от совершенства применяемых методов разделения близких по свойствам элементов. Особенно это относится к определению микро- и субмикрочколичеств платиновых металлов в сложных смесях.

Обычно при разделении смесей, содержащих все платиновые металлы (Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Pt), вначале отделяют рутений и осмий отгонкой их летучих четырехокисей последовательно или совместно. Разделить эти два элемента затем можно и другими методами. Наибольшие затруднения вызывает разделение остальных четырех платиновых металлов. Поэтому главное внимание исследователей направлено на изучение методов разделения платины, палладия, родия и иридия.

Применяемые методы разделения этих элементов основаны на реакциях осаждения, экстракции растворителями, ионном обмене, распределительной хроматографии на колонке, хроматографии на бумаге, тонкослойной хроматографии и т. п.

В большинстве случаев в классических схемах анализа сложных систем применяют вначале групповое разделение. Например, отделяют совместно платину и палладий от родия и иридия, а затем отделяют эти элементы друг от друга, но возможно разделение и в других сочетаниях. Развитие экстракционных и хроматографических методов позволяет в настоящее время использовать самые разнообразные варианты разделения этих элементов.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА ДИСТИЛЛЯЦИИ

Отделение осмия и рутения от других платиновых металлов и друг от друга

Наиболее употребительные методы отделения осмия и рутения от других платиновых металлов основаны на их способности образовывать летучие четырехокиси. Известны и другие методы, основанные на различии в растворимости комплексов, в их устойчивости или различии каких-либо других свойств. Например, для отделения рутения от родия используют различную растворимость комплексных нитритов этих металлов в этиловом спирте [1140]. Эти два металла можно разделить также сплавлением их смеси с висмутом [1926]. Известен способ отделения рутения от иридия осаждением рутения в виде сульфида из раствора комплексных нитритов этих металлов [1140]. При сплавлении рутения и иридия с КОН и KNO_3 рутений переходит в растворимый рутенат калия, в то время как иридий остается в виде нерастворимого гидратированного окисла [1140]. Эти методы разделения используются гораздо реже, чем отгонка четырехокисей рутения и осмия.

Путем подбора соответствующих окислителей и поглотителей можно отогнать обе четырехокиси совместно, а потом разделить, или же сразу отделять от других металлов последовательно: сначала OsO_4 , а затем RuO_4 .

Для одновременной отгонки четырехокисей рутения и осмия используют следующие окислители: бромат натрия, бромноватую кислоту, хлорную кислоту, висмутат натрия, перманганат калия, бихромат натрия, соли церия(IV), двуокись свинца, персульфат аммония, хлор и т. д. Отгонку чаще всего производят из растворов сульфатов, так как комплексные хлориды осмия и особенно рутения окисляются до четырехокисей неполностью. Окисление хлором возможно только в щелочной среде, т. е. из растворов рутенатов и осматов.

Было показано, что четырехокиси осмия и рутения (микроколичества) полностью отгоняются при $105\text{--}110^\circ\text{C}$ и перегоняются без разложения с водяным паром [624]. При более высокой температуре начинают лететь некоторые другие элементы. Так, при 150°C летит железо, а при 220°C — иридий, рений, селен, теллур, хром [624]. Перегонка при сравнительно низкой температуре (до 110°C) уменьшает попадание в дистиллят летучих кислот и продуктов их разложения, облегчая тем самым последующее определение элементов в дистилляте.

Удобным окислителем является хлорная кислота, тем более что обработка ею позволяет растворять сплавы и некоторые другие материалы. При использовании этого окислителя можно производить отгонку из солянокислых растворов. Эффективно добавление к хлорной кислоте висмутата натрия [986, 1128].

Перманганат и бихромат позволяют отгонять рутений и осмий из растворов, содержащих ионы хлора. Однако при использовании таких окислителей соли висмута, хрома, марганца, остающиеся в перегонной колбе, затрудняют определение остальных платиновых металлов. Перманганат не следует применять в случае микроколичеств осмия и рутения, так как образующаяся в результате реакции двуокись марганца захватывает некоторое количество осмия [1128].

Бромат натрия применяют в качестве окислителя в серноокислых растворах. Бимиш [79] указывает на возможность потерь некоторого количества рутения при переводе его в сульфаты и рекомендует предварительно выпаривать растворы с соляной кислотой. Чтобы избежать накопления солей в оставшемся после отгонки растворе, вместо бромата натрия можно применять бромноватую кислоту.

Из щелочных растворов осмий и рутений отгоняют, добавляя гипохлорит натрия или пропуская хлор. В последнем случае, применяемом чаще, окислителем служит тоже гипохлорит, образующийся в растворе. При отделении микрограммовых количеств осмия и рутения отгонка их из щелочных растворов может быть неполной вследствие захвата их осадком гидроокисей.

Методы отделения осмия и рутения друг от друга основаны на различии в легкости окисления осмия(IV) и рутения(IV) до высшей степени окисления под действием некоторых окислителей (см. стр. 29), а также на различии в поведении при химическом взаимодействии отогнанных четырехокисей с поглотительными растворами. В отличие от рутения осмий отгоняется в виде OsO_4 из солянокислых растворов при действии азотной кислоты. Рутений при этом переходит в устойчивые к окислению нитрозосоединения. Из серноокислых растворов OsO_4 отгоняется с помощью азотной кислоты еще быстрее, однако в этом случае летит также некоторое количество рутения. В солянокислых растворах перекись водорода окисляет осмий до OsO_4 , в то время как рутений(VI) восстанавливается до более низких степеней окисления.

Для разделения осмия и рутения может быть использована также различная скорость поглощения их четырехокисей соляной кислотой: в то время как RuO_4 быстро поглощается ею, восстанавливаясь до рутения(IV) и (III), OsO_4 поглощается очень мало. Нагревание таких дистиллятов приводит к улетучиванию OsO_4 , которую затем поглощают раствором щелочи.

Выбор поглотителя четырехокисей рутения и осмия весьма важен как для избирательного поглощения этих элементов, так и для последующих методов их определения. При выборе поглотителей следует учитывать возможность взаимодействия с ним и окислителя или продуктов его разложения, обычно попадающих в дистиллят.

Растворы едкого натра, к которым иногда прибавляют этанол, поглощают как осмий, так и рутений. Этот поглотитель очень удобен, если отгоняют только рутений, поскольку образующиеся в нем рутенаты или перрутенаты можно фотометрировать (см. гл. IV).

Неудобство этого поглотителя — накопление в растворе солей в тех случаях, когда определению элементов предшествует нейтрализация раствора.

Концентрированная соляная кислота количественно поглощает весь рутений. В более разбавленных растворах соляной кислоты RuO_4 восстанавливается неполностью. В таких случаях добавляют восстановители — SO_2 , гидросиламин, этанол, тиомочевину. В присутствии восстановителей соляная кислота поглощает полностью также и осмий. Введение восстановителей в некоторых случаях создает затруднения при последующем определении элементов, например при определении рутения потенциометрическим или полярографическим методами.

Охлаждаемый льдом 3%-ный раствор перекиси водорода поглощает и осмий и рутений. При последующем нагревании такого дистиллята из него отгоняется осмий. Перекись водорода удобно использовать в сочетании с окислителем — хлорной кислотой. В качестве поглотителей для OsO_4 и RuO_4 применяют бромистоводородную кислоту. Замечено, что при последующем весовом определении осмия в случае этого поглотителя происходит загрязнение осадка кремневой кислотой [79].

Часто в качестве поглотителей применяют реагенты, образующие с осмием и рутением (или одним из них) окрашенные растворы. Примером может служить раствор тиомочевины в HCl , в котором определяют осмий [1899], а также раствор роданида натрия, в котором осмий и рутений определяют при совместном их присутствии [624].

Методы отгонки рутения и осмия очень подробно описаны в монографии Бимиша [79], в которой приведено много наблюдений автора. Прибор для отгонки осмия и рутения описан в [176].

Ниже приведены наиболее часто применяемые в аналитической практике при анализе сложных объектов методики совместного отделения рутения и осмия и их отделения друг от друга. Многие другие методики подробно рассмотрены также в монографии [4].

Отгонка осмия и рутения хлоратом и броматом с последующим отделением осмия из солянокислого раствора [656]. Сернокислый раствор платиновых металлов в перегонной колбе нагревают до кипения, постепенно добавляют 10 мл 20%-ного хлората натрия и продолжают перегонку до прекращения выделения окислов, т. е. пока не перестанет увеличиваться интенсивность окраски в приемниках. Затем в перегонную колбу вводят 10—12 мл 10%-ного раствора бромата натрия и продолжают перегонку до прекращения выделения брома и затем еще 40—45 мин. К концу отгонки в колбе выделяются гидроокиси иридия, родия, железа (если эти металлы присутствуют).

Первые три приемника служат для поглощения четырехоксида рутения и содержат первый — 100 мл HCl (1 : 1), второй — 50 мл HCl (1 : 2) и третий — 50 мл HCl (1 : 3). В четвертый и пятый приемники, служащие для поглощения четырехоксида осмия, наливают 200 и 100 мл 10%-ного раствора NaOH и 10%-ного спирта.

После окончания перегонки осмия и рутения, первый приемник нагревают горелкой. При этом четырехокись рутения переходит во второй приемник. Затем нагревают второй приемник. Четырехокись осмия и небольшие количества четырехоксида рутения переходят из него в третий приемник. Содержимое третьего приемника тоже подвергают перегонке. Четырехокись осмия поступает в четвертый приемник и поглощается в нем, окрашивая раствор щелочи в розовато-ли-

ловый цвет. Пятый приемник — запасной. После описанных операций перегонку продолжают еще 10 мин.

Во время перегонки через прибор просасывают медленный ток воздуха. Содержимое трех первых приемников объединяют для определения рутения, в растворах из четвертого и пятого приемников определяют осмий.

Отгонка осмия и рутения хлорной кислотой с последующим отделением осмия с помощью перекиси водорода, а рутения — бромата натрия [656]. Четырехокиси осмия и рутения одновременно отгоняют нагреванием с хлорной кислотой или другими окислителями в 3%-ный раствор перекиси водорода, охлаждаемый льдом (из горячего раствора четырехокись осмия улетучивается).

Раствор перекиси водорода, поглотивший четырехокись рутения и осмия, переносят в перегонную колбу. Трубки и приемники обмывают 5%-ным раствором H_2SO_4 , который также переносят в перегонную колбу. Добавляют 30%-ной перекиси водорода (из расчета 50 мл на 15 мг осмия и рутения) и 5 мл концентрированной H_2SO_4 . В первый приемник наливают 100 мл воды, во второй — 30 мл НВг. Все приемники охлаждают льдом. Раствор в перегонной колбе осторожно кипятят 30 мин. При этом отгоняющаяся четырехокись осмия поглощается НВг. Содержимое приемников после отгонки осмия объединяют и определяют в нем осмий.

После отгонки осмия в перегонную колбу приливают 10 мл концентрированной H_2SO_4 и избыток 10%-ного раствора бромата натрия и нагревают до кипения. Отгоняющуюся четырехокись рутения поглощают в приемниках, заполненных 3%-ной H_2O_2 (охлаждение льдом) или HCl (1 : 1). Содержимое приемников после отгонки четырехокиси рутения объединяют и определяют рутений тем или иным способом.

Отгонка осмия и рутения бихроматом или хлорной кислотой и их спектрофотометрическое определение из одного раствора [624]. Метод разработан для анализа бедных платиносодержащих руд с содержанием осмия и рутения 10^{-5} — $10^{-6}\%$.

Выщелачивают щелочной плав минимальным количеством воды и переносят в реакционную колбу перегонного аппарата. Нейтрализуют раствор в колбе 30 мл H_2SO_4 (1 : 1), нагревают до 105 — $110^\circ C$ на хлоркальциевой бане, добавляют 30 мл насыщенного раствора $K_2Cr_2O_7$ в H_2SO_4 (1 : 1) и отгоняют OsO_4 и RuO_4 в течение 40 мин. при медленном просасывании через систему воздуха (2—3 пузырька в минуту).

Для силикатных продуктов с содержанием $CaO \geq 3\%$ раствор щелочного плава нейтрализуют $HClO_4$ (1 : 1), затем добавляют 20—30 мл концентрированной $HClO_4$ в 1 г висмутата натрия. Отгонку производят тоже при 105 — $110^\circ C$. OsO_4 и RuO_4 поглощают 3 мл 45%-ного раствора $NaSCN$.

Приемник представляет собой градуированную колориметрическую пробирку емкостью 5 мл. Содержимое приемника нагревают 10 мин. в кипящей бане, охлаждают до комнатной температуры и определяют осмий и рутений спектрофотометрически (см. гл. IV).

Отгонка осмия азотной кислотой, рутения хлорной кислотой [818, 1826]. Этот метод применяется для последовательной отгонки осмия и рутения и их отдельного определения.

К раствору в перегонной колбе, содержащему рутений, осмий и НВг, добавляют 10 мл воды и 5 мл 16 М HNO_3 и нагревают до 110 — $115^\circ C$. При этом отгоняется четырехокись осмия. Ее поглощают 5%-ным раствором едкого кали. Перегонку ведут до прекращения выделения паров брома. Осмий определяют из щелоч-

ного раствора. (В материалах, содержащих селен, отгонку четырехокиси осмия из раствора бромистоводородной кислоты и азотной кислоты удобно проводить после отгонки селена.)

После отгонки осмия из раствора отгоняют рутений при помощи HClO_4 , которая в присутствии HCl и HBr при нагревании окисляет соединения рутения до четырехокиси. Перед окислением необходимо удалить из раствора HNO_3 для разрушения трудноокисляемых нитрозосоединений рутения.

В реакционную колбу перегонного аппарата наливают через воронку 75 мл 72%-ной HClO_4 . Осторожно нагревают, затем увеличивают температуру и продолжают перегонку до появления белых паров HClO_4 . Охлаждают, добавляют 8 мл 36%-ной HClO_4 и снова производят перегонку при нагревании. Перегонку производят в токе азота.

Поглощают четырехокись рутения в три приемника. Первый приемник заполняют 25 мл 3%-ной H_2O_2 и 1 мл 45%-ной HBr , второй и третий — 5 мл 3%-ной H_2O_2 . Для проверки полноты отгонки дополнительно вводят 8 мл 36%-ной HClO_4 и снова нагревают, обновив раствор в первом приемнике. Весь процесс продолжается 50—60 мин.

Содержимое приемников кипятят 10 мин. для удаления брома, после чего определяют рутений. Отгоняющуюся четырехокись рутения можно поглощать и 50%-ным раствором щелочи.

При соотношении $\text{Os} : \text{Ru} = 1 : 100$ и $100 : 1$ такое разделение дает удовлетворительные результаты.

Отгонка осмия азотной кислотой, рутения бромноватой кислотой [1137]. Для последовательной отгонки осмия, а затем рутения — применяют вначале азотную кислоту для отделения осмия, после чего окисляют рутений бромноватой кислотой и отгоняют RuO_4 .

Щелочной или солянокислый раствор, содержащий осмий и рутений, переносят в перегонную колбу. Через вводящую трубку добавляют HNO_3 (1 : 1) в таком количестве, чтобы кислотность раствора составляла 5 *N*. Отгонку проводят при медленном и равномерном просасывании через систему воздуха или лучше азота. Щелочные растворы осмия кипятят с HNO_3 по крайней мере в течение часа, растворы комплексных хлоридов приходится кипятить не менее 5 час.

OsO_4 поглощают в приемники с HCl (1 : 1), свеженасыщенной сернистым газом. В первый приемник наливают 150 мл раствора поглотителя, а во второй и третий — по 50 мл. Раствор из перегонной колбы переносят в стакан и выпаривают досуха. Добавляют несколько миллилитров концентрированной HCl и вновь выпаривают до сухих солей. Эту операцию повторяют 4 раза. Затем прибавляют 10 мл воды и 10 мл H_2SO_4 (1 : 1) и выпаривают на водяной бане, а затем нагревают до выделения паров SO_3 , охлаждают, прибавляют 3 мл воды и повторяют нагревание до появления паров. Продолжительное дымление, а также нагревание выше 120°C приводят к потерям.

Остаток растворяют в воде и переносят в перегонную колбу, избегая смачивания ее горловины. Объем раствора должен быть около 50 мл. Добавляют 50 мл 5%-ного раствора бромноватой кислоты и кипятят раствор в течение часа. Затем прибавляют еще 25 мл бромноватой кислоты и продолжают перегонку еще 1 час.

RuO_4 поглощают в раствор HCl (1 : 1), насыщенной сернистым газом, в три приемника, из которых в первый налито 150 мл, а во все остальные — по 50 мл поглотителя.

Последовательная отгонка осмия с перекисью водорода, рутения с броматом [176, стр. 295]. Спек материала с перекисью бария помещают в перегонную колбу, и, приливая из воронки соляную кислоту, отгоняют осмий. Затем оставшийся в перегонной колбе раствор переводят в сульфаты и отгоняют рутений броматом натрия.

Пиролитическое отделение рутения из растворов нитрозосоединений [1466]. Метод в отличие от других, ранее описанных, позволяет отгонять четырехокись рутения из растворов его нитрозосоединений. Пиролитическое сплавление с висмутатом натрия дает возможность отделить весь рутений от металлов, неспособных в этих условиях образовывать летучие соединения, т. е. от всех платиновых металлов, кроме осмия.

Анализируемый раствор, содержащий 0,05—0,4 мг рутения, помещают в лодочку, прибавляют 1 каплю концентрированной H_2SO_4 , каплю фенолфталеина и по каплям концентрированный раствор NH_4OH до щелочной реакции. Выпаривают раствор досуха. Добавляют в лодочку 8 мг висмутата натрия и тщательно смешивают его с сухим остатком. Лодочку помещают в трубку печи и нагревают до $1000^\circ C$ в течение 75 мин. Отгонку четырехокиси рутения проводят в токе влажного кислорода, который пропускают через аппарат со скоростью 1—2 пузырька в секунду.

Конец трубки соединяют с приемником, содержащим 20 мл 3 М HCl , насыщенной сернистым газом. Во время пиролиза через приемник пропускают сернистый газ. После окончания пиролиза нагревание и пропускание кислорода и сернистого газа прекращают.

Отгонка рутения с хлором из сухих смесей или растворов, содержащих мелкодисперсный рутений [1826]. Суспензию (10—12 г рутения) фильтруют через плотный бумажный фильтр. Фильтр с осадком помещают в перегонную колбу емкостью 250 мл, приливают раствор 20 г $NaOH$ в 150 мл воды. Пропускают через прибор равномерный ток азота и одновременно пропускают хлор. Газы пропускают со скоростью 2—3 пузырька в секунду. Примерно через 10 мин. повышают температуру. Регулируют скорость пропускания хлора при кипении раствора, чтобы не произошло перебрасывание раствора в приемники. Кипятят раствор 14 мин. За это время хлор разрушает бумагу и растворяет остаток рутения.

Четырехокись рутения поглощают в три приемника. Первый содержит смесь 3%-ного раствора H_2O_2 (25 мл) и 42%-ного раствора HBr (1 мл), а два следующих — по 5 мл 3%-ной H_2O_2 . Приемники охлаждают льдом.

По окончании отгонки рутения приемники отделяют от перегонной колбы, но не разведняют друг от друга, и добавляют 8 мл 45%-ной HBr в первый приемник, который должен содержать наибольшее количество рутения. Приемник закрывают стеклянной пробкой и кипятят содержимое сосуда. Таким образом обеспечивают восстановление RuO_4 и избегают потерь рутения при последующем нагревании.

Отделение микроколичеств иридия от рутения и осмия и других платиновых металлов

При изучении поведения субмикро- и микрограммовых количеств иридия в кипящем растворе хлорной кислоты при помощи радиоактивного изотопа было установлено, что при $197—200^\circ C$ наблюдается улетучивание иридия [1130, 1131]. С увеличением концентрации иридия уменьшается доля иридия, переходящего в летучее соединение. Количественная отгонка иридия в виде соединения неизвестного состава возможна для содержаний металла 0,25—30 мкг.

В работе [185] было показано, что окисление соединений иридия хлорной кислотой при $197—200^\circ C$ сопровождается каталитической реакцией разложения $HClO_4$ с участием иридия в качестве катализатора, и что с увеличением концентрации катализатора доля иридия, участвующая в каталитическом процессе, уменьшается за

счет образования неактивных полимерных форм иридия (IV). Вы- сказано предположение, что улетучивание микроколичеств иридия обусловлено образованием высшего окисла иридия IrO_3 , образую- щегося в процессе дегидратации системы из соединения иридия (VI), являющегося, вероятно, промежуточным продуктом катали- тической реакции. Улетучивание иридия из растворов хлорной кислоты должно быть принято во внимание, особенно при опреде- лении микроколичеств этого элемента. Это свойство иридия исполь- зуется и для отделения иридия от других платиновых металлов, не образующих летучих окислов.

В условиях количественной отгонки иридия осмий и рутений также образуют летучие окислы, однако, поскольку легкость окис- ления уменьшается в ряду $\text{Os} - \text{Ru} - \text{Ir}$, можно количественно разделить эти элементы, вначале отделив осмий, затем рутений.

Отгонка иридия таким способом использована при его определе- нии радиоактивационным методом [1130] в присутствии осмия и рутения. Отделение микроколичеств иридия от осмия и рутения про- изводилось после сплавления этих элементов с перекисью натрия.

Сплав растворяют в 10—20 мл воды и раствор переносят в перегонную колбу. Добавляют 10 мл 18 N H_2SO_4 , несколько капель 30%-ной H_2O_2 и 10 мл 20%-ного раствора бромата натрия. Через систему пропускают ток воздуха и кипятят рас- твор в перегонной колбе в течение 1 часа ($105 \pm 5^\circ \text{C}$). Через некоторое время снова добавляют по каплям 10 мл 20%-ного раствора бромата натрия. Дистиллят соби- рают в приемники, наполненные 9 N NaOH, и определяют в отгонах осмий и руте- ний. Приемники, охлаждаемые льдом, заполняют водой и продолжают отгонку после добавления в перегонную колбу 25 мл 70%-ной HClO_4 . После полной отгон- ки воды и разрушения бромата температуру повышают до $190-200^\circ \text{C}$. Ток возду- ха смешивают с током влажного хлора и перегонку продолжают в течение 2 час. В процессе перегонки добавляют небольшие количества HClO_4 и иногда каплю воды.

Дистиллят собирают в приемники, наполненные водой, и определяют γ -актив- ность полученного раствора.

МЕТОДЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ, ПЛАТИНЫ, РОДИЯ И ИРИДИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА РЕАКЦИЯХ ОСАЖДЕНИЯ

Химические методы разделения платиновых металлов, основан- ные на реакциях осаждения малорастворимых соединений, несмот- ря на развитие многих других способов разделения, до настоящего времени не потеряли своего значения. Многие классические мето- ды разделения и сейчас широко применяются.

Осаждение палладия α -диоксимами, например, уже более 50 лет применяется для избирательного отделения этого элемента от всех остальных платиновых металлов и многих сопутствующих им неблагородных металлов.

Для группового разделения платиновых металлов используют различные восстановители, позволяющие отделять платину и палла- дий от родия и иридия, или палладий, платину, родий от иридия.

Платину от палладия, родия, иридия с успехом отделяют до настоящего времени при помощи гидролитического метода.

Существует значительное число методов разделения родия и иридия с использованием реакций осаждения с применением неорганических и органических реагентов. Развиваются исследования, направленные на изучение реакций осаждения не только в растворах комплексных хлоридов, но и в растворах иных комплексных соединений платиновых металлов — сульфатов, нитритов и других.

Отделение платины и палладия от родия и иридия

Методы отделения платины и палладия от родия и иридия при помощи различных восстановителей основаны на последовательности восстановления платиновых металлов в растворе их комплексных хлоридов, отвечающей ряду: Pd, Pt, Rh, Ir.

В качестве восстановителей палладия и платины до металлического состояния могут быть использованы каломель [176], хлористая медь (I) [188], элементарный теллур [1904], ацетилен [473], водород [592] и многие другие. Если в растворе присутствует золото, оно осаждается вместе с палладием и платиной.

Отделение при помощи каломели [176]. При действии избытка Hg_2Cl_2 на солянокислый раствор, содержащий платину (IV, II) и палладий (II) в виде комплексных хлоридов, последние частично выделяются в виде металла, частично — в виде амальгамы. Комплексные хлориды родия (III) в слабосолянокислых растворах (до 2% HCl по объему) не взаимодействуют с каломелью, однако из растворов, содержащих 20% (по объему) соляной кислоты, можно добиться количественного выделения родия в виде металла.

В присутствии ионов брома (5—7,5 г KBr на 10 мг металла) в растворе, содержащем значительное количество соляной кислоты, также создаются благоприятные условия для выделения родия.

Иридий (IV) в слабосолянокислых растворах восстанавливается только до иридия (III). Однако при содержании соляной кислоты 20% (по объему) и ионов брома и иода (5—10 г KBr , 3—5 г KI на 10 мг иридия) иридий выделяется каломелью в виде металла количественно. Поэтому для отделения платины и палладия от родия и иридия необходимо соблюдать определенную кислотность раствора (1—2% HCl по объему). Реакция заканчивается примерно в течение 1 часа при 90—95° С.

Неблагородные металлы — медь (II), никель (II), железо (II, III) — не восстанавливаются каломелью до металлического состояния. Окислители, а также органические вещества должны отсутствовать. При наличии родия и иридия в растворе в количествах, равных или превосходящих содержание платины и палладия, требуется переосаждение выделенного осадка.

При использовании каломели возникают затруднения, связанные с необходимостью удаления из растворов солей ртути (II), мешающих особенно при определении родия и иридия физико-

химическими методами. Метод применялся при анализе промышленных продуктов (медно-никелевых шламов и т. п.).

Отделение при помощи хлористой меди(I) [188]. Хлористая медь (I) количественно восстанавливает палладий (II) и платину (IV, II) до металла в растворе их комплексных хлоридов. Полнота осаждения платины и палладия и отделение их от родия и иридия зависят от концентрации кислоты и ионов хлора. Количественное осаждение металлов при их концентрации > 1 мг/мл и преобладающем содержании родия в растворе (до соотношения $\text{Pt} : \text{Rh} = 1 : 2$) происходит в 0,1 N HCl при содержании хлористого натрия 0,8 г/100 мл.

Селен и теллур мешают разделению. В их присутствии наблюдается захват родия и иридия осадком восстановленных металлов. Избыток хлористой меди может быть легко отделен промыванием осадка раствором хлористого натрия. При преобладающем содержании родия и иридия требуется переосаждение осадка. Перед определением родия и иридия медь отделяют с помощью катионита.

Отделение восстановлением теллуром [1904]. Метод предложен для разделения микрограммовых количеств элементов.

Осаждение палладия и платины теллуром производят в слабоокислом растворе их комплексных хлоридов. Если в растворе содержится H_2SO_4 , выпаривают раствор до малого объема (1 мл) при умеренной температуре, после охлаждения разбавляют небольшим количеством воды и добавляют концентрированную HCl (5 мл). Смесь кипятят в течение 30 мин., добавляя HCl для сохранения объема постоянным.

После выпаривания раствора до появления паров SO_3 охлаждают, разбавляют до 10 мл водой, добавляют порошок теллура (~ 50 мг) и кипятят в течение 10 мин. Осадок после фильтрации помещают вместе с фильтром в кварцевый тигель, озонуют при умеренном нагревании во избежание образования TeO_2 и сжигают в токе водорода для удаления теллура.

Остаток растворяют в смеси HCl и HNO_3 и после переведения в хлориды обработкой HCl и NaCl определяют в растворе палладий и платину колориметрическими методами.

Метод рекомендован для анализа минералов, содержащих платиновые металлы, и некоторых других объектов. 3

Отделение иридия и платины от родия и палладия

Отделение методом электролиза [260]. В основу отделения иридия и платины (IV) от палладия и родия положено различие в поведении комплексных хлоридов этих металлов при электролизе, объясняющееся большей склонностью хлоридов палладия и родия по сравнению с хлоридом иридия и платины к аквакации и гидролизу [260].

При электролизе солянокислых растворов платиновых металлов, имеющих рН 2—3, в трехкамерном сосуде с двумя целлофановыми мембранами и электродами из платиновой сетки вследствие возникновения около катодной мембраны щелочной зоны за счет электролитического разложения воды палладий осаждается в виде нерастворимых продуктов гидролиза на катодной мембране.

Родий, находящийся в растворе в виде аквахлорида, частично также осаждается на мембране в виде гидроокиси, а частично проходит в катодную камеру в виде комплексного аниона, причем некоторое количество родия восстанавливается до металла на электроде. Иридий полностью переходит в анодную камеру в виде аниона. Платина переходит в анодную камеру примерно на 90%. Остальная платина, возможно, в форме менее подвижного аниона или же в виде нейтрального комплекса не перемещается из центральной камеры.

При содержании каждого из металлов менее 1 мг и соотношениях Pt : Pd от 1 : 2 до 2 : 1, а Ir : Pd от 1 : 1 до 1 : 5 удается вполне удовлетворительно отделить палладий от платины и иридия: платину находят и определяют в анодной и центральной камерах, иридий — в анодной камере, палладий в осадке, выделяющемся на катодной мембране со стороны центральной камеры.

Большие количества, особенно при преобладании палладия, разделяются хуже. 0,2—1,0 мг платины и иридия можно удовлетворительно отделить от родия, присутствующего в равных и даже преобладающих количествах. Однако количественно определить родий после такого отделения не удается, так как осадки его не полностью снимаются с мембраны и электрода. Платину определяют в анодной и центральной камерах, иридий — в анодной камере.

Отделение платины от палладия, родия и иридия

Отделение гидrolитическим методом [79, 170]. Наиболее распространенным методом отделения платины от палладия, а также от родия и иридия в растворах комплексных хлоридов является гидrolитический метод. Основан он на способности палладия (II), родия (III) и иридия (IV) в отличие от платины (IV) образовывать нерастворимые продукты гидrolиза в области значений pH 6—8 (см. гл. II).

Нейтрализующие реагенты, применяемые для осаждения гидратов окисей палладия, родия и иридия, можно разделить на две группы: 1) суспензии углекислых солей и гидратов окисей некоторых металлов: углекислый барий [176], окись цинка [467], окись ртути [176]; 2) нейтрализующие и одновременно окисляющие реагенты: бромид-броматная смесь [79, 176], смесь бромата и бикарбоната [1140]. Первая группа реагентов пригодна главным образом для отделения палладия и родия от платины. Для осаждения иридия этими реагентами требуется введение в раствор окислителя (хлора, брома). Вторая группа реагентов, получившая более широкое применение, обеспечивает количественное осаждение гидратов окиси родия (IV) и иридия (IV), обладающих меньшей растворимостью, чем гидраты окисей этих элементов в низших степенях окисления.

Увеличение концентрации ионов хлора, подавляющих гидrolиз, резко повышает pH количественного выделения гидрата окиси палладия.

Обычно осадок гидратов окисей захватывает небольшое количество платины, поэтому, как правило, для количественного отделения платины требуется переосаждение осадка. Число переосаждений зависит от соотношения и количеств платины, палладия, родия и иридия.

Метод гидролитического осаждения был применен для отделения палладия, родия и иридия от нескольких микрограммов платины [1674]. С помощью меченых атомов изучалась эффективность отделения платины от родия и иридия этим методом [1389]. Ниже приведено описание броматного метода осаждения гидратов окисей.

К солянокислому раствору комплексных хлоридов платиновых металлов добавляют 1 г NaCl и для удаления избытка кислоты выпаривают на водяной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 1 мл HCl (1 : 1), растворяют в 200—300 мл горячей воды, нагревают до кипения и к кипящему раствору добавляют 20 мл 10%-ного раствора бромата натрия, затем осторожно прибавляют 10%-ный раствор NaHCO_3 до тех пор, пока из темно-зеленого раствора не начнет выпадать осадок.

После этого добавляют еще 10 мл бромата натрия и продолжают кипячение до образования хлопьевидного осадка. Добавляют по каплям раствор NaHCO_3 до pH 7 (универсальная индикаторная бумажка), кипятят раствор 10 мин. и добавляют еще несколько капель NaHCO_3 до pH 8.

Две стадии осаждения вводятся для более полного выделения палладия. Для отстаивания осадка раствор выдерживают 30 мин. на водяной бане. Если в это время кислотность раствора увеличивается, ее опять доводят до значения pH 8 добавлением NaHCO_3 .

Фильтруют осадок через стеклянный фильтр Шотта или фарфоровый тигель с фильтрующим дном, промывают 1%-ным раствором NaCl (pH 7). Тигель с осадком помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, смачивают осадок 5 мл концентрированной HCl и, накрыв стакан стеклом, нагревают на водяной бане до растворения осадка. Растворение можно ускорить добавлением нескольких капель смеси HCl и HNO_3 . Промывают тигель горячей концентрированной HCl (5 мл), затем водой.

Полученный раствор выпаривают на водяной бане с HCl и NaCl и повторяют осаждение гидратов окисей, как описано выше.

В объединенном фильтрате после разрушения бромата определяют платину в зависимости от ее содержания одним из известных методов.

Отделение платины от родия и иридия

Отделение сульфидом аммония [458]. Для растворов, предварительно обработанных серной кислотой при температуре ее кипения, пригоден метод отделения платины от родия и иридия при помощи сульфида аммония. Как известно, в этих условиях образуется трисульфат родия и полимерные сульфаты иридия (см. гл. II), которые в отличие от сульфатов платины в определенных условиях не реагируют с сернистыми соединениями с образованием трудно-растворимых сульфидов.

Метод можно применять к растворам, содержащим сложные органические соединения, после разложения последних с помощью окислителей (HNO_3 , HClO_4) в серноокислой среде при высокой температуре.

Чувствительность реакции осаждения платины сульфидом аммония составляет десятые доли микрограмма на миллилитр, что позволяет использовать этот метод для разделения как миллиграммовых, так и микрограммовых количеств элементов.

Испытуемый раствор, содержащий 0,2—60 мг платины, осторожно нагревают в стакане емкостью 100—150 мл с 5—10 мл концентрированной H_2SO_4 до 300—320° С (или до температуры ее кипения). Затем раствор охлаждают, осторожно при перемешивании разбавляют водой до 50—100 мл и добавляют $(NH_4)_2S$ в некотором избытке. Для полного осаждения платины раствор выдерживают примерно 1 час на кипящей водяной бане или оставляют на 14—15 час. при комнатной температуре.

Осадок сульфида платины отфильтровывают через плотный фильтр, промывают водой, подкисленной H_2SO_4 , высушивают и прокаливают до металла. Если необходимо пересаживание, отфильтрованный сульфид платины (на бумажном или на стеклянном фильтрующем тигле № 4) растворяют в смеси HCl и HNO_3 . Раствор выпаривают до малого объема, добавляют H_2SO_4 и далее поступают так, как было описано.

Осадок сульфида платины прокаливают и взвешивают металлическую платину или при малом ее содержании растворяют и определяют одним из колориметрических методов. Родий и иридий определяют в фильтрате.

Для отделения палладия и платины от иридия, но не от родия, пригодны и некоторые другие методы, например восстановление такими сильными восстановителями, как соли титана (III), хрома (II), ванадия (II). Платину (IV) отделяют от иридия (III) также в виде гексагалогенидных солей аммония или высокомолекулярных органических оснований (см. «Гравиметрические методы определения платины»).

Отделение палладия от других платиновых металлов

Для отделения палладия от других платиновых металлов применяют различные оксимы, но наиболее часто — диметилдиоксим. Этот метод — наиболее распространенный способ отделения палладия от платины и других элементов. Многие из оксимов, так же как и диметилдиоксим, реагируют и с платиной. Чтобы избежать значительного соосаждения платины, рекомендуется проводить осаждение палладия диметилдиоксимом на холоду из разбавленных солянокислых растворов, добавляя в раствор перед осаждением несколько капель HNO_3 для окисления платины (II). Для полного отделения от примесей осадок диоксимата палладия пересаживают. Осаждению палладия диметилдиоксимом мешают золото и железо.

Для отделения палладия пригодны также методы осаждения его α -нитрозо- β -нафтолом, цианистой ртутью и некоторые другие (подробное описание методов осаждения палладия приведено в гл. IV).

О разделении микрограммовых количеств платины и палладия и отделении их от рутения, родия и иридия соосаждением см. [335].

Разделение родия и иридия

Для разделения этих двух элементов предложены многие методы, некоторые из них сложны, длительны и не-каждый дает удовлетворительные результаты. Все предложенные методы требуют предварительного отделения обоих металлов от других элементов платиновой группы.

Один из старых методов разделения родия и иридия основан на сплавлении смеси металлов с гидросульфатом калия или натрия. Родий при этом образует сульфаты, растворимые в воде, а иридий остается в виде металла [79, 176, 268, 304, 312, 498, 1926]. Метод длительный и не приводит к хорошему разделению элементов.

Для разделения родия и иридия применяют хлорирование смеси металлов в присутствии хлористого натрия с последующим отделением иридия в виде $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$ смесью ацетона и эфира [1926]. Этот метод не дает достаточно удовлетворительного разделения элементов. При сплавлении смеси металлов с висмутом [304] и последующем растворении получающегося сплава в разбавленных азотной кислоте и смеси соляной и азотной кислот родий переходит в раствор (и его определяют после отделения висмута), а иридий остается в осадке. Этот метод разделения длителен и не приводит к полному разделению элементов. Для сплавления родия и иридия с целью их последующего разделения можно применять и свинец [268].

Иридий может быть отделен от родия осаждением в виде $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ [176, 312, 1139], но вследствие ощутимой растворимости хлороиридата аммония разделение неполное, особенно при малых количествах элементов.

Из группы методов, основанных на избирательном восстановлении родия (III) до металла, только два предложены для разделения родия и иридия в сернокислом растворе их сульфатов, причем в качестве восстановителей применяют соли трехвалентного титана [79, 176, 1139] и порошок металлической сурьмы [79, 1903]. Все остальные методы предполагают нахождение родия и иридия в растворе в форме комплексных хлоридов [456].

Избирательное восстановление родия до металла такими восстановителями, как соли титана (III) [176, 1139], хрома (II) [465], ванадия (II) [176], металлическая медь [79, 1822], соли ртути (I) [656, 1390], всегда сопряжено с загрязнениями родия и иридия этими металлами, и при конечных определениях необходимо проводить дополнительную их очистку. Переосаждение для лучшего разделения элементов также затрудняется вследствие плохой растворимости металлического родия в кислотах и даже в смеси соляной и азотной кислот.

Разделение металлической медью [79, 1822]. Метод пригоден для разделения миллиграммовых и микрограммовых количеств металлов,

Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащего 10—20 мг родия и иридия, разбавляют до 30 мл 1 N HCl, добавляют 0,5 г свежеприготовленной меди (см. [79, ч. 1, стр. 78]), накрывают стакан стеклом и нагревают на плитке до 90° С. (При разделении микроколичеств объем должен составлять 20 мл.) Раствор нагревают до выделения пузырьков газа (91—93° С) в течение 1 часа при постоянном перемешивании. Объем раствора поддерживается постоянным. При добавлении меди цвет раствора из темно-коричневого переходит в слабо-розовый вследствие восстановления иридия(IV) до иридия(III). После нагревания в течение 30 мин. добавляют дополнительно 290 мг меди, чтобы предотвратить возможность растворения свежеосажденного металлического родия и добиться полного его восстановления.

Теплый раствор фильтруют через маленький фильтрующий тигель и отмывают осадок декантацией. Осадок переносят на фильтр струей воды и тщательно промывают водой (не менее 18 раз). Затем для растворения меди фильтрующий тигель с осадком помещают в стакан, в котором проводилось осаждение, и обрабатывают 25 мл смеси HCl и HNO₃ (3 : 1) на водяной бане до прекращения реакции. Стакан закрывают часовым стеклом.

Полученный раствор фильтруют через тот же фильтрующий тигель и сохраняют. Остаток, нерастворившийся в смеси HCl и HNO₃, высушивают, смешивают с NaCl и хлорируют в течение 7 час. при 700° С. Раствор продукта хлорирования в 0,1 N HCl фильтруют через стеклянную вату и объединяют с раствором меди и родия, полученным после обработки осажденного родия смесью HCl и HNO₃.

Объединенные фильтраты выпаривают почти досуха и переводят в хлориды выпариванием с концентрированной HCl. Соли растворяют в 50 мл воды (рН раствора 1,3—1,5) и удаляют медь пропусканием раствора через две колонки с катионитом в Na-форме со скоростью 2 капли в секунду. Сначала раствор пропускают через большую, а затем через малую колонки. Большую и малую колонки промывают соответственно 550 и 170 мл разбавленной HCl (рН 1,3—1,5).

Родий в фильтрате (после разрушения органических веществ) определяют либо гравиметрическим, либо колориметрическим методами в зависимости от его содержания в испытуемом растворе. Фильтраты и промывные воды от осаждения родия объединяют, раствор выпаривают досуха и остаток растворяют в 50 мл воды. Медь удаляют на колонке, как описано при определении родия. Раствор, пропущенный через малую колонку, выпаривают досуха в присутствии 2 мл 2%-ного раствора NaCl. Остаток растворяют в 30 мл воды и определяют иридий гравиметрическим методом.

При микрограммовых количествах иридия раствор переносят в стакан емкостью 30 мл, разлагают органические вещества несколькими каплями HNO₃ и H₂O₂ с выпариванием досуха. Остаток обрабатывают концентрированной HCl и иридий определяют колориметрическим методом (см. гл. IV).

При миллиграммовых количествах родия и иридия (более 5 мг каждого) получают несколько завышенные результаты для родия и заниженные на 30—40 мкг для иридия (см. [79, ч. 1, стр. 79]). Если требуется большая точность, необходимо переосаждать родий порошком меди.

Разделение хлористым хромом [465]. Разделение производят в солянокислых (10%-ных) растворах комплексных хлоридов родия и иридия, из которых предварительно вытесняют воздух током углекислоты, чтобы избежать окисления CrCl₂. Реагент добавляют в двойном количестве против теоретически необходимого для восстановления родия (III) до металла и иридия (IV) до иридия (III). Родий осаждается количественно при перемешивании раствора в течение 30—35 мин.

Разделение порошком сурьмы [79, 1903, 1904]. Метод пригоден при содержании в растворе родия не более 200 мкг.

Серноокислый раствор, содержащий родий и иридий, выпаривают при температуре, не превышающей 200° С, примерно до 0,5 мл, затем охлаждают и разбавляют до 8 мл. Добавляют 75 мг сурьмы в виде порошка и смесь энергично кипятят в течение 30 мин., добавляя воду для сохранения постоянного объема. Осадок фильтруют через плотный фильтр и промывают 5 мл воды, а затем помещают в жаростойкий стакан, в котором проводили осаждение, и сжигают медленно (в течение 10 час.) при 400—450° С. После охлаждения осадок измельчают стеклянной палочкой и добавляют в стакан, покрытый часовым стеклом, последовательно 0,5 мл концентрированной H₂SO₄, 1 мл 30%-ной H₂O₂ и 2 мл концентрированной HCl. Затем раствор выпаривают до 1 мл, добавляют 10 мл концентрированной HCl и определяют родий колориметрическим методом при помощи 2-меркапто-4,5-диметилтиазола или хлорида олова(II) (см. гл. IV). В первом случае добавляют двойное количество реагента по отношению к рекомендуемому в методике и кипятят 2 часа.

После осаждения родия в фильтрат, содержащий иридий и сурьму, добавляют 10 мл H₂SO₄, 0,5 г гидразинсульфата и дистилляцией при 160—200° С из серноокислого раствора при добавлении HCl отделяют сурьму в виде летучего трихлорида.

Из оставшегося раствора выделяют иридий методом гидролиза, применяя в качестве коллектора никель [1901]. Для этого раствор выпаривают до 2 мл, разбавляют до 50 мл, добавляют 5 мл 10%-ного раствора бромата натрия, 50 мг NaCl, NaOH приблизительно до нейтральной реакции и устанавливают рН в пределах 6,7—7,5, применяя разбавленные растворы NaHCO₃ и HCl. Смесь кипятят 30 мин. Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором NH₄Cl и затем растворяют в смеси HCl и HNO₃, переводят в хлориды, отделяют никель от иридия на катионите и определяют иридий при помощи *p*-нитрозодиметиланилина (см. гл. IV).

Разделение фосфорноватистой кислотой [656]. В присутствии хлорной ртути из слабосолянокислых растворов родий, а также палладий и платина, если они присутствуют в растворе, осаждаются фосфорноватистой кислотой в виде металла. Осадок содержит избыток ртути, что способствует образованию амальгамы и вследствие чего происходит сравнительно легкое растворение осадка в соляной кислоте, содержащей бром. Метод дает хорошие результаты для тех количеств родия и иридия, которые встречаются при анализе минералов, руд и продуктов металлургического передела, но он не пригоден для отделения малых количеств иридия от очень больших количеств родия (например для анализа губчатого родия).

Разделение электролизом при контролируемом потенциале. Родий может быть отделен от иридия осаждением из солянокислых растворов на платиновом электроде при $E = -0,25-4$ в [1448, 1459]. Электрод с осадком промывают водой, сушат, прокаливают, восстанавливают в атмосфере водорода и взвешивают.

Полному осаждению родия мешает одновременное выделение на катоде водорода. Чтобы устранить выделение водорода, в раствор добавляют гидроксилламин. Однако присутствие последнего вызывает значительный рост остаточного тока и затрудняет этим контроль процесса осаждения по изменению тока. При проведении электролиза в ацетатных буферных растворах (с платиновым катодом и угольным анодом) выделение водорода на катоде устраняется и отпадает необходимость в добавлении гидроксилламина [1448]. Однако в этом случае значительная часть родия осаждается в виде окисла

и увеличивается соосаждение иридия, наблюдавшееся и в методе [1459].

Причина выделения на катоде некоторых количеств иридия из растворов, содержащих смесь иридия и родия, не ясна. Соосаждение иридия можно уменьшить, предварительно обрабатывая раствор хлором и осаждая большую часть иридия в виде хлороиридата аммония. Таким образом отделяют и определяют 6—30 мг родия в растворах с 10-кратным избытком иридия [1459]. Однако авторам [1448], проверявшим методику [1459] и предложившим свой вариант, не удалось полностью устранить соосаждение иридия.

Разделение в виде сульфидов. Широко применяется метод осаждения родия (III) в виде сульфидов из раствора комплексных нитритов родия и иридия [503]. Метод основан на различной устойчивости комплексных нитритов родия и иридия по отношению к действию на них сульфида натрия. В форме комплексного нитрита иридий не осаждается сульфидом натрия, а родий выделяется в виде сульфида.

Метод дает надежные результаты для миллиграммовых количеств элементов (10—12 мг родия), но довольно длительный. По имеющимся литературным данным, этот метод мало пригоден для разделения микроколичеств родия и иридия. Подробное описание разделения родия и иридия нитрито-сульфидным методом приведено в [176, 503].

Для разделения родия и иридия применяют избирательное осаждение родия в виде соединений с некоторыми органическими реагентами, например диэтилдитиофосфатом [122, 288], двуокисью тиомочевины [457].

Разделение двуокисью тиомочевины [457]. Метод разработан для отделения микроколичеств родия от значительно преобладающих количеств иридия. Относительная ошибка определения 53—218 мкг родия после отделения его от иридия двуокисью тиомочевины лежит в пределах $\pm 3,8\%$, а ошибка определения 0,55—5,63 мг иридия не превышает $\pm 5\%$.

Раствор, содержащий комплексные хлориды родия и иридия, выпаривают на водяной бане в присутствии 0,05—0,1 г NaCl. Сухой остаток растворяют в 150 мл 0,2 N HCl. Добавляют на 0,05—0,22 мг родия 0,1 г кристаллической двуокиси тиомочевины и нагревают раствор до кипения. Кипятят примерно 10 мин. и выдерживают на водяной бане 1 час. При соотношении Rh : Ir = 1 : 50 и большем преобладании иридия ведут разделение в объеме 200 мл.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр, промывают водой, слабо подкисленной HCl, и растворяют на фильтре горячей разбавленной (1 : 1) смесью HCl и HNO₃; фильтр промывают водой.

После повторной обработки HCl в присутствии NaCl родий определяют в полученном растворе спектрофотометрически при помощи хлористого олова(II).

В фильтрате после отделения родия разрушают избыток реагента и продукты взаимодействия иридия с двуокисью тиомочевины смесью HNO₃ и H₂SO₄ с выпариванием до паров SO₃. Признаком разрушения восстановители в растворе служит возникновение синей окраски комплексных сульфатов иридия(IV).

Представляет интерес также избирательное осаждение родия некоторыми серусодержащими органическими реагентами [455,

1260, 1599] в присутствии сильных восстановителей [солей титана (III), хрома (II) и др.]. В этих случаях допускают восстановление родия (III) до родия (II), образующего прочное соединение с органическим реагентом. Было выделено в присутствии Cr(II) соединение с тиаоцетанилидом состава $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCSCH}_3)_4\text{Cl}_2$ [1260]. Но в остальных случаях природа и состав продуктов реакции почти не изучены.

Разделение при помощи 2-меркаптобензотиазола [176, 455]. Метод пригоден для осаждения миллиграммовых и микрограммовых количеств родия.

Испытуемый раствор, содержащий Na_2SO_4 (или 0,1—0,2 г NaCl) выпаривают с 5—10 мл концентрированной H_2SO_4 до появления паров SO_3 . После переведения в сульфаты и последующего охлаждения раствор разбавляют водой до 100 мл, доводят до кипения, снимают с плиты и прибавляют к нему 1—2%-ный раствор 2-меркаптобензотиазола в 0,2—0,5 *N* NaOH . На 1 мг родия добавляют не менее 1 мл 1%-ного раствора реактива.

После добавления реактива к горячему раствору приливают сульфат титана(III) до слабо-розовой окраски раствора над осадком. (Раствор продажного препарата разбавляют вдвое 10%-ным раствором серной кислоты.) При добавлении восстановителя наблюдается образование красно-коричневого осадка соединения родия с 2-меркаптобензотиазолом. Кроме того, ввиду малой растворимости самого реактива в кислом растворе избыток реактива выделяется в виде белого осадка.

После осаждения родия раствор снова нагревают до кипения для коагуляции осадка. Затем осадок отфильтровывают через фильтр с красной лентой, промывают вначале 10%-ным раствором H_2SO_4 во избежание гидролиза солей титана, а затем водой, чтобы отмыть осадок от сульфата щелочного металла.

При гравиметрическом определении родия осадок высушивают, осторожно сжигают вместе с фильтром и прокаливают. Прокаленный осадок обрабатывают в платиновом тигле смесью HF и H_2SO_4 для удаления кремнекислоты. Осадок отфильтровывают через маленький плотный фильтр, промывают водой, подкисленной HCl , высушивают и сжигают. После прокаливания в токе водорода и охлаждения в токе углекислоты взвешивают металлический родий.

При колориметрическом определении родия прокаленный осадок сплавляют с BaO_2 или Na_2O_2 , а далее, после соответствующей подготовки раствора, проводят колориметрическое определение, например с хлоридом олова(II) (см. гл. IV).

Иридий в фильтрате после разрушения органических веществ смесью HClO_4 и H_2SO_4 и удаления избытка окислителя выпариванием до паров SO_3 осаждают тиомочевинной и определяют после сжигания, прокаливания и восстановления в токе водорода гравиметрическим методом, либо после переведения осадка в раствор и необходимой подготовки раствора другими методами.

Разделение при помощи тиаоцетанилида [79, 1260]. Метод применен для определения иридия после отделения родия в аффинированной родиевой губке [79].

Раствор комплексных хлоридов родия и иридия выпаривают в присутствии 10 мл концентрированной HNO_3 и 10 мл раствора смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4$ (смесь содержит 226 г Li_2SO_4 в 1 л концентрированной H_2SO_4) до выделения паров SO_3 . К горячему раствору осторожно добавляют 0,5 мл HClO_4 для полного растворения остатка. Затем раствор разбавляют, кипятят, охлаждают до комнатной температуры, разбавляют до 200—300 мл водой, добавляют 0,5 мл 2%-ного раствора тиаоцетанилида на 1 мг родия и затем 2—5 мл 1 *N* раствора хлористого хрома, предохраняя его от действия кислорода воздуха. Раствор перемешивают и оставляют стоять 2—3 часа, изредка перемешивая.

Отфильтровывают осадок соединения $\text{Rh}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCSCH}_3)_4\text{Cl}_2$ через плотный фильтр, промывают 1%-ной HCl , сжигают, прокаливают в токе водорода, обраба-

тывают HF в платиновой чашке, выпаривают досуха, смачивают остаток 1%-ной HCl, фильтруют через плотный фильтр, промывают горячей водой, прокаливают и восстанавливают. Для очистки осадка его хлорируют, обрабатывают разбавленной (1 : 4) смесью HCl + HNO₃, фильтруют, прокаливают, восстанавливают и взвешивают.

В фильтрате после разрушения органических веществ иридий определяют в зависимости от содержания гравиметрическим методом при помощи тиомочевины или титрованием гидрохиноном с 3,3'-дихлорбензидином в качестве индикатора [79, 176].

Преимущество методов, использующих органические реагенты для разделения родия и иридия, перед методами избирательного восстановления родия (III) до металла заключается в возможности более легкого переосаждения выделяющихся осадков и способности некоторых из образующихся соединений растворяться в органических растворителях, что может способствовать лучшему разделению элементов. Однако затруднения, связанные с отделением примеси металла-восстановителя при конечных определениях разделенных элементов, остаются.

Для отделения родия от иридия, а также от платины, палладия и золота рекомендуются и некоторые другие органические реагенты. Например, нитробиурет [603] в растворе хлоридов в отсутствие железа при pH 2 количественно осаждает родий; *n*, *n*'-дисульфамидодифенилтиомочевина в кислой среде в большом интервале pH осаждает родий, но не осаждает иридий [603]. Подробные методики с применением этих реагентов в литературе отсутствуют.

ЭКСТРАКЦИОННЫЕ МЕТОДЫ

Среди методов разделения платиновых металлов экстракционные методы нашли широкое применение в анализе. Они наиболее часто используются для разделения микроколичеств элементов и легко сочетаются со спектрофотометрическими методами.

Платиновые металлы экстрагируются в виде различных нейтральных соединений: циклических (хелатных) комплексов, ионных ассоциатов, простых ковалентных молекул.

Нейтральные хелатные комплексы образуются при взаимодействии комплексных соединений с циклообразующими (хелатообразующими) реагентами: оксимами, карбаматами, меркаптотиазолами, нитрозоафталами и т. п. Как правило, координационные группы этих реагентов содержат такие атомы, как N и S. Большинство хелатов растворимо в неполярных органических растворителях.

Платиновые металлы при экстракции их в виде ионных ассоциатов обычно входят в состав аниона: комплексного галогенида, роданида, нитрита, соединений с хлоридом или бромидом олова (II) и т. д. Катионы, связанные с этими металлосодержащими анионами, имеют в своем составе органические радикалы и относятся к «ониевому типу»: оксониевые ROH₂⁺, R₂OH⁺, R₂COH⁺, аммониевые RNH₃⁺, R₄N⁺, arsonиевые R₄As⁺, фосфониевые R₄P⁺.

Платиновые металлы плохо экстрагируются диэтиловым и диизопропиловым эфирами, анилином, гексоном или этилацетатом из растворов галогенсодержащих кислот (HCl, HBr, HI, HF) [1334, 1449, 1894, 1898, 1945], что используется для их отделения от неблагородных металлов [170]. Однако комплексы ряда платиновых металлов с хлористым оловом (II) хорошо экстрагируются этими растворителями [757, 1449, 1562, 1798, 1824, 1843]. Для экстракции из растворов, содержащих KJ [1956], используют гексон [1027, 1894] и дихлорэтан [1951, 1956]. Из растворов роданидов платина, палладий, рутений и осмий экстрагируются гексоном, бутанолом, изопентанолом и другими растворителями [192; 1351, стр. 540; 1535, 1894]. Большинство экстракционных методов не являются селективными, за исключением экстракции четырехокисей осмия и рутения хлороформом или четыреххлористым углеродом и экстракции металлов в форме комплексов с органическими циклообразующими лигандами.

Экстракционные методы, используемые для извлечения рутения и осмия из растворов и разделения этих элементов, основаны на избирательном окислении или восстановлении рутения или осмия и экстракции четырехокисей органическими растворителями [813, 1703].

Экстракционные методы выделения иридия и отделения его от родия основаны на различной способности комплексных галогенидов родия (III) и иридия (IV) образовывать с рядом реагентов экстрагируемые соединения солевого типа. Иридий в степени окисления (IV) легко образует такие соединения [100, 607, 840].

Методы отделения родия от иридия и других платиновых металлов более разнообразны по своему характеру, но среди них можно выделить группу методов, в которых используют комплексные соединения родия с галогенидами олова. В одних случаях экстрагируют именно эти комплексы [1824], в других — продукты их взаимодействия с такими реагентами, как 4,5-диметил-2-меркаптотиазолом [1673] три-*n*-октиламином [1319]. Предложен метод, использующий различие в устойчивости комплексных нитритов родия и иридия. Родий в виде комплексного нитрита образует экстрагируемый комплекс с карбаматом натрия, а иридий реагирует с ним лишь в незначительной степени [608].

Следует отметить также метод, основанный на избирательном извлечении родия в виде гидратированного катиона нафталинсульфоновой кислотой [723].

Природа комплексных соединений платины и палладия, в виде которых они извлекаются в органическую фазу, очень разнообразна. Так, комплексные хлориды, иодиды, роданиды платины и палладия образуют экстрагируемые соединения типа солей оксония, фосфония и аммония. Кроме того, платина и особенно палладий экстрагируются в виде хелатов с оксимами, нафтолами, карбаматами и другими реагентами, причем эти методы используются главным образом для разделения платины и палладия.

Для платины число экстракционных методов невелико и они не избирательны. Платину можно извлекать хлороформом из сернокислого раствора в виде комплексного соединения с α -нитро- β -нафтолом [1321], в виде соединения с SnCl_2 высокомолекулярными аминами в бензоле [1322], диэтиловым эфиром, амил- или этилацетатом [757] или смесью дитизон — CCl_4 [1290] в виде комплексного роданида или хлорида трибутилфосфатом [836, 840], комплексного хлорида тетраоктиламмонием [133], в виде роданида тетрафенилпропилфосфонием [1744]. Платина совместно с палладием экстрагируется бутанолом в виде соединения с производными дитиокарбаминовой кислоты [869, 1625], в виде соединений с теноилфтороацетоном [999]

Для палладия экстракционных методов предложено значительно больше. Селективно отделить палладий от других металлов позволяет диметилдиоксим [1290], α -фурилдиоксим [779, 1656], α -бензоилметилдиоксим [688] и ряд других оксимов. От платины палладий можно отделить экстракцией в виде соединений с производными ацетиленом [1951], нитрозоафта [124, 727], в виде комплекса с дитизоном [1290], *n*-нитродифениламино и *n*-нитрозодиметиланилином [1049, 1332, 1446], диэтилдитиофосфатом натрия [547]. Из других реагентов, применяющихся для экстракционного извлечения палладия, следует отметить тиюксин [49], соль Рейнеке [1863], трибутилфосфат [836, 1081].

Обзоры экстракционных методов количественного разделения платиновых металлов приведены в [807, 1351]. В табл. 80 приведены методы экстракционного извлечения платиновых металлов в органическую фазу в виде различных хелатных соединений [1351]. Многие из них являются экстракционно-спектрофотометрическими методами (см. гл. IV).

Методы группового разделения

Ниже приведены методы группового разделения, применимые к анализу очищенной от примесей суммы платины, палладия, родия и иридия. Поскольку осмий и рутений обычно отделяют в начале анализа путем отгонки их четырехокисей, экстракционные методы разработаны главным образом для отделения их друг от друга или для селективного извлечения одного металла (осмия или рутения) из сложных смесей, поэтому их совместное отделение от других платиновых металлов в этом разделе не рассматривается.

Отделение платины и палладия от родия и иридия

Экстракция соединений с диэтилдитиокарбаматом [1332, 1944]. Метод применим для отделения 0,06—0,2 мг платины и палладия. Отделение достигается даже при значительном избытке родия и иридия (до 100-кратного для родия и 1000-кратного для иридия).

Экстракция платиновых металлов в виде соединений с различными циклообразующими органическими реагентами [1351]

Реагент	Экстрагируемый металл	Водная фаза	Органический растворитель	Литература
Диметилдиоксим	Pd (II)	0,3 N HCl или 1 N H ₂ SO ₄ или 0,1 N HCl, pH 1—4	Хлороформ	[428, 851, 1290, 1527]
α -Фурилдиоксим	Pd (II)	pH 3—4	Хлороформ, бензол	[427, 428, 1467]
4-Метилциклогексан-1-2-диондиоксим	Pd (II)	pH 0,7—2,5	Хлороформ	[779]
Бензилметилглиоксим	Pd (II)	pH 3,6	"	[688]
Салицилальдоксим	Pd (II)	pH 3	4-Метил-2-пентанон, хлороформ, бензол	[427, 428, 1073]
Хинолин-2-альдоксим	Pd (II)	pH > 5	Хлороформ	[1539]
Феинил-2-пиридилкетоксим	Pd (II)	pH 8,5—10	"	[1734]
Дитизон	Pd (II)	1—6 N HCl или H ₂ SO ₄	Четыреххлористый углерод	[427, 542, 739, 1427]
	Pt (II)	HCl (1 : 3) или 1—10,5 N H ₂ SO ₄ , содержащая SnCl ₂	Четыреххлористый углерод, бензол, хлороформ	[427, 1303]
Диэтилдитиокарбамат	Pd (II)	pH 11 + ЭДТА	То же	[869, 1438]
	Pt (II), Pd (II), Rh (III)	Кислый раствор (Pt, Pd), pH 8 (Rh)	Хлороформ, бензол, 4-метил-2-пентанон	[1073, 1598, 1944]
Дибензидитиокарбамат	Pt (II), Pd (II)	> 4 N HCl, сульфит натрия	Хлороформ	[1625]
α -Нитрозо- β -нафтол	Pd (II)	pH 1—2 в присутствии ЭДТА	Бензол, толуол, изопентанол	[942, 1562, 1665]
	Ru			[1316]
α -Нитрозо-1-нафтол-4-сульфоновая кислота	Pd (II)	2,8—6 N HNO ₃ и H ₂ SO ₄	Изопентанол	[1342]
1-Нафтол	Ru (III)	0,1—0,8 N HNO ₃	Расплавленный 1-нафтол	[1347, 1348]
Катехол	Os (IV)	pH 3	Хлороформ	[1272]
<i>п</i> -Нитрозодифенилами	Pd (II)	pH 1,8 или 0,005—0,015 N HCl	Диэтилоксалат, <i>н</i> -бутанол	[453, 1429, 1549, 1673]
1-(2-Пиридилазо-2-нафтол (ПАН)	Pd (II)	pH 2—5 в присутствии или без ЭДТА	Хлороформ	[124, 1017, 1695]
	Ir и Rh	pH 5,1	"	[1793]

Таблица 80 (продолжение)

Реагент	Экстрагируемый металл	Водная фаза	Органический растворитель	Литература
4-(2-Пиридилазо-резорцин) (ПАР)	Pd (II)	8 <i>N</i> H ₂ SO ₄	Этилацетат	[112]
4-(2-Тиазолилазо)-1-нафтол	Pd (II)	pH 5	Изопропанол	[1305]
2-Теоилтрифторацетон (ТТА)	Pd (II)	pH 4,5—8,8	<i>n</i> -Бутанол, метилпропилкетон	[999, 1635]
	Pt (IV)	5—9 <i>N</i> HCl	<i>n</i> -Бутанол и ацетофенон (смесь 2:1)	[999]
Изонитрозоацетилацетон	Rh (III)	Уксусная кислота, ацетатный буфер	Бензин	[1386]
	Pd (II)	pH 4—6, уксусная кислота, ацетатный буфер	Четыреххлористый углерод	[1386]
Оксин	Ru (III)	pH 4—6,4	<i>n</i> -Пропанол, хлороформ, бензол	[542, 1272, 1299]
Тиооксин	Pd (II)	6 <i>N</i> HCl	Хлороформ	[49]
8-Аминохиолин	Pd (II)	pH 10,2	"	[1146]
Хлорид тетрафениларсония	Os (IV)	0,1—0,3 <i>N</i> HCl	"	[1128, 1513]
	Ru (VII)	0,01 <i>N</i> NaOH	"	[1012]
Тиоцианат тетрафениларсония	Pd (II)	pH 2—2,5	"	[1403]
Хлорид 3,4-дихлорбензил трифенилфосфония	Os (IV)	1 <i>N</i> HCl	Смесь хлороформа и ацетилацетона (9:1)	[1518]
Хлорид изопропилтрифенилфосфония	Pt (IV)	Разбавленная HCl, содержащая NaSCN	Этилацетат	[1744]
Иодид метилтрифениларсония	Pd (II)	3 <i>N</i> NaCl	Хлороформ	[1272]
Бромид тетрафенилфосфония	Ir (IV)	~ 0,1 <i>N</i> HCl	"	[1513]
1,1-Диантипирилбутан	Os (IV), Ir (IV), Pt (IV), Pd (IV)	4—6 <i>N</i> HCl	1,2-Дихлорэтан	[100]
	Pd (II)	pH 1—4	Метиленхлорид	[1951]
Тиокарбанилид, тиомочевина	Os, Ru	Раствор HCl	Диэтиловый эфир, четыреххлористый углерод	[1925]
Дидодецилдитиооксанид	Pd (II)	То же	Хлороформ	[1264]
<i>N, N'</i> -Дибензилдитиооксанид	Pd (II), Pt (II)	9 <i>N</i> HCl	"	[1625]
Дитиооксанид	Ru, Pd	Разбавленная HCl	Изопропанол, изопентанол	[659, 1937]

Таблица 80 (окончание)

Реагент	Экстрагируемый металл	Водная фаза	Органический растворитель	Литература
β -Меркаптогидроци	Pd (II)	4—6 <i>N</i> HCl	Бензол	[107]
2-Меркапто-4,5-диметилтиазол	Rh (III)	3—9 <i>N</i> HCl	Хлороформ	[1673]
2-Меркаптобензимидазол	Os	Разбавленная HCl	Смесь <i>n</i> -бутанола и бензола	[820]
	Rh	То же	Бутанол	[365]
Дифенилтиомочевина	Rh	5—7 <i>N</i> HCl	Хлороформ	[1128]
N, N'-Ди-(2-толил)тиомочевина	Os	6 <i>N</i> HCl в присутствии SnCl ₂	"	[154]
Тионалд	Pd (II)	2—3 <i>N</i> HCl	Смесь хлороформа и изопентанола	[125]
Параанилин или <i>p</i> -толуидин-2-меркаптопропонат	Pd (II)	1—2 <i>N</i> HCl	Хлороформ	[125]
Ди-(аллилтиокарбамон) гидразин	Pd (II)	pH 1,2—2,6	"	[1029, 1030]
Фенилтиосемкарбазид	Pt	2M CH ₃ COOH	Этилацетат	[1345]
Каприловая кислота	Pd (II)	pH 6,3—10,3	"	[1895]
Эфедрин	Os	Щелочной раствор	Четыреххлористый углерод	[1351]

Осмий и рутений следует предварительно отогнать в виде четырехокисей. Реакцию проводят в растворе иодидов платиновых металлов.

Раствор, содержащий платину и палладий (не более 0,2—0,1 мг каждого) и не содержащий ни окислителей, ни органических соединений, помещают в делительную воронку, куда добавляют 5 мл концентрированной HCl и 2%-ный раствор KJ (4 мл на каждые 0,05 мг Pt и Pd). Смесь перемешивают в течение 5 мин.; при этом возникает розово-коричневая окраска раствора, обусловленная образованием комплексных ионидов платиновых металлов. Затем прибавляют 2 мл 1%-ного раствора диэтилдитиокарбамата натрия, снова перемешивают 5 мин., после чего проводят экстракцию 5 мл хлороформа. Экстракцию повторяют, добавив в раствор KJ и диэтилдитиокарбамат.

Экстракт собирают, выпаривают, кипятят со смесью HNO₃ и HCl для разложения органических веществ, переводят в хлориды и определяют платину и палладий. Родий и иридий определяют в водной фазе.

Экстракция иодидных комплексов ТБФ [547, 1081, 1896]. Метод основан на избирательном извлечении комплексных иодидов платины и палладия и отделении их от родия и иридия раствором ТБФ в гексане. Метод применим для разделения микрограммовых и миллиграммовых количеств элементов.

Раствор, содержащий платиновые металлы, выпаривают досуха в присутствии концентрированной HCl и 30%-ной H₂O₂. Операцию повторяют дважды. Сухой остаток растворяют в нескольких миллилитрах концентрированной HCl, добавляют несколько миллиграммов NaCl и снова выпаривают досуха. Затем растворяют в 10 мл 6 N HCl и переносят раствор в делительную воронку емкостью 60 мл. Обмывают стакан 10 мл 6 N HCl и присоединяют к основному раствору. Добавляют 5 мл 4%-ного раствора NaJ, перемешивают и оставляют стоять 10 мин.

Иодиды платины и палладия экстрагируют двумя порциями по 15 мл 15%-ного раствора трибутилфосфата в гексане. Водную фазу отделяют, промывают 10 мл гексана и оставляют для определения родия и иридия. Гексан присоединяют к органической фазе, из которой рекстрагируют платину и палладий тремя порциями по 10 мл концентрированной HNO₃, встряхивая каждый раз 30 сек.

Азотнокислый рекстракт разбавляют равным объемом воды и отмывают в делительной воронке 10 мл гексана от трибутилфосфата. Если раствор содержит более 50 мкг палладия, берут аликвотную часть, в которой проводят разделение палладия и платины при помощи *n*-нитрозодиметиланилина [1332] (см. стр. 432), после чего металлы можно определять одним из известных колориметрических методов.

Экстракция роданидных комплексов ТБФ [836]. Метод предложен для разделения двойных смесей Pt (IV)—Rh (III); Pt (IV)—Ir (IV); Pd (II)—Rh (III); Pd (II)—Ir (IV) при содержании металлов в пределах 0,01—0,02 г и может быть использован для отделения платины и палладия от родия и иридия. Извлечение каждого металла составляет 95—97%. Оптимальными условиями разделения являются следующие: рН 1, отношение SCN⁻ : M = 10 : 1. В этих условиях коэффициенты распределения Pd, Pt, Rh, Ir соответственно равны 1,39; 62,3; 0,19 и 0,09. Экстракцию рекомендуют проводить в противоточном экстракторе Крейга [974].

Избирательное извлечение платины и палладия из сложных смесей

Отделение в виде дибензилдитиокарбаматов [1625]. Платина и палладий реагируют с производными дитиокарбаминовых кислот в широком интервале рН. Метод основан на избирательном образовании и извлечении Pt (II) и Pd (II) в виде соединений с дибензилдитиокарбаминовой кислотой из солянокислых растворов. Cu (II) и Rh (III) мешают определению. Метод опробован для извлечения 25—100 мкг Pt в присутствии 1,25—1,0 мг других элементов.

Отделение от иридия в виде соли тетраоктиламмония [133]. Комплексные хлориды платины (IV) и палладия (II) образуют хорошо экстрагируемые соли с тетраоктиламмонием, в то время как иридий (III) в присутствии *n*-каприловой кислоты в качестве разбавителя не образует подобных соединений. Метод предложен для разделения следующих количеств элементов (в мг): Pt — 0,3—4; Pd — 0,4—1,2; Ir — 0,1—5. В результате разделения соотношение между металлами меняется: Pt : Ir — от 0,9 : 1 до 394 : 1; Pd : Ir — от 0,69 : 1 до 22,3 : 1.

Раствор, содержащий комплексные хлориды платины и палладия, нагревают до 70—80° С, добавляют 2 мл 29%-ного раствора солянокислого гидроксилламина в 2 N HCl для восстановления иридия (IV) до иридия (III). Реакционную смесь вы-

держивают 2—3 мин. при 70—80° С, охлаждают, переносят в делительную воронку, добавляют HCl и разбавляют так, чтобы раствор имел объем 10 мл и был 2 N по HCl.

Экстрагируют платину 2 или 3 раза раствором реагента порциями по 5 мл до получения бесцветного экстракта. Состав экстракционной смеси: 0,05 M раствор бромид тетраоктиламмония в смеси, состоящей из 95% дихлорэтана и 5% *n*-каприловой кислоты. Водную фазу промывают 1 мл дихлорэтана и присоединяют его к органической фазе, которую промывают 2 раза порциями по 10 мл 2 N HCl. Из промывных вод вновь экстрагируют платину.

В водные и органические фазы объединяют. Из органической фазы платину реэкстрагируют 3—4 раза концентрированной HNO₃. После соответствующей обработки раствора платину можно определить колориметрически со SnCl₂, а иридий — по собственной окраске гексахлороиридат-нона (см. гл. IV).

Подобным же образом можно разделить палладий и иридий.

Отделение в виде соединений с окисью мезитила [1323]. Комплексные хлориды платины(IV) и палладия(II) образуют с окисью мезитила (CH₃)₂-C=CH-CO-CH₃ соединение состава (C₆H₉OPdCl)₂ и C₆H₁₀Cl₂OPt, которые хорошо растворяются в избытке реагента или в метилизобутилкетоне. При определении 50—100 мкг Pt и Pd такие ионы, как Tl(III), Bi, Cd, Ce(IV), Zr, Ba, ЭДТА, а также цитрат-, тартрат-, аскорбинат-, малонат-, этилендиаминтетраацетат-ионы могут присутствовать в количествах, не превышающих соотношения Γ: 10; Pb, Cu(II), Sn(IV), Fe(III), Cr, Th(IV), U(IV), Co(III), Ni, оксалат, ацетат — в соотношении не более 1 : 5. Мешают определению Ir, Rh, Se, As, CN⁻ и тиосульфат.

Ошибка определения 50—100 мкг металлов составляет ±2%. К недостаткам метода следует отнести то, что из одной пробы можно количественно извлечь только один металл (либо Pt, либо Pd), поскольку условия их извлечения несколько различны. Но это различие не так велико, чтобы отделять их полностью один от другого.

Методы разделения бинарных смесей и селективные методы извлечения отдельных металлов из сложных смесей

Разделение рутения и осмия

Экстракционные методы разделения осмия и рутения могут быть полезными при определении этих металлов в растворах, полученных при совместной отгонке рутения и осмия в виде четырехокисей из сложных смесей. Наряду с этим для рутения существует и специфическая проблема извлечения и определения в растворах, полученных при переработке ядерного горючего, где очень малые количества рутения находятся в присутствии других продуктов деления в азотнокислом растворе. Наибольшее число экстракционных методов предложено именно для этого случая. Характеристика этих методов приведена в табл. 81.

Отделение рутения от осмия экстракцией соединения с дифенилтиомочевинной [1128]. К 20 мл солянокислого раствора (5—7 N по

Экстракционное отделение рутения

Отделяемые элементы	Состав водной фазы до экстракции	Экстрагируемое соединение	Интервал концентрации	Экстрагент	Примечание	Литература
Продукты деления	HNO ₃ , окислитель Ce(IV) или щелочная среда, окислитель KJO ₃	RuO ₄	1—10 мкг/мл	Четыреххлористый углерод	—	[852]
Продукты деления Zr, ⁹⁵ Nb, Ce, ¹⁴⁴ Pu, ¹⁴⁷ Pm, Sr, ⁹⁰ Y, ¹³⁷ Cs, ¹³⁷ Ba, Sr, ⁹¹ Y	Щелочная среда, NaOCl	Перрутеноат	1—10 мг/10 мл	Пиридин в <i>n</i> -бутилацетате	Извлечение до 99,7%	[1324]
Продукты деления	Нитрат Ru(IV), уксуснокислая среда, pH 4—6	Соединение Ru(IV) с 8-гидроксихинолином	От индикаторных количеств до 10 мкг/6 мл	<i>n</i> -Бутанол, бензол	Не мешают Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻ , бораты; мешают ЭДТА, H ₂ PO ₄ ⁻ , NH ₂ OH · HCl	[1299]
	Соединения Ru переводят в перрутеноаты в 6 М NaOH с помощью Na ₂ S ₂ O ₈ , подкисленного HCl+H ₂ O ₂ , до 1 М HCl, ацетатный буфер, pH 4	То же	10 мкг/6 мл	Бензол	При однократной экстракции извлечение 92%	[1300]
Из чистых растворов рутения	1 N HNO ₃	Нитрозонитрат	0,1 г/л	Бутиловый эфир дибутилфосфиновой кислоты	K _D = 6,5	[409]
	1 N HNO ₃	[(C ₈ H ₁₇) ₃ NH] ₂ [Ru(NO)Cl ₅]	0,005 М	0,4 М триоктиламин в <i>n</i> -гексане	Извлечение 99,5%	[549]

Отделяемые элементы	Состав водной фазы до экстракции	Экстрагируемое соединение	Интервал концентрации	Экстрагент	Примечание	Литература
Fe, Al, Cr, Ni, Ce, Hg, Sr, Cs	0,2—0,8 N HNO ₃	—	Следы	1-Нафтол	—	[1348]
Из чистых растворов рутения	0,5—0,8 N HNO ₃	Нитрозонитрат	10 ⁻⁹ — 10 ⁻³ M	Три- <i>n</i> -бутилфосфат	K _p = 120	[1063]
Pb, Rh, Pd, Ir, Os (VI), Pt (IV), Cd, Zn, Th (IV), Ca, Mg, Al, Sr, Hg (II), Be, K, Ni, Mn	Ацетатный буфер, pH 4		300 мг/20 мл	Теноилтрифторацетон в бензоле	Си и Со удаляют предварительно экстракцией с этим же реагентом (pH 8,5)	[1638]
Щелочные, щелочноземельные, редкоземельные металлы, Ni, Bi, In, Sc, Ag, Cu, Cr, Mn, Ir (IV)	0—12 N HCl			83%-ный раствор 2-этилгексаиола в петролейном эфире	С изменением концентрации HCl от 0—12 M K _p изменяется от 0,5 до 10	[1544]
Из чистых растворов рутения	1 N HNO ₃	Na ₂ [Ru(NO)·(NO ₂) ₄ OH]	0,005 M	Метилизобутилкетон, циклогексаион, изоамиловый спирт	K _p = 0,16 K _p = 0,39 K _p = 0,29	[551]
	6 N HCl 6 N HCl	RuNOCl ₃ RuOHCl ₃	Индикаторные количества	ТБФ в керосине	K _p ~ 2,4 K _p = 1,2 · 10 ⁻²	[1195]
Иридий	3 N HCl	[RuNOCl ₅] ²⁻	2—5 г/л Ru 0,5—1 г/л Ir	ТОА в бензоле	Коэффициент разделения $K = \frac{D_{Ru}}{D_{Ir}} = 360$	[278]

HCl), содержащего оба металла, добавляют 2 мл насыщенного раствора дифенилтиомочевины в метаноле, нагревают 30 мин. при 80° С, охлаждают и экстрагируют рутений хлороформом (3 раза по 10 мл). Экстракт фильтруют, растворитель отгоняют, после чего отгоняют рутений в виде четырехокиси (см. стр. 398).

Отделение осмия от рутения, основанное на избирательном восстановлении рутения(VIII) и экстракции осмия(VIII) четыреххлористым углеродом [1703]. При добавлении в водный раствор, содержащий OsO₄ и RuO₄, соли(II) железа(II) четырехокись рутения восстанавливается до низших степеней окисления и не окисляется при последующем добавлении азотной кислоты. Четырехокись осмия в этих условиях восстанавливается железом (II) в очень незначительных количествах, а при добавлении 5—6 N HNO₃ вновь окисляется до осмия(VIII). После этого осмий(VIII) экстрагируют четыреххлористым углеродом. Рутений при этом остается в водной фазе. Чтобы избежать восстановления осмия(VIII), азотную кислоту следует добавлять сразу после введения соли железа(II).

Отделение осмия этим способом затруднено, если отношение Os : Ru = 100, так в этом случае для полного отделения осмия требуется многократная экстракция. При меньших количествах осмия разделение упрощается.

Отделение осмия от рутения и родия в виде гексахлоросмата (IV) тетрафениларсония [1513]. К водному раствору комплексного хлорида осмия(IV), содержащему не более 0,5 г NaCl и 0,2 N по HCl, добавляют 2 мл 10%-ного родного раствора хлорида тетрафениларсония и экстрагируют 10 мл CHCl₃, перемешивая растворы 3—5 мин. Осмий переходит в органическую фазу. При определении 5—10 мг осмия 100-кратный избыток рутения не мешает. Определению не мешает также родий.

Отделение родия

Отделение от иридия в виде соединения с 4,5-диметил-2-меркаптотиазолом [1673]. Метод пригоден для отделения 0,04—0,3 мг родия от преобладающих количеств иридия (до 800-кратного его избытка). Он основан на взаимодействии 4,5-диметил-2-меркаптотиазола с комплексным соединением родия с хлористым оловом. Иридий в этих условиях с 4,5-диметил-2-меркаптотиазолом не взаимодействует.

Отделение от значительно преобладающих количеств иридия пиперидиндитиокарбаматом натрия [608]. Метод пригоден для анализа растворов, содержащих 100-кратный избыток иридия, при содержании родия 0,05—1,0 мг. Он основан на различии в характере взаимодействия комплексных нитритов родия и иридия с пиперидиндитиокарбаматом натрия. Степень разделения зависит от избытка реагента. Так, при 15-кратном избытке соотношение между иридием и родием после разделения составляет 10 : 2; при 60-кратном — 1 : 1.

Объем раствора, содержащего комплексные нитриты родия и иридия, доводят до 100 мл, нагревают до кипения, добавляют свежеприготовленный раствор карбамата (15—20 мг на 0,1 мг Rh) и кипятят 3,5 часа, приливая время от времени воду для сохранения первоначального объема раствора. Охлажденный до комнатной температуры раствор с осадком переносят в делительную воронку емкостью 300—400 мл и экстрагируют карбамат дихлорэтаном 5 раз порциями по 10 мл, обмывая каждый раз стакан, в котором проводили реакцию.

Экстракт собирают в стакан емкостью 50 мл и выпаривают досуха на водяной бане. К сухому остатку добавляют по каплям 1—2 мл H_2O_2 и 3 мл HNO_3 (уд. вес 1,14) для разложения органических веществ, после чего кипятят в течение 1 часа. Раствор выпаривают досуха, переводят родий в комплексный хлорид. В полученном растворе определяют родий либо полярографическим, либо колориметрическим методом.

Отделение от платины и палладия три-*n*-октиламином [1319]. Метод пригоден для отделения 200—500 мкг родия при соотношений в смеси Rh : Σ Pt, Pd от 1 : 1 до 1 : 2. Он основан на различной зависимости экстракционной способности соединений, образованных комплексными хлоридами платины, палладия, родия и три-*n*-октиламином, от концентрации HCl. Комплексы платины и палладия извлекаются в широком интервале концентраций HCl (от 0,1 до 6 М). Количественное извлечение родия в этих условиях не достигается. Наибольшее извлечение родия — (84,8%) наблюдается в 0,1 N HCl. При концентрации HCl > 4 М родий совсем не экстрагируется.

Родий можно извлечь из раствора с помощью три-*n*-октиламина количественно, если предварительно перевести его в комплексное соединение с хлоридом олова. Поэтому сначала проводят отделение платины и палладия от родия три-*n*-октиламином в виде комплексных хлоридов, а затем этим же реагентом извлекают родий из водной фазы, переводя его предварительно в комплексное соединение со $SnCl_2$.

Отделение от иридия, платины, палладия и серебра экстракцией с динонилафталинсульфоновой кислотой [723]. Метод предложен для разделения 10—15 мг Rh и 0,8—0,5 мг Pt, Pd, Ir, Ag. Извлечение родия составляет 90%. В результате экстракции получают родий, спектрально чистый от примесей Pt, Pd, Ir, Ag. От рутения и осмия этим методом отделить родий не удастся.

Метод основан на избирательном извлечении родия(III) из солянокислого раствора динонилафталинсульфоновой кислотой $C_{10}H_7SO_3H$, растворенной в *n*-гептане, в виде соли этой кислоты с катионом $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$.

Определена зависимость коэффициента распределения от концентрации соляной кислоты в водной фазе и реагента в органической фазе. При изменении концентрации HCl от 0,1 до 10 М коэффициент распределения изменяется от 60 до 2; при изменении концентрации реагента от 0,01 до 0,5 М — от 2,5 до 10 (в 0,28 М HCl).

Отделение от иридия экстракцией соединения родия с бромидом олова изоамиловым спиртом [1824]. Метод основан на образовании

комплексов родия и иридия с бромидом олова и селективной экстракции комплексов родия изоамиловым спиртом. Метод пригоден для количеств родия и иридия от 0,01 до 0,1 мг.

Отделение иридия

Отделение от родия в растворе комплексных хлоридов экстракцией трибутилфосфатом [840]. Отделение основано на ступенчатой (9-кратной) экстракции комплексного хлорида иридия(IV) трибутилфосфатом. При соприкосновении с органической фазой Ir(IV) частично восстанавливается до Ir(III) и в этом состоянии экстрагируется плохо. Для того чтобы достичь наиболее полного отделения иридия от родия, необходимо после каждого извлечения ТБФ окислять Ir(III) , оставшийся в водной фазе, до Ir(IV) .

Метод предложен для отделения 2—3 мг иридия от 4—10 мг родия. В результате разделения 99% родия и 94% иридия получают свободными от примесей. Метод оказался пригодным для отделения микроколичеств иридия (1,0—0,1 мг) от родия (0,2—0,01 мг) [1919] и для извлечения 50 мг Ir в присутствии 10 мг Rh [851]. В этих случаях для разделения достаточно однократной экстракции.

К недостаткам метода относится неустойчивость трибутилфосфата, который в условиях разделения частично разлагается с образованием дибутылфосфата, обладающего уже иной экстракционной способностью. Для разделения миллиграммовых количеств металла применяют следующую методику.

Растворы, содержащие родий и иридий, выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток растворяют в 1 мл 6 N HCl , насыщенной NaCl , добавляют 1 мл H_2O_2 и кипятят. Раствор переносят в делительную воронку с помощью 4 мл 6 N HCl и той же кислотой разбавляют до 10 мл.

Экстракцию проводят трибутилфосфатом, находящимся в равновесии с 6 N HCl , порциями по 15 мл по схеме Буша и Денсена [920]. После встряхивания воронки с жидкостью в течение 1 мин. и последующего разделения слоев водную фазу помещают в прежний стакан, в который добавляют 1—2 капли H_2O_2 , нагревают для окисления Ir(III) до Ir(IV) . Охлаждают раствор и переносят во вторую делительную воронку, куда добавляют свежую порцию трибутилфосфата. В первую воронку с экстрактом вводят 15 мл HCl . Обе воронки встряхивают.

После разделения водные слои отделяют и обрабатывают, как описано выше. Водный слой из второй воронки переносят в третью воронку и экстрагируют свежей порцией ТБФ. Водный слой первой воронки помещают во вторую воронку и перемешивают с находящимся там органическим слоем. К органическому слою первой воронки добавляют HCl и встряхивают. Отстоявшийся водный слой третьей воронки сливают в стакан № 1, а к органическому слою добавляют водный слой из второй воронки и перемешивают. К органическому слою второй воронки приливают водный слой первой воронки, встряхивают, отстаивают и помещают в органический слой в стакан № 2. Водный слой третьей воронки сливают в стакан № 1, а к органическому слою третьей воронки добавляют водный слой второй воронки, встряхивают и отстаивают. Органический слой помещают в стакан № 2, а водный — в стакан № 1. Из органической фазы иридий можно удалить рекстракцией 25%-ной HNO_3 , насыщенной NaNO_3 (четырьмя порциями по 15 мл).

Отделение от родия три-*n*-октиламином [607]. Метод основан на образовании в солянокислом растворе хлороиридатом(IV) сое-

динения с ионом три-*n*-октиламмония, экстрагируемого в органическую фазу. Родий(III) не образует подобных соединений. Экстракцию проводят в приборе Кирка [1330]. При экстракции из 6*N* HCl коэффициент распределения Rh(III) и Ir(IV) соответственно равны 0,05 и 3,65. Фактор разделения равен 73. Метод применим для количеств родия и иридия порядка 3 *мг-ат/л* при соотношении Rh : Ir = 1 : 1.

Отделение от родия в виде хлороиридата тетрафениларсония [1752]. Иридий, находящийся в 0,1 *N* HCl в виде $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, извлекают в виде $(\text{Ph}_3\text{As})_2[\text{IrCl}_6]$ равным объемом 1% раствора хлорида тетрафениларсония в хлороформе. Один миллилитр этого раствора может извлечь не более 0,069 *мг* иридия. Метод пригоден для отделения микрограммовых количеств иридия от миллиграммовых или больших количеств родия. Извлечение иридия составляет 99%.

Иридий в экстракте определяют спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность при 495 *нм*.

Содержание NaCl оказывает большое влияние на экстракцию. Коэффициент высаливания равен 0,6. Ограниченные количества Pt, Pd и Os не мешают, однако количественных данных не приведено. Не указан также способ удержания иридия в растворе в четырехвалентном состоянии.

Отделение от родия экстракцией соединения с диантипирилпропилметаном [100]. Для отделения иридия от родия используют способность иридия образовывать с диантипирилпропилметаном соединение ониевого типа $[\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{O}_2\text{N}_4\text{H}]_2[\text{IrCl}_6]$, которое хорошо экстрагируется дихлорэтаном. Метод пригоден для экстракции до 10 *мг* металла. После разделения получают родий спектрально чистым от примеси иридия. В органической фазе найдены следы родия, и для получения иридия спектрально чистым по родию необходимо увеличить число ступеней экстракции.

Подобным же образом можно отделить родий от платины и палладия. Разделение проводят в растворах комплексных хлоридов в 1 *N* HCl.

Операция экстракционного разделения многоступенчатая. Ее проводят по схеме Буша и Денсена [920]. Родий собирается в водной фракции, иридий — в органической.

Отделение палладия

Отделение от платины экстракцией комплекса с *n*-нитрозодиметиланилином хлороформом [1944]. Метод предложен для разделения микрограммовых количеств платины и палладия, но не рекомендуется для количеств, превышающих 1 *мг*.

К раствору комплексных хлоридов (10 *мл*) добавляют ацетатный буфер (рН 2—5), 0,5 *мл* этанольного раствора *n*-нитрозодиметиланилина (5 *мг/мл*) и 5 *мл* 95%-ного этанола. Экстрагируют комплекс палладия 10 *мл* хлороформа повторно до тех пор, пока водный слой не станет бесцветным. В органической фазе определяют палладий [382], в водной фазе после разрушения органических веществ определяют платину.

Отделение от платины керосином, не очищенным от серосодержащих соединений [741]. Керосин, не очищенный от серосодержащих соединений, избирательно экстрагирует палладий(II) из 2*N* солянокислого раствора комплексных хлоридов. Метод предложен для разделения 200—1000 мг Pt и Pd.

Отделение от родия экстракцией комплекса с салицилальдоксимом [1073]. Метод основан на избирательной реакции палладия в растворах хлоридов с салицилальдоксимом и последующей экстракции этого соединения. Родий из водного слоя извлекают диэтилдитиокарбаматом. Метод пригоден для разделения 5—100 мкг/мл каждого металла. Присутствие Au, Pt, Os и Ru мешает определению и приводит к ошибке + 1—5%.

К 20 мл солянокислого раствора комплексных хлоридов Pd(II) и Rh(III) добавляют 20 мл 1,5%-ного раствора салицилальдоксима в 4-метил-2-пентаноне и энергично перемешивают. Затем с помощью 0,5 *M* раствора NH₄OH доводят рН раствора до $3,2 \pm 0,2$. Реакционную смесь оставляют на 1 час, время от времени перемешивая, после чего органическую фазу, содержащую палладий, отделяют.

Отделение от других платиновых металлов и золота экстракцией в виде соединений с диоксимами [1290]. Соединения палладия с диоксимами хорошо растворяются в большинстве органических растворителей. Экстракция этих соединений может быть использована как для отделения больших количеств палладия, так и для отделения его микроколичеств, которые методами осаждения не могут быть обнаружены.

Метод был проверен для субмикроколичеств палладия ($5 \cdot 10^{-8}$ г) в присутствии 1 г CaCl₂, 1 г AlCl₃, 10 мг Pt, Rh, Ir.

При однократной экстракции извлекается $90 \pm 3\%$ (из $5 \cdot 10^{-8}$ г) палладия. Ниже приводится методика отделения микроколичеств палладия (0,01—0,02 мг) от платины диметилдиоксимом [1290].

50 мл 3%-ного по объему солянокислого раствора помещают в делительную воронку, добавляют 2 мл 1%-ного водного раствора натриевой соли диметилдиоксима. Образовавшееся соединение экстрагируют двумя порциями хлороформа по 5 мл каждая. Для того чтобы платина не переходила в органический слой, перед экстракцией добавляют в раствор несколько капель HNO₃.

Отделение от платиновых металлов экстракцией его соединений с α -нитрозо- β -нафтолом и β -нитрозо- α -нафтолом. Соединение палладия с нитрознафтолом растворимо в органических растворителях, что может быть использовано для отделения малых количеств палладия (до 0,001 мг/мл) от других платиновых металлов (см. табл. 80 и гл. IV).

Отделение в виде рейнеката [1863]. Палладий образует с диаминотетрароданохроматом аммония NH₄·[Cr(SCN)₄(NH₃)₂] краснокоричневый осадок, который растворяется в метилэтилкетоне. Для количественного извлечения экстракцию ведут из 0,1—0,75 *M* HCl в присутствии большого избытка соли Рейнеке. Метод предло-

жен для отделения 1—1000 $\mu\text{кг}$ Pd. Присутствие Au, Fe, Hg в отношении 1 : 10³, Pt, Rh — 1 : 200 не мешает извлечению; медь при соотношении 1 : 10³ несколько снижает извлечение палладия.

Отделение серусодержащими фосфорорганическими реагентами [1064]. Платина и палладий извлекаются этими реагентами лучше, чем остальные платиновые металлы. Коэффициент распределения в значительной степени зависит от формы комплексного соединения и природы кислоты в водном растворе. Три-*n*-октилфосфинсульфид $(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{PS}$ [1064] извлекает палладий(II) из 1 М HNO_3 с коэффициентом распределения, равным 950; при увеличении концентрации HNO_3 величина его падает до 72 (7 М HNO_3).

Исследовали экстракцию Pd(II) из HCl и сернокислрой среды ди-*n*-бутилфосфотрионозой кислотой $(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_2\text{P}(\text{O})\text{SH}$. Из 0,1—6 М HCl палладий извлекается на 100%, из H_2SO_4 — на 99%. Ir(IV) и Pt(IV) при этом не извлекаются [1197].

Отделение в виде комплексного соединения, содержащего трифенилстибин [1741]. Метод основан на образовании комплексным йодидом палладия в слабокислом растворе соединения с трифенилстибином Ph_3Sb , хорошо экстрагируемого многими органическими растворителями, в том числе и циклогексаном. Предполагают, что соединение имеет состав *транс*- $\text{PdJ}_2(\text{Ph}_3\text{Sb})_2$. Остальные платиновые металлы, исключая платину, подобной реакции не дают. Платина(IV) восстанавливается до платин(II) и реагирует подобно палладию. Добавление сульфат-иона предотвращает реакцию. Наименьшее количество палладия, которое можно отделить и обнаружить этим методом, составляет 0,1 $\mu\text{кг}/2\text{мл}$. Определению не мешают следующие металлы при соотношении (1 : 1000) : Ru(III), Rh(III), Ir(III), Pt(II), (IV), Ag(I), Au(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Hg(II), Sn(IV), Pb(II), анионы NO_3^- , ClO_4^- , BrO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} и многие другие. Присутствие CN^- мешает определению. В присутствии Cu(II), Ag(I), Pb(II) осадки, образующиеся в водной фазе, мешают отделению [927].

Отделение от родия и некоторых неблагородных металлов в виде комплексного иодида тетраэтиленгликольдиметилловым эфиром [1955]. Комплексный иодид Pd(II) образует с тетраэтиленгликольдиметилловым эфиром экстрагируемое соединение оксониевого типа $[\text{H}_3\text{COCH}_2(\text{CH}_2\text{OHCH}_2)_2\text{CH}_2\text{OCH}_3][\text{PdJ}_4]_n$. Метод пригоден для отделения 1,5—150 $\mu\text{кг}$ Pd в 150 мл в присутствии избытка родия (Pd : Rh = 1 : 50) и некоторых неблагородных металлов: Ni(II), Co(II), Mn(II), Zn(II) при соотношении Pd : M = 1 : 10⁴. Платина, медь(II) и железо(III) мешают. Коэффициент распределения палладия равен 100. В органической фазе определяют палладий спектрофотометрически, измеряя оптическую плотность при 340 нм.

Отделение от платины, золота и некоторых неблагородных металлов в виде соединений с монозамещенными ацетиленами [1951]. Комплексный хлорид палладия образует с изопропил- и фенил-ацетиленом соединения состава $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Pd} - \text{C} \equiv \text{CR}$, которые хорошо растворимы в органических растворителях и позволяют

селективно извлекать из раствора небольшие количества палладия. Реакция специфична для палладия и позволяет отделять 0,4—6 *мкг/мл* Pd от 1000-кратного избытка платины и 10^4 -кратного избытка Fe(III), Co(II), Zn(II). В присутствии золота при соотношении Pd : Au = от 1 : 10 до 1 : 40 ошибка составляет +0,9 ÷ —2%. Присутствие азотной кислоты до 1 *мл* на 150 *мл* и KNO₃ до 3 *г* на 50 *мл* не мешает определению.

В органической фазе определяют палладий фотометрически, измеряя оптическую плотность при 317 *нм*. Окраска устойчива в течение 10 час. Коэффициент распределения равен 100.

Отделение платины

Отделение от палладия и родия трибутилфосфатом [840]. Метод рекомендуется для разделения двойных смесей платина — палладий и платина — родий при содержании металлов до сотых долей грамма. С помощью меченых атомов [851] проверено извлечение наногаммовых количеств платины. Оказалось, что возможно извлечение 50 *нг* Pt в присутствии 10 *мг* Ag, Rh, Au, Pd, Ru, Os, Pb, Ni.

Раствор комплексных хлоридов выпаривают досуха на водяной бане. Остаток растворяют в 3 *N* HCl, насыщенной NaCl и трибутилфосфатом. Раствор нагревают 10 мин. на водяной бане и проводят экстракцию трибутилфосфатом в делительной воронке или в приборе для противоточной экстракции.

Платина переходит в органический слой, родий и палладий остаются в водном слое. Из органической фазы платину можно рекстрагировать 25%-ной HNO₃, насыщенной NaNO₃.

Отделение от родия солянокислым триоктиламином [167]. Метод проверен для смесей, содержащих в сумме 30 *мг* металлов. Он оказался пригодным для извлечения платины из растворов, содержащих 50 *нг* — 2 *мг* Pt в присутствии 10 *мг* Rh [851]. Коэффициент разделения Pt/Rh равен 120. Средняя квадратичная ошибка для платины ± 0,23%; для родия ± 0,34%. Разделение проводят в растворе комплексных хлоридов в 2*N* HCl с помощью раствора триоктиламина в толуоле.

Отделение от палладия 2-теноилтрифторацетоном [999]. Метод разделения основан на том, что палладий и платина взаимодействуют с 2-теноилтрифторацетоном в различных условиях. Извлечение платины начинается при pH 2 и при концентрации кислоты 5—9*N* достигает максимума. Палладий начинает экстрагироваться при pH 1, 100%-ное извлечение достигается при pH 4,2—8. Соединение палладия желтого цвета, платины — бесцветное. Метод проверен для 147—440 *мкг* Pt и 480—1450 *мкг* Pd. Родий определению не мешает.

Отделение от иридия(IV) в виде соединений, образованных комплексными иодидами и диантипирилпропилметаном [520]. Метод основан на различии экстракционной способности соединений иодидов Pt(IV) и Ir(IV) с диантипирилпропилметаном, зависящей от состава водной фазы. Он предложен для концентраций 10^{-4} —

10^{-6} М. При однократном извлечении можно получить растворы, содержащие 99,8% платины и ~ 82% иридия.

К небольшому объему 10^{-4} — 10^{-6} М раствора комплексных родидов Pt(IV) и Ir(IV) в 0,05—0,1 М КJ добавляют равный объем 10^{-2} М раствора диантипирил-пропидметана в хлороформе и извлекают платину. Затем в водной фазе переводят иридий в комплексный хлорид, окисляют до Ir(IV) и извлекают из 0,5—1,0 М солянокислого раствора 10^{-1} М раствором реагента в дихлорэтане. Реэкстракцию проводят, добавляя на 5 мл органической фазы 1—3 капли концентрированной HNO_3 .

Отделение в виде соли фосфония от других платиновых металлов, серебра и золота [1744]. Метод основан на образовании роданидом платины(IV) соли с тетрафенилизопропилфосфонием, хорошо растворяющейся в органических растворителях. Серебро и платиновые металлы, за исключением Pd и Ir(IV), а также золото не мешают определению.

Во избежание помех от мешающих элементов предложено несколько вариантов методики. При получении комплексного роданида рекомендуется облучать растворы комплексного хлорида Ir(IV) лампой накаливания, так как, по мнению авторов, нагревание растворов ведет к частичному восстановлению платины до Pt(II). Метод предложен для отделения 15—250 мкг/мл платины.

Разделение многокомпонентных систем платиновых металлов

Большинство методов, предложенных для разделения платиновых металлов в чистых растворах, относятся к разделению бинарных, тройных и четверных систем. Исключение составляет экстракционная схема [134], позволяющая разделить все платиновые металлы, кроме осмия.

Наиболее широкое практическое применение получили экстракционные схемы разделения платины, палладия, родия и иридия [1081], основанные на групповом отделении платины и палладия от родия и иридия. Чаще всего эти группы элементов разделяют в виде иодидных комплексов экстракцией трибутилфосфатом в гексане или экстракцией комплексов с диэтилдитиокарбаматом из раствора иодидов. Последующее разделение платины и палладия производится экстракцией комплекса палладия с *n*-нитрозодиметиланилином [1944], а родия и иридия — экстракцией родия трибутилфосфатом из раствора хлоридов [1919]. Эти экстракционные схемы были использованы при анализе большинства природных объектов — руд, минералов, метеоритов, а также их пробирных концентратов (см. гл. VII).

Упомянутые методы группового отделения платины и палладия от родия и иридия, а также методы отделения этих металлов друг от друга приведены выше. Для разделения микроколичеств (десятых долей микрограмма) платины, палладия и родия может быть применен метод экстракции гексаном смешанных роданидо-пиридиновых комплексов [1109].

Разделение платины, палладия и золота последовательной экстракцией диметилдиоксимом и дитизоном [1290, 1483]. Метод разделения 0,1—0,01 мг платины, палладия и золота основан на последовательном извлечении из раствора этих металлов в смеси HCl и HNO₃. Вначале экстрагируют палладий хлороформом в виде соединения с диметилдиоксимом и определяют его в экстракте методом титрования дитизоном (см. гл. IV). Затем экстрагируют золото раствором дитизона в четыреххлористом углероде и определяют его методом экстракционного титрования.

Добавление NaBr (0,1 мл 10%-ного раствора на 10 мл) устраняет помехи, вызываемые присутствием серебра, которое, подобно золоту, окрашивает раствор дитизона. В водной фазе определяют платину микротитрованием дитизоном или другими методами (см. стр. 244). Метод пригоден для разделения и определения платины, палладия и золота в растворах, содержащих серебро, например, для анализа серебряных королек.

Разделение палладия, рутения и родия при помощи 8-оксихинолина и тетрафениларсония [1272]. Палладий, рутений и родий образуют экстрагируемые комплексы с 8-оксихинолином. Рутений и палладий — в одних и тех же условиях без нагревания при pH 6,4, родий — только при нагревании. Для разделения этих трех металлов предложено вначале извлекать палладий избирательной экстракцией при помощи иодида трифенилметиларсония [Ph₃CH₂As]I, затем отделять рутений 8-оксихинолином, после чего нагреть раствор и извлечь из него этим же реагентом родий.

Разделение палладия, платины и родия экстракцией соединений с *n*-нитрозофениламином [1549]. Комплексные хлориды платиновых металлов по-разному взаимодействуют с водно-спиртовым раствором *n*-нитрозофениламина. Палладий при комнатной температуре образует соединение Pd(NOС₆H₄NHC₆H₅) пурпурного цвета, хорошо растворимое в хлороформе и этилацетате. Платина и родий вступают во взаимодействие с этим реагентом лишь при нагревании, причем в хлороформе и этилацетате растворяется только соединение платины. Иридий и цветные металлы, обычно сопутствующие платиновым металлам, разделению не мешают.

Метод предложен для разделения десятых — сотых долей миллиграмма платиновых металлов.

Разделение бинарных и тройных смесей платиновых металлов трибутилфосфатом, амилацетатом и метилизобутилкетонем [838]. Методом многоступенчатой противоточной экстракции можно успешно разделять бинарные и тройные смеси платиновых металлов, находящихся в растворе в виде комплексных бромидов.

Растворы комплексных бромидов готовят обработкой хлоридов HBr. Для этого исходный раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 25 мл 48%-ной HBr и снова выпаривают. Затем растворяют в 4,3 М HBr и переносят в прибор для экстракции. С помощью трибутилфосфата (90% ТБФ + 10% бензола) родий и платину (родий и палладий) количественно разделяют за 10

ступеней; родий и иридий за 3 ступени. Тройная смесь Pd, Rh, Ir разделяется метилизобутилкетонам за 90 ступеней. Смесь Pd, Rh, Pt можно разделить амилацетатом и метилизобутилкетонам за 90 стадий. Метод исследован для концентраций (в мг/мл): Pt — 2,15; Pd — 1,96; Rh — 2,24 и Ir — 3,04.

Разделение осмия, платины и иридия различными органическими растворителями в виде комплексов с пирокатехином [1272]. Метод основан на избирательном извлечении комплексов осмия, платины и иридия с пирокатехином разными органическими растворителями. Метод пригоден для разделения следующих количеств металлов (в мг/мл): Os—6—100, Pt — 7—100, Ir—12—100. Тяжелые металлы определению не мешают. Осмий экстрагируют хлороформом, затем отделяют платину экстракцией ее комплекса с пирокатехином изобутилметилкетонам или диэтилкетонам. Иридий извлекают экстракцией 25 мл амилацетата. После разделения металлы можно определять колориметрическими методами.

Экстракция платины, палладия, золота и серебра дитизоном из сернокислй среды [1304]. Предложен метод извлечения Pt, Pd, Au и Ag в виде дитизонатов из сернокислй растворов в широком диапазоне концентрации серной кислоты, от pH 6 до 12 N. Метод пригоден для концентрирования этих металлов.

Сернокислый раствор помещают в делительную воронку и встряхивают 1 мин. с 10 мл 0,01%-ного раствора дитизона в бензоле. Органический слой отмывают от избытка дитизона разбавленным раствором щелочи. Палладий извлекается на 100% в интервале концентраций H_2SO_4 от pH 5 до 12 N, платина(II) — из 1,0—10,5 N, золото — из 7 N H_2SO_4 и более кислых растворов, серебро — из сернокислй растворов с кислотностью pH 6 до 14 N. Медь экстрагируется совместно с этими металлами вплоть до 10 N H_2SO_4 .

В работе не указано, как готовят сернокислые растворы перед экстракцией, так как в зависимости от температурной обработки сернокислй растворов состав соединений платиновых металлов в них может быть различным, и это может сказываться на полноте извлечения.

Схема экстракционного разделения платины, палладия, родия, иридия и рутения при помощи бромида тетраоктиламмония [134]. В солянокислой среде Pt(IV), Pd(II) и Ir(IV) имеют более высокие коэффициенты распределения по сравнению с Ir(III), Ru(III), Rh(III), что позволяет осуществить их разделение. Однако высокие коэффициенты распределения в свою очередь затрудняют реэкстракцию Pt, Pd и Ir(IV) концентрированной соляной кислотой.

При разработке схемы использованы принципы дифференцирующего действия разбавителя, который позволяет регулировать величину коэффициента распределения и выбрать такое его значение, при котором возможна реэкстракция. В качестве разбавителя выбрана каприловая кислота, снижающая величину коэффициента распределения платиновых металлов вследствие взаимодействия с экстрагентом за счет водородных смесей с образованием соединения $[(C_8H_{17})_4NBr]_2(HR)_2$ (где $R = CH_3(CH_2)_6COO$). Для улучшения

условий разделения использовано также изменение степени окисления элементов. В качестве восстановителей применяют гидразинхлорид и гидроксилламинхлорид.

Предложено два варианта схемы, один из которых включает предварительное отделение рутения отгонкой в виде RuO_4 из сернокислого раствора. Ниже приведен вариант разделения без предварительного отделения рутения для смесей, в которых содержание Pt и Pd превышает содержание Ru, Ir и Rh. Метод проверен для следующих количеств элементов (в мг): Pd — 58,89, Pt — 17,10, Ru — 0,65, Rh — 0,75, Ir — 0,12. Относительное отклонение (в %) при определении этих элементов после разделения составляет: Pd — 2; Pt — 1; Rh — 6; Ir — 7; Ru — 2.

Для отделения Pt и Pd от Ru, Ir и Rh раствор комплексных хлоридов в 1 M HCl помещают в коническую колбу, разбавляют до 15 мл, прибавляют раствор гидразинхлорида в 1 M HCl в 100-кратном избытке в молях по отношению к сумме Ir + Ru и выдерживают 5—6 мин. при 50—60°C. Охлаждают, помещают раствор в делительную воронку, добавляют 10 мл раствора тетраоктиламмонийбромиды (0,3 M раствор в смеси, содержащей 90% толуола и 10% каприловой кислоты) и встряхивают 5 мин. Экстракцию повторяют 2—3 раза со свежей порцией экстрагента до полного обесцвечивания органического слоя. Платина и палладий переходят в органическую фазу. Остальные металлы остаются в водной фазе.

Из органической фазы Pt и Pd реэкстрагируют равным объемом концентрированной HCl в течение 3—5 мин. Реэкстракцию повторяют до полного обесцвечивания органического слоя. Затем реэкстракт выпаривают на водяной бане до влажных солей, растворяют в 4 мл 1 M HCl и проводят повторную экстракцию и реэкстракцию, как описано выше. Если содержание Ir больше, чем Pt и Rh, проводят операцию не один, а 2 раза. В реэкстракте разделяют платину и палладий диметилдиоксимом.

В водной фазе, полученной после первоначальной и повторной экстракции, отделяют Ru от Rh и Ir. Для этого раствор выпаривают до влажных солей, прибавляют 10 мл концентрированной HNO_3 , снова выпаривают до влажных солей, затем обрабатывают 3—4 раза концентрированной HCl. В результате этой операции Ru переводят в $[\text{RuNOCl}_6]^{2-}$, а Rh и Ir в комплексные гексахлориды. Влажные соли растворяют в 4 мл 1 N HCl, обрабатывают гидроксилламинхлоридом, как указано выше, и экстрагируют рутений в течение 5 мин. равным объемом 0,1 M раствора $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBrg}$ в толуоле. Операцию повторяют 2 раза. Органические фазы объединяют и реэкстрагируют из них рутений равным объемом концентрированной HCl 2—3 раза. Реэкстракт оставляют для определения в нем рутения.

Если содержание иридия превышает содержание родия, то проводят их разделение. Водную фазу, оставшуюся после извлечения рутения, выпаривают до влажных солей, приливают окислитель — царскую водку — для разрушения гидроксилламина и переводят в хлориды. Влажный остаток растворяют в 1 N HCl, добавляют 4—6 капель 30%-ной H_2O_2 и кипятят 5—7 мин. для разрушения избытка окислителя.

Раствор помещают в делительную воронку и экстрагируют иридий, встряхивая 5 мин, с 0,2 M раствором $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBrg}$, растворенным в смеси 90% хлороформа и 10% каприловой кислоты. Экстракцию повторяют 2—3 раза. Затем органические фазы объединяют и реэкстрагируют иридий несколькими порциями концентрированной HCl, воды и HNO_3 .

Реэкстракт упаривают, разрушают органические вещества, переводят металлы в хлориды и проводят всю операцию разделения повторно. Реэкстракт, полученный после последней операции, оставляют для определения иридия. Водные фазы объединяют и оставляют для определения родия. Выделенные металлы можно определять в зависимости от их содержания известными колориметрическими методами. Авторы использовали SnCl_2 для определения Pt, Pd, Rh, тиомочевину для Ru, а Ir определяли в виде $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

Схема экстракционного разделения микроколичеств платины, палладия, золота, серебра, меди и железа в виде солей, образованных комплексными роданидами и трифенилизопропилфосфинами [1743]. Метод основан на селективном извлечении различными органическими растворителями комплексных соединений роданидов металлов с изопропилфенилфосфонием. После удаления железа 2-метилциклогексанолом извлекают бесцветный комплекс серебра. При отделении платины используют ее способность образовывать указанный комплекс при нагревании раствора. Для получения экстрагируемого соединения платины раствор нагревают 10 мин. при 65—70° С на водяной бане, охлаждают и извлекают желтый комплекс экстракцией трибутилфосфатом. Затем последовательно извлекают красный комплекс меди метилизобутилкетонем и желтый комплекс палладия — циклогексанолом. Минимальные количества металлов, которые можно разделять этим методом, составляют (в *мкг*): для Pt — 2—5, Au — 2, Ag — 1,0, Fe — 0,1, Cu — 0,5. Максимальные количества, для которых проверяли этот метод, — 5 *мкг* Au и по 200 *мкг* Pt и Pd. Метод был применен для анализа сплава, содержащего указанные компоненты.

МЕТОДЫ ИОННООБМЕННОЙ, ХРОМАТОГРАФИИ НА КОЛОНКЕ

Методы ионного обмена применяют в анализе платиновых металлов главным образом для разделения бинарных и тройных смесей этих элементов или для извлечения отдельных металлов из многокомпонентных смесей, содержащих благородные и неблагородные металлы. Однако наиболее широкое применение получили ионообменные методы концентрирования металлов и отделения их от преобладающих количеств неблагородных металлов.

Для разделения платиновых металлов методом ионного обмена используются почти все различия в свойствах, которые позволяют разделять эти элементы при помощи химических методов. Так, разделение платины, палладия, родия и иридия на анионите в ОН-форме аналогично гидролитическому методу отделения платины (IV) от родия. Разделение на сильноосновных катионитах основывается, по-видимому, на образовании труднорастворимых соединений платины и иридия с четвертичными основаниями, являющимися функциональными группами таких ионитов. Предложены методы, основанные на избирательном образовании на смоле комплексов с органическими реагентами одним из металлов.

Сорбция платиновых металлов на катионитах главным образом определяется составом комплексов этих элементов в растворе, зависит от их устойчивости, концентрации лиганда, кислотности раствора, времени хранения раствора и других факторов. Из разбавленных растворов HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4 платиновые металлы способны количественно осаждаться на катионите (типа Дауэкс-50). Извлечение металлов из 0,1 *N* кислоты происходит сравнительно

легко, если отсутствуют такие комплексообразующие лиганды, как хлорид-ион. Коэффициент распределения $Rh(III)$ равен 80—100.

Особое внимание при изучении катионообменных процессов привлекали перхлоратные растворы, используемые, например, при осаждении на катионитах родия, палладия, иридия и рутения или для разделения родия и палладия последовательным элюированием с катионита соляной кислотой различной концентрации и др. Методы катионного разделения основаны также на различной склонности металлов к образованию катионных комплексов с аммиаком, пиридином, тиомочевинной и на их различной устойчивости.

Образование в солянокислой среде анионных форм комплексных хлоридов платиновых металлов, обладающих разной устойчивостью, позволяет их использовать для анионообменного разделения этих элементов. В растворе HCl палладий прочно удерживается смолой Дауэкс-1, коэффициент распределения уменьшается от 1600 до 40 с увеличением кислотности раствора от 0,1 до 11,6*N*. Платина(IV) ведет себя подобным образом, однако она значительно прочнее удерживается смолой, так же как $Os(III)$, $Ir(IV)$, $Rh(IV)$, коэффициенты распределения которых достигают 10^4 и 10^2 в 0,1 *N* и 11,6 *N* HCl соответственно [323, 1357]. Иридий(III) и родий(III) не остаются на смоле при концентрации соляной кислоты 6*N*, и даже при более низких концентрациях адсорбция их мала, но в 0,1*N* кислоте коэффициент распределения достигает значения 40. Иридий(IV) более прочно в этих условиях удерживается смолой.

Поведение платиновых металлов в системах водно-органических растворителей, содержащих соляную кислоту, при взаимодействии со смолами типа Дауэкс рассмотрено в работе [1352]. Палладий в форме нитрата избирательно поглощается сильноосновным анионом типа Дауэкс-1. Родий слабо поглощается из азотнокислой среды (0,1—5 *N*), а иридий(IV) в пределах кислотности 0,1—14 *N* совсем не поглощается [1351]. В смеси азотной и фтористоводородной кислот (8 *N* HNO_3 и 0,2 *N* HF) коэффициенты распределения иридия, платины и палладия равны соответственно 100; 80 и 20, а при более низкой кислотности они еще выше для иридия и платины [1250]. Платина(IV) и палладий(II) в значительной степени поглощаются этими анионитами из 1—24 *N* растворов HF , а родий(III) и рутений(IV) не поглощаются [1076].

Разделение и поглощение платиновых металлов анионитами в гидроксоформе изучалось в работах [860, 861]. Для разделения рутения и осмия и их отделения от других платиновых металлов ионообменных методов предложено мало. Это, по-видимому, связано с тем, что оба этих элемента можно легко отделить от остальных платиновых и цветных металлов отгонкой в виде их четырехокисей. Распространению ионообменных методов при анализе рутения и осмия препятствует также то, что их соединения в водных растворах легко гидролизуются, а при соприкосновении с органическими соединениями происходит их восстановление до низших степеней окисления и даже до металла.

Применение ионообменных методов в анализе платиновых металлов подробно освещено в [79, 1351]. В табл. 82 приведены методы разделения платиновых металлов, основанные на использовании ионного обмена.

Разделение бинарных смесей платиновых металлов

Разделение родия и иридия на анионитах. Для ионообменного выделения из растворов родия и иридия используют обычный прием, применяемый для всех платиновых металлов — получение устойчивых анионных хлорокомплексов и поглощение их анионитом [969, 1075]. Разделение родия и иридия достигается избирательным элюированием поглощенных анионитом элементов [969]. Иридий прочно удерживается анионитом, и его элюируют обычно довольно концентрированным раствором соляной кислоты (6 *N*). Иногда эту операцию приходится проводить при нагревании в аппарате Сокслета [850].

Родий от иридия отделяют, используя также различие в адсорбционной способности анионных хлорокомплексов Ir(IV) и Rh(III). Предполагают, что это различие связано с тем, что Ir(IV), подобно Pt(IV), образует с анионитом соединение типа солей аммония. Трудность таких методов заключается в удерживании иридия в растворе в степени окисления (IV), для чего применяют бромную воду [954] и $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ [850]. Родий(III) также можно извлекать путем комплексообразования с анионитами, содержащими четвертичные аминогруппы (АВ-27, АН-1, АН-9, АВ-17, АВ-18). Из растворов 1,3 *N* HCl поглощается более 95% родия [399].

Ниже приведена методика разделения, основанная на указанных выше свойствах иридия(IV). В качестве ионообменника используют анионит IRA-400 в Cl-форме.

Пробы, содержащие родий и иридий в количестве 0,5 мг в виде комплексных хлоридов, выпаривают досуха с несколькими миллилитрами концентрированной HCl и 6 мг NaCl [850]. Сухие соли растворяют в 2 мл 0,8 *N* HCl и переносят по каплям в маленькую колонку (слой смолы 2 см), заполненные анионитом Амберлит Cl-400 в Cl-форме. (Размер колонки 12 × 0,5 см, величина зерен 70—100 меш.) Анионит на колонке предварительно промывают 100 мл воды и 10 мл раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. Стаканы дважды обмывают 2 мл подкисленной воды. Раствор пропускают через колонку со скоростью 50 мл/час.

Родий элюируют раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ (90 мл)¹. Вытекающий раствор вместе с элюатом пропускают через колонку с катионитом для удаления церия. Фильтрат выпаривают почти досуха, добавляя несколько миллилитров 30%-ной H_2O_2 для разрушения органических веществ, попавших из катионита.

Затем раствор кипятят для разложения H_2O_2 и родий определяют колориметрическим методом. Иридий снимают со смолы в аппарате Сокслета 6 *M* HCl (15 мл) и после разрушения органических веществ перекисью водорода, определяют его.

Разделение родия и иридия на катионитах. Родий отделяют от иридия, получая с одним и тем же лигандом разноименно заряженные комплексы. Так, известны методы, основанные на получении комплексов с тиомочевинной [839] и пиридином [476, 477].

¹ 10 мл 0,1 *M* раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ добавляют к 100 мл 0,8 *M* HCl.

Разделение в виде комплексных соединений с тиомочевиной [839].

При действии тиомочевины в слабосолянокислом растворе на комплексные хлориды родия(III) и иридия(III) образуются комплексы, в которых иридий входит в состав аниона, родий — в состав катиона. На этом основан метод их разделения, который пригоден для миллиграммовых количеств металлов.

Раствор, содержащий 3 мг Rh и 6 мг Ir, выпаривают до влажных солей, добавляют 2 мл смеси HCl и HNO₃ и снова выпаривают, затем переводят в хлориды. Остаток растворяют в 0,3 M HCl, добавляют необходимое количество твердой тиомочевинки и оставляют на 1 час на водяной бане. Чтобы объем раствора оставался постоянным, добавляют время от времени 0,3 M HCl.

Затем раствор охлаждают и пропускают через катионит Дауэкс 50 W-X8 в H-форме, помещенный в колонку размером 1,4 × 17,5 см. Скорость пропускания раствора 2—3 мл/мин. Соединение родия адсорбируется катионитом в верхней части колонки в виде оранжевой зоны. Для полного удаления иридия колонку промывают 100 мл 3 N HCl и присоединяют элюат к основному раствору иридия. Родий элюируют 6 M HCl при 74° С.

Для разделения родия и иридия в виде хлоропиридиновых комплексов [476, 477] предложено два метода. Один из них основан на различии в скорости образования комплексных катионов родия и иридия с пиридином состава $[M^{III}Py_4Cl_2]^+$. Образование дихлоротетрапиридинового комплекса родия проходит примерно в 6,5 раз быстрее, чем у иридия. Это позволяет отделить родий от иридия в материалах с преобладающим содержанием родия.

Другой метод основан на получении противоположно заряженных хлорпиридиновых комплексов родия и иридия. Если к раствору хлоропиридиновых комплексов Rh(III) и Ir(III) добавить окислитель, то иридий окисляется и образует нейтральный комплекс $[IrPy_2Cl_4]$. Последний мало растворим и может задержаться катионитом. Поэтому действием восстановителя его переводят снова в соединение Ir(III) состава $[IrPy_2Cl_4]^-$. Родий при всех этих операциях остается в форме катиона $[RhPy_4Cl_2]^+$. Метод пригоден для отделения родия от преобладающих количеств иридия.

Метод отделения катионной аквоформы родия от анионной формы иридия [1458] основан на получении родия в катионной форме путем растворения гидратированной окиси родия в разбавленной HCl.

К анализируемому раствору, содержащему по 0,5 мг родия и иридия, добавляют 7 M раствор NH₄OH. Выделившийся гидратированный оксид родия растворяют, добавляя 2 N HCl. Полученный раствор пропускают через анионит Амберлит IRA-400. Родий, находящийся в растворе в виде катиона, проходит в фильтрат, иридий задерживается на колонке. Его элюируют 50 мл 6 N HCl. Замечено, что при пропускании через колонку свежеприготовленного раствора количественного разделения не происходит, и необходимо всю операцию разделения проводить повторно.

Отделение родия от платины на сильноосновном анионите [969].

Платину и родий предложено разделять на сильноосновном анионите OAL в Cl-форме. Платина и родий в виде комплексных хлоридов задерживаются анионитом. Родий элюирует 0,2 M HCl. При отделе-

нии со смолы 1—3 мг Rh смывается 96,5% родия. Платину элюируют, пропуская медленно 2 М NH_4OH . Метод применим к анализу платино-родиевого сплава.

Выделение и разделение платины и палладия. Платину и палладий, так же как и другие платиновые металлы, выделяют в виде анионных хлорокомплексов на анионите, с которого их избирательно элюируют [850]. Палладий отделяют от других платиновых металлов в виде катиона, который он образует при действии NH_4OH . В этот комплекс палладий переводят обработкой раствора NH_4OH перед пропусканием через ионит [1452] или непосредственно на катионите, заряженном NH_4 -группами [860]. Кроме того, известны методы, в которых палладий выделяют на колонке в виде осадка. К этим методам относятся осаждение палладия в виде гидроокиси при пропускании через катионит в Na-форме и в виде оксимата, при пропускании через ионит, обработанный салицилальдоксимом [860].

Метод разделения в виде комплексных хлоридов на анионитах [850] основан на различии в сорбируемости анионных комплексных хлоридов платины(IV) и палладия(II).

Раствор комплексных хлоридов платины и палладия выпаривают досуха в присутствии NaCl. Сухие соли растворяют в 1—2 мл воды. Раствор переносят по каплям на анионит Амберлит IRA-400 (< 100 меш) в Cl-форме. Размер колонки 12 × 0,5 см, толщина слоя анионита 3 см. Вначале элюируют палладий 9 N HCl (60 мл), затем платину 2,4 N HClO_4 (75 мл).

Метод разделения на амфотерных ионитах [320, 449] основан на поглощении платиновых металлов амфотерными ионитами и избирательном элюировании платины 0,1 N раствором NaOH.

Амфотерный ионит конденсационного типа с иминоацетатными ионогенными группами предложено применять для концентрирования и разделения микрограммовых количеств платины и палладия [449].

Солянокислый раствор комплексных хлоридов, содержащий 9 мг/л Pt и 1 мг/л Pd, 2 N по HCl пропускают со скоростью 0,5 мл/мин через колонку размером 10 × 0,7 см. Платина и палладий задерживаются ионитом.

Платину элюируют раствором 0,1 N по NaOH и NaCl. Затем колонку промывают водой, 1 N HCl и десорбируют палладий 0,5 N раствором тиомочевины в смеси с 1 N HCl.

Амфотерный ионит с иминокарбонowymi ионогенными группами предложен для отделения платины от палладия и незначительных примесей родия [320].

Раствор комплексных хлоридов платиновых металлов в 0,5 N HCl, содержащий около 100 мг металлов (Pd — 3,2%; Rh — 0,4%), пропускают через колонку, заполненную амфотерным ионитом с иминоацетатной ионогенной группой ($-\text{NHCH}_2\text{COOH}$). Размер колонки 10 × 0,7 см. Анионные комплексы платиновых металлов сорбируются практически полностью в верхней части колонки.

Платину элюируют смесью 0,1 N растворов NaOH и NaCl. Этот раствор добавляют для предотвращения образования гидратированных окислов. Палладий и родий элюируют подкисленным 0,1 M раствором тиомочевины.

Отделение палладия от иридия на катионите [1452]. Для разделения использована способность палладия к образованию комплексных аммиакатов, в которых палладий находится в виде катиона. Аммиачный раствор пропускают через колонку с катионитом Амберлит IR-100 в H-форме. Палладий поглощается катионитом, иридий проходит в фильтрат. Для элюирования палладия используют 1 М HCl. Подобный метод применен и для отделения палладия от других платиновых металлов [1452].

Разделение платины(IV) и иридия(III) при помощи анионита [919]. На анионите Дауэкс А-1 в Cl-форме можно быстро разделить платину и иридий при содержании их в растворе по 10 мг каждого. Метод проверен с помощью меченых атомов. Он основан на избирательном элюировании Pt(IV) и Ir(III). Комплексный хлорид иридия(IV) обрабатывают солянокислым гидроксиламином. При этом он полностью восстанавливается до Ir(III). Платина остается в степени окисления (IV).

К раствору, содержащему по 10 мг платины и иридия, добавляют 2 мл концентрированной HCl и выпаривают почти досуха. Затем добавляют 2 мл 9 N HCl и 2 мл 30%-ной H₂O₂ и снова выпаривают. Приливают 1 мл 3 N HCl, 0,25 мл 10%-ного раствора солянокислого гидроксиламины и нагревают 3 мин. в кипящей водяной бане. Изменение окраски с бурой на желтую указывает на то, что иридий восстановился до иридия(III).

Раствор пропускают со скоростью 1 мл/мин через колонку 5 × 0,5 см, наполненную анионитом Дауэкс А-1 в Cl-форме. Колонка снабжена рубашкой, через которую пропускают воду с температурой 80° С. Иридий полностью элюируют 28 мл 9 N HCl, платину — 11 мл 50%-ной HClO₄. Платину полностью выделить не удастся: 3% платины элюируется совместно с иридием, 0,5% остается на колонке даже после промывания хлорной кислотой.

Селективное извлечение отдельных платиновых металлов из многокомпонентных систем

Отделение родия от платины, палладия и иридия в виде катионного комплекса [850, 1458]. Родий легко образует катионные комплексы, которые получают либо выпариванием растворов родия с хлорной кислотой [1298], либо выделением родия в виде гидратированного окисла и последующим растворением его в разбавленной соляной кислоте. Палладий при этом ведет себя так же, как родий. Другие платиновые металлы при этих условиях сохраняются в виде анионов. Ниже описан метод, основанный на отделении родия на катионите.

Раствор комплексных хлоридов платиновых металлов, содержащий 7—14 мг Rh, 5—20 мг Pt, 8 мг Pd, 7—35 мг Ir, выпаривают в присутствии 100 мг NaCl до 5 мл, добавляют 1%-ный раствор гидрохинона до тех пор, пока окраска не перестанет изменяться. Затем добавляют 5 мл 1%-ного раствора ЭДТА для связывания палладия, кипятят и подщелачивают концентрированным раствором NaOH. Суспензию охлаждают до комнатной температуры, подкисляют 3 N HCl до pH 2,8, после чего для окисления иридия до Ir(IV) в течение 10 мин. пропускают газообразный хлор. Кислотность раствора перед пропуском не должна быть выше pH 3.

Ионообменные методы разделения платиновых металлов

Разделяемые элементы	Исходный раствор	Сорбент	Элюент	Фильтрат	Литература
Rh, Ir	Тиомочевинные комплексы в 0,3 M HCl	Катионит Дауэкс 50 W-X8, H-форма	6 N HCl (Rh)	Ir	[839]
Rh, Ir	Пиридиновые комплексы	Катионит КУ-2, H-форма	6 N HCl при 85—95°C (Rh)	Ir	[476, 477]
Rh, Ir	0,1 N HCl (2% по NaCl), Br ₂	Анионит IRA-400, Cl-форма	0,1 N HCl, содержащая 0,2% NaCl и бромную воду (Rh), 0,5 N NH ₄ OH в 1 M NH ₄ Cl (Ir)	—	[954]
Rh, Ir	2 N HCl	То же	6 N HCl (Ir)	Rh	[954]
Rh, Ir	0,8 N HCl + Ce(SO ₄) ₂	Анионит Амберлит IRA-400, Cl-форма	6 N HCl (Ir), Ce(SO ₄) ₂ (Rh)	—	[850]
Rh	1,3 N HCl	Анионит АВ-18, АВ-27, АН-9, АН-1, АН-17	—	—	[399]
Rh, Pt	Комплексные гидроксочлориды	Анионит OAL, Cl-форма	0,2 N HCl (Rh) 2 M NH ₄ OH (Pt)	—	[969]
Rh от Pt, Pd, Ir	Раствор HCl	Катионит Дауэкс-50, H-форма	3 N HCl (Rh)	Pt, Pd, Ir	[1458]
Rh, Ir, Pd или Rh от Ir	0,1 N NaOH	Анионит Амберлит IR4, Cl-форма	1 N CH ₃ COOH (Rh) 1 N NaOH (Ir), диацетилдиоксим (Pd)	—	[850]
Rh от Ru, Pd, U, Mo, Zn	8 N HCl	Анионит Дауэкс-1×10, Cl-форма	—	Rh	[1075]

Таблица 82 (окончание)

Разделяемые элементы	Исходный раствор	Сорбент	Элюент	Фильтрат	Литература
Rh от Ru, Pd, U, Mo, Zr	Раствор HClO ₄	Катионит Дауэкс-50W X8, H-форма	0,3 N HCl (Pd), 6 N HCl (Rh)	Ru, U, Mo, Zr	[1298]
Pd от Ir	Pd в форме аммиаката	Катионит Амберлит IR-100, H-форма	1 N HCl (Pd)	Ir	[1452]
Pt от Pd	Роданидные комплексы	Диацетиламиноэтил- целлюлоза, SCN-форма	0,02 M NH ₄ SCN + + 2 M HCl (Pt), 0,05 M тиомочевина (Pd)	—	[1255]
Pd от Rh, Ir	0,1 N HCl	Катионит Амберлит IRC-50, Na-форма	1 N HCl	Rh, Ir	[860]
Pd от Rh и Ir	0,1 N HCl	Катионит Амберлит IRC-50 + са- лицилальдоксим	7 N HCl (Pd)	Rh, Ir	[860]
Pd от Rh, Ir, Pt	Комплексные нитриты	Катионит Амберлит IRC-50, NH ₄ -форма	1 N HCl (Pd)	Rh, Ir, Pt	[860]
Pt от Pd	Разбавленная HCl	Анионит Амберлит IRA-400, Cl-форма	9 N HCl (Pd), 2,4 N HClO ₄	—	[1254]
Pt от Pd	2 N HCl	Амфолит	0,1 N NaOH (Pt), 1 N HCl (Pd)	—	[449]
Pt от Ir (III)	3 N HCl	Анионит Дауэкс-A1, Cl-форма	9 N HCl (Ir), 50%-ная HClO ₄ (Pt)	—	[919]
Pt от Rh, Pd	0,5 N HCl	Амфолит	0,1 N NaOH + 0,1 N NaCl (Pt), кислый раствор тиомочевины (Pd, Rh)	—	[320]
Pt от Pd, Rh, Ir	Хлорнокислый раствор	Катионит Дауэкс-50	0,05—0,5 M HCl (Pd), 2 M HCl (Rh), 4—6 M HCl (Ir)	—	[1792]

Раствор пропускают через колонку размером $50 \times 1,4$ см, наполненную 20 г катионита Дауэкс-50 W-X8 в Н-форме, после чего промывают 50 мл 10%-ной хлорной воды. Родий элюируют 3 М НСl. Этим способом получен спектрально чистый родий, свободный от примесей других платиновых металлов. При операции разделения до 10% родия теряется.

Отделение палладия от родия, иридия и платины [860]. Поскольку палладий очень легко образует комплексный аммиакат, его получают не только обработкой анализируемого раствора аммиаком, но и непосредственно на ионите, пропуская раствор комплексных нитритов через катионит в NH_4^+ -форме. На этом основан метод отделения палладия от родия, иридия и платины.

К раствору комплексных хлоридов, содержащему 10—20 мг металлов, добавляют 25%-ный раствор NaNO_2 (2 мл на 10—20 мг металла) и нагревают в течение 30 мин. Доводят объем раствора до 20 мл и пропускают со скоростью 2 мл/мин через колонку (15×2 см) со слабоокислым катионитом Амберлит IRC-50 в NH_4^+ -форме (5—10 г). Платина, родий и иридий проходят в фильтрат, палладий задерживается катионитом. Колонку промывают дистиллированной водой. Палладий элюируют 100 мл 1 N НСl.

Отделение палладия от родия и иридия в виде соединения с салицилальдоксимом [860]. Отделение осуществляется при помощи катионита, промытого предварительно щелочным раствором салицилальдоксима.

20 мл 0,1 N солянокислого раствора, содержащего 10—20 мг каждого металла, вносят на колонку с катионом Амберлит IRC-50, обработанного щелочным раствором салицилальдоксима. Раствор пропускают со скоростью 1—2 мл/мин и промывают колонку водой. Родий и иридий остаются в фильтрате. Палладий элюируют с катионита 7 М НСl.

Известен метод отделения палладия от родия и иридия, основанный на осаждении палладия на катионите Амберлит IRC-50 в Na-форме в виде гидратированной окиси [860].

Отделение платины от палладия, родия и иридия в растворе хлорной кислоты [1356, 1792]. При выпаривании раствора комплексных хлоридов Pt, Pd, Rh и Ir с хлорной и азотной кислотами все металлы переходят в катионы, и только платина остается в виде анионного комплекса. Это свойство платины используют для отделения ее от указанных металлов с помощью катионита. Метод интересен тем, что он пригоден для растворов, получаемых после отгонки рутения и осмия хлорной кислотой, для которых число методов анализа ограничено.

К раствору комплексных хлоридов добавляют HClO_4 и HNO_3 и выпаривают до 0,2—0,5 мл. К остатку добавляют 10 мл воды и пропускают раствор через катионит Дауэкс-50. Платина проходит через колонку, остальные платиновые металлы задерживаются на ней. Колонку промывают дистиллированной водой. Промывные воды присоединяют к раствору платины. Для элюирования Pd, Rh и Ir со смолы используют НСl различной концентрации: Pd — 0,05—0,5 М НСl; Rh — 2 М НСl и Ir — 4—6 М НСl. Присутствие в растворе сульфат-ионов препятствует сорбции родия и иридия.

Осаждение палладия, платины, родия и иридия на катионите из растворов хлорной кислоты [1356]. В ходе разделения на группы

продуктов деления, содержащихся в облученном уране, осаждают на катионе Дауэкс-50 из 8,5 М по HClO_4 , 0,5 М по HCl и 0,1 М, по HF наряду с другими металлами также и платиновые — Pd , Pt , Rh , Ir . В этом случае платина также поглощается катионитом. В качестве элюента используют 7 М HCl . Метод не нашел непосредственного применения в анализе платиновых металлов, но интересен тем, что указывает на возможность поглощения платиновых металлов из растворов хлорной кислоты высокой концентрации.

Разделение родия, иридия и палладия в виде гидроксокомплексов на анионите [860]. Метод основан на получении анионных гидроксо- и гидроксохлорокомплексов палладия, родия и иридия, поглощении их анионитами и последовательном элюировании.

Раствор гидроксо- и гидроксохлорокомплексов в 0,1 N NaOH , полученный путем обработки раствора соответствующим объемом 0,1 N NaOH и содержащий по 10—20 мг каждого металла, пропускают через анионит Амберлит IR-4В в Cl -форме. Используют противоточные колонки ($d=1-2$ см, $h=10-12$ см) с загрузкой анионита 10 г. Затем один за другим элюируют металлы: родий — 1 N уксусной кислотой, иридий — 1 N NaOH и палладий — раствором диацетилдиоксида.

МЕТОДЫ РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

При разделении платиновых металлов используют жидкостно-жидкостную распределительную хроматографию, которая основана на различии в коэффициентах распределения соединений разделяемых элементов между несмешивающимися жидкостями. Нашли применение методы колоночной и бумажной хроматографии; наибольшее распространение получили последние. Ниже рассматриваются те и другие методы.

Распределительная хроматография на бумаге

Ценность метода хроматографии на бумаге заключается в возможности разделения микро- и субмикрочастиц платиновых металлов (до 200 мкг). Основная трудность хроматографического разделения платиновых металлов связана с тем, что комплексные соединения этих элементов в процессе развития хроматограмм могут подвергаться реакциям гидролиза, восстановления, в результате чего изменяется состав хроматографической смеси. Особенно большое значение имеет степень окисления металла в соединении. С повышением степени окисления обычно увеличивается подвижность ионов. Кроме того, платиновые металлы в одинаковых степенях окисления образуют обычно комплексные хлориды аналогичного состава, [например, IrCl_6^{2-} и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$], коэффициенты движения которых очень близки по величине.

Следствием сосуществования в анализируемом растворе ряда ионных форм одних и тех же элементов является диффузность

и мультиплетность зон тех или иных платиновых металлов на хроматограммах, что затрудняет их разделение. Удовлетворительные результаты были получены в тех редких случаях, когда в исходном растворе и при развитии хроматограмм металлы находились в виде комплексов определенного состава.

Для платиновых металлов представляет трудность также проявление зон, извлечение из них металлов и их конечное определение. В большинстве работ именно этому разделу не уделяют необходимого внимания, что снижает их практическую ценность. Реагенты, применяемые для проявления и идентификации хроматографических зон, не отличаются большим разнообразием (табл. 83). Наибольшие трудности при проявлении зон связаны с иридием, так как для него почти нет чувствительных цветных реакций. Иногда при определении платиновых металлов в зонах используют собственную окраску их комплексных хлоридов, например окраску IrCl_6^{2-} .

Извлечение металлов из зон хроматограммы достигается обработкой бумаги растворителем [1312] или сжиганием зоны [79, стр. 179] с последующим переводением металлов в раствор.

Методы хроматографии на бумаге, применяемые для разделения платиновых металлов, приведены в табл. 84. Более подробно исследованы системы, в которых разделению подвергаются комплексные хлориды платиновых металлов в солянокислых растворах; в состав подвижной фазы в качестве одного из компонентов также входит соляная кислота [132, 1312].

Возможно разделение платиновых металлов в виде комплексных нитритов, причем оно представляет особый интерес для отделения рутения от остальных платиновых металлов [856].

В ряде работ предлагают добавлять в подвижную фазу комплексобразующие реагенты: NH_4J , NH_4OH , тиомочевину, висмутиол I и II, 2-меркаптобензотиазол [1408], NH_4Br , NH_4SCN , диметилдиоксим [989], 8-оксихинолин [1295]. При добавлении тиомочевины в подвижную фазу, состоящую из ацетона, воды и HCl , достигнуто разделение смеси Ru , Ir , Rh , Pd , Os (Au , Pt) [1408]. Добавляя 8-оксихинолин к смеси спирт — вода — CH_3COOH , можно разделить Pd , Ru , Rh (Pt) Au [1295].

В качестве подвижной фазы, кроме систем, содержащих соляную кислоту в смеси со спиртом, эфиром или кетоном [132, 1312], исследованы системы бутанол + HBr [1315], бутанол + HNO_3 [1110, 1372], бутанол + 25%-ный водный раствор NaNO_2 [856], этанол + уксусная кислота [1408], бутанол + HCl + уксусная кислота [1855], этилацетат + HCl + CH_3COOH [1528]. В системе бутанол + 25%-ный раствор NaNO_2 достигнуто отделение Ir от Pt ; Os , Ir от Pt [855]. В системах, содержащих уксусную кислоту, разделялись Te , Se , Au и Pt [857], а также Pt , Pd , Os , Ru , Rh (или Ir) [1855].

В некоторых случаях используют метод хроматографии с обращенной фазой. В качестве неподвижной фазы служит трибутилфосфат, а подвижной — водные растворы HCl , HNO_3 , HClO_4 ,

Реагенты, применяемые для проявления зон платиновых металлов, и окраска зон

Реагент	Ru	Os	Rh	Ir	Pd	Pt	Au	Литература
Собственная окраска комплексных хлоридов при содержании 10—20 мкг металла	Коричневая	Коричневая	Красная	Коричневая (в присутствии окислителя)	Оранжевая	Желтая	Желтая	[1376]
$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{S}$	—	—	—	—	Темно-коричневая	Светло-коричневая	Темно-коричневая	[1376]
SnCl_2 , солянокислый раствор	—	—	Красная	—	—	Красно-коричневая	Светло-коричневая	[989]
$\text{SnCl}_2 + \text{KJ}$	—	—	„	—	Коричневая	Желтая	Фиолетовая	[856]
Тиомочевина, солянокислый раствор	Голубая	Красная	Коричневая	—	Желтая	—	—	[856, 989]
HSCN	Голубая	Коричневая	—	—	Желтая	Красная	—	[989]
Бензидин	Коричневая	—	Коричневая	Голубая	„	Коричневая	Голубая	[989]
Дианизидин	Желто-коричневая	—	—	—	„	Темно-желтая	Темно-красная	[1855]
<i>l</i> -Нитрозодиметиланилин	—	—	Красная	—	Ярко-красная	Бурая	Фиолетовая	[130, 132]
Тиосульфат натрия	Розовая	—	—	—	—	—	—	[1512]

Методы разделения платиновых металлов методом хроматографии
на бумаге в растворах их комплексных хлоридов

Разделяемые элементы	Значения R_f	Состав нестационарной фазы	Способ развития хроматограммы	Литература
Rh, Ir, Ru, Pt, Pd, Os	Rh — 0,16—0,26; Ir — 0,24—0,33; Ru — 0,27—0,36; Pt (II) — 0,7—0,75; Pd — 0,71—0,76; Pt (IV), Os, Ir (IV) — 0,82—0,85; Au — 0,96—1,0	<i>n</i> -Бутанол, насыщенный 3NНCl, + H ₂ O + NaClO ₃	Нисходящий	[1312]
Неблагородные металлы, Rh, Ru—Pd, Pt, Ir, Au	Ag, Pb — 0,0; Co, Ni, Rh — 0,07; Cu — 0,08—0,13; Ru — 0,1; Pd — 0,6; Pt, Ir — 0,72—0,8; Au — 1,05—1,13	Бутанол + HCl + H ₂ O	Восходящий	[1376]
Ru, Rh, Ir — Pd, Pt, Os	Ru, Rh — 0,30; Ir — 0,32; Pd — 0,76; Pt — 0,88; Os — 0,93	Бутанол, насыщенный 3 NНCl	"	[1580]
It, Rh, Ru — Pd, Pt, Os	Ir — 0,15; Rh — 0,38; Ru — 0,40; Pd — 0,80; Os — 0,93; Pt — 0,92	<i>n</i> -Бутанол + этанол + конц. HCl + вода (6 : 1 : 1 : 2)	"	[1512]
Ru—Pd—Pt—Au	Ru — 0,22; Pd — 0,51; Pt — 0,62; Au — 0,94	Изобутанол + HCl + уксусная кислота (70 : 10 : 20)	"	[1855]
Ru, Ir—Pd—Pt—Os, Au	Ru, Ir — 0,09; Pd — 0,61; Pt — 0,84; Os — 0,92; Au — 0,95	Метилэтилкетон, содержащий 30% по объему конц. HCl	Нисходящий	[912]
Ru, Ir—Pd—Pt—Ru—Os, Au	Ru — 0,07; Ir — 0,11; Pd — 0,56; Pt — 0,81; Os — 0,91; Au — 0,96	Метилпропилкетон, содержащий 30% по объему конц. HCl	"	[912]
Rh, Ir—Ru—Pd—Pt	Rh — 0,23; Ir — 0,25; Ru — 0,36; Pd — 0,72; Pt — 87	Ацетон + конц. HCl (7 : 3)	Восходящий	[1528, 1571]
Rh—Pd—Pt	Rh — 0,2; Pd — 0,41; Pt — 0,68	60% гексона + 40% конц. HCl	Нисходящий	[1312]

Таблица 84 (окончание)

Разделяемые элементы	Значения R_f	Состав нестационарной фазы	Способ развития хроматограммы	Литература
Rh—Pd—Pt—Au	Rh — 0,08; Pd — 0,43; Pt — 0,70	Гексон + пентанол + конц. HCl (5 : 1 : 3) (по объему)	Нисходящий	[1312]
Rh—Pd—Pt—Au	Rh — 0,0; Pd — 0,43; Pt — 0,83; Au — 0,95; Ir (нет четкой зоны)	Метилэтилкетон + конц. HCl (9 : 10) (по объему); бумага обрабатывается 6—10%-ным раствором LiCl	Восходящий	[132]
Pt—Pd—Rh—Au	Pt — 0,2; Pd — 0,58; Rh — 0,59; Au — 0,67	Бутанол, насыщенный 10%-ным раствором HBr (10 : 6)	"	[1315]
Ru—Rh—Pd—Pt—Au	Ru — 0,1; Rh — 0,07; Pd — 0,6; Pt — 0,76; Au — 1,0	Бутанол, насыщенный 1N HCl	"	[1372]
Rh—Pd—Ir, Pt—Au, Ru	Rh — 0,15; Pd — 0,53; Ir — 0,64; Pt — 0,67; Au — 0,1; Ru — 1,0	Бутанол, насыщенный смесью 10%-ной HCl и HNO ₃	"	[1372]
Ru, Rh, Ir—Pd—Os, Pt	Ru — 0,1; Rh — 0,18; Ir — 0,19; Pd — 0,42; Os — 0,53; Pt — 0,58	Этилацетат + HCl + CH ₃ COOH (6 : 3 : 1)	"	[1528]
Ru—Ir—Rh—Pd, Pt, Au, Os	Ru — 0,21; Ir — 0,44; Rh — 0,64; Pd — 0,93; Os, Au, Pt — 1,0	Ацетон + вода + HCl (7 : 2 : 1) + 2 г тиомочевины	"	[1408]
Cu—Pd, Pt—Au	Cu — 0,27; Pd — 0,67; Pt (IV) — 0,73; Au — 0,83	Бутанол, насыщенный 0,5N HCl	"	[1746]
Cu—Pd, Pt, Au	Cu — 0,42; Pd — 0,92; Pt — 0,94; Au — 0,98	Бутанол, насыщенный 2N HCl	"	[1746]
Cu—Pd—Pt—Au	Cu — 0,38; Pd — 0,52; Pt — 0,89; Au — 1,0	Бензиловый спирт + HCl + вода (10 : 1 : 0,6)	"	[1746]
Au—Os, Pd, Ru—Pt, Rh, Ir	Au — 0,52; Os — 0,82; Pd — 0,84; Pt — 0,91; Rh — 0,92; Ir — 0,99; Ru — 0,86	0,1N NH ₄ Cl	"	[1553]
Au—Pd, Os, Ru—Pt, Rh, Ir	Au — 0,49; Pd — 0,78; Os — 0,8; Ru — 0,85; Rh — 0,89; Pt — 0,93; Ir — 0,99	0,1N NaCl	"	[1553]
Au—Pt, Pd, Os—Rh, Ru, Ir	Au — 0,46; Pt — 0,71; Pd — 0,71; Os — 0,70; Rh — 0,8; Ru — 0,90 и Ir — 0,98	6N HCl	"	[1553]

NaBr, тиомочевины [1247]. В таких системах коэффициент подвижности увеличивается в ряду: $Au > Ru > Os > Pt > Pd > Rh > Ir$.

Возможно разделение платиновых металлов по ионообменному механизму на бумагах, обработанных 2-аминоэтилсерной кислотой [1627].

Обзор способов разделения платиновых металлов методом хроматографии на бумаге приведен в работе [130].

Растворы комплексных хлоридов наиболее широко используются в анализе платиновых металлов, и большинство методов хроматографического разделения предложено именно для них. В качестве подвижной фазы применяют смеси, состоящие из соляной кислоты различной концентрации, эфира, спирта, кетона, причем два последних растворителя дают лучшие результаты. Применение таких растворителей, как тетрагидрофуран, диоксан в смеси с HCl, особых преимуществ не имеет. Системы с этими растворителями имеют ту особенность, что родий в них мало подвижен ($R_f = 0,4$), а все остальные платиновые металлы имеют примерно одинаковую подвижность ($R_f = 0,8-0,9$), что позволяет отделять родий от других платиновых металлов [1528].

Для смесей, содержащих спирт и кетон, выявлены основные закономерности хроматографического поведения платиновых металлов. Были исследованы системы, содержащие такие спирты, как метиловый, этиловый, нормальный и изопропиловый, бутиловый, аниловый и др. [989, 1375, 1865]. Установлено, что с ростом числа углеродородных атомов в молекуле спирта коэффициент подвижности платиновых металлов уменьшается и компактность зон увеличивается. Применение смесей из нескольких спиртов приводит иногда к улучшению разделения платиновых металлов.

Увеличение концентрации соляной кислоты, как правило, приводит к увеличению коэффициента подвижности [1865], при этом зоны становятся более компактными. Исключение составляет платина, которая в системах бутиловый спирт + соляная кислота даже при концентрации последней до 12 *N* образует диффузную зону [1182].

Из кетонов в качестве компонента подвижной фазы применяют ацетон [912, 1528], метилэтилкетон [912], метиламилкетон [1315], изобутилметилкетон (гексон) [1312] и др. Как и в случае спиртов, повышение содержания в смеси соляной кислоты улучшает результаты. Оптимальное содержание соляной кислоты составляет 30—40% по объему.

Высокое содержание соляной кислоты в смеси имеет свои недостатки, основным из которых является деструкция бумаги, затрудняющая конечное определение элементов. Чтобы избежать этого, обрабатывают бумагу высаливателем — 6—10%-ным раствором хлорида лития — и работают со смесями, содержащими 10% HCl [132].

Получение четкой зоны для иридия при хроматографическом отделении представляет значительную трудность. Иридий(III) располагается вместе с Rh(III) вблизи линии старта. Если в исходном

растворе иридий находится в виде Ir(IV) , то часть его по мере развития хроматограммы восстанавливается, и поэтому иридий может быть обнаружен в двух местах: Ir(IV) вместе с Pt(IV) , а Ir(III) в виде диффузной зоны от линии старта до зоны Pt(IV) [856, 1312]. Добавление восстановителей в исходный раствор для удержания иридия в виде Ir(III) приводит к восстановлению золота(III) и частично платины(IV), после чего Pt(II) дает зону совместно с Pd(II) . В некоторых случаях восстановление (восстановитель SO_2) осложняется комплексообразованием.

В системах, содержащих в качестве компонента подвижной фазы кетон, восстановление Ir(IV) до Ir(III) протекает легче и полнее. Для хроматографического разделения иридия удобнее всего удерживать его в степени окисления (IV), что достигается добавлением в подвижную фазу H_2O_2 . В этом случае иридий (IV) на хроматограмме локализуется вместе с платиной (IV) [1312].

Неблагородные металлы (Fe, Cu, Co, Ni) в системах спирт + HCl , кетон + HCl имеют низкое значение R_f и определению платиновых металлов не мешают.

Разделение микроколичеств платины, палладия, родия и иридия. В работе [1312] детально исследованы условия хроматографического разделения смесей платиновых металлов и условия последующего количественного извлечения и определения элементов в зонах. Хорошие результаты получены при развитии хроматограммы по нисходящему способу, когда в качестве нестационарной фазы применяют один из трех упоминаемых ниже растворителей. Каждый из них дает какие-либо преимущества при определении того или иного металла. Бутанол, насыщенный 3 N HCl , рекомендуют для отделения платиновых металлов от неблагородных, так как последние в нем малоподвижны. Бутанол, насыщенный 3 N HCl и содержащий H_2O_2 , используют для разделения родия и иридия, так как в этой смеси иридий находится в виде Ir(IV) , имеющего R_f значительно больше, чем Rh(III) , и образующего зону отдельно от родия.

Изобутилметилкетон (гексон) + пентанол + HCl (60 : 10 : 30) применяется для отделения либо родия, либо иридия от других платиновых металлов, поскольку иридий восстанавливается до Ir(III) и образует зону, близкую к зоне Rh(III) . Зоны других платиновых металлов очень четкие.

Для каждого растворителя существуют ограничения в количествах определяемых элементов. В смесях, содержащих бутанол, можно определить до 1,0 мг Pt или Pd , 5 мг Rh и 0,5 мг иридия. В смеси гексон + пентанол + HCl допускается определение до 1,5 мг Pt , 3 мг Pd , 3 мг Rh или 0,5 мг Ir . Неблагородные металлы мало подвижны в указанных растворителях, однако присутствие их более 5 мг на одной хроматограмме недопустимо.

Для конечного определения платиновых металлов вырезают из хроматограммы отдельные зоны, извлекают из них платиновые металлы и определяют их спектрофотометрическими методами.

Исключение составляет иридий, который определяют титрованием хинолином. Ниже приведено описание методики [1312].

К раствору комплексных хлоридов платины, палладия, родия, иридия, 1—5 *N* по HCl , содержащему небольшие примеси благородных металлов, добавляют 1%-ный по объему раствор хлората натрия для окисления платины(II) и иридия(III) до Pt(IV) и Ir(IV) и разбавляют водой. С помощью градуированного капилляра берут аликвотные части раствора (по 0,05 *мл*) и наносят на бумагу Ватман № 1 размером 45 × 3 *см* на линию старта, находящуюся на расстоянии 7 *см* от конца полосы. Обычно ведут два параллельных определения, но если нельзя определить несколько металлов из одной хроматограммы, число хроматограмм может увеличиться.

После нанесения раствора на бумагу ее сушат 1 час на воздухе и 30 мин. в вакуум-эксихаторе. Конец полосы, на который нанесен раствор, скручивают на 4 *см*, помещают в лодочку, находящуюся в камере размером 50 × 7,5 *см*, снабженную крышкой, и оставляют при 22—26° *C* на 14—18 час. Если температура будет ниже указанной, то зона платины становится нечеткой и раздваивается.

Полосы бумаги после экспозиции делаются хрупкими, поэтому когда их вынимают из камеры и сушат, соблюдают особую осторожность. Для проявления зон полосы опрыскивают раствором SnCl_2 (11,25 г SnCl_2 в 100 *мл* 3,5 *M* HCl) и осторожно нагревают. Зоны имеют окраску: *Rh* — желто-оранжевую, *Pd* — коричневую, *Pt* и *Au* — желтую. Их вырезают, помещают каждую в отдельный стакан, добавляют соответствующий экстрагент, накрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане 10 мин.; для извлечения родия необходимо нагревание в течение 30 мин.

Извлечение металлов производят при помощи следующих экстрагентов: *Rh* — 1 *мл* раствора SnCl_2 + 1 *мл* 5 *M* HCl ; *Pd* — 1 *мл* амилацетата натрия + 1 *мл* воды; *Pt* — 2,0 *мл* 2,5 *M* HCl ; *Ir* — 0,2 *мл* жидкого брома и через 5 мин. 1,8 *мл* воды. Стеклой палочкой измельчают в стакане бумагу, раствор декантируют и фильтруют с помощью вакуума в мерную колбу, в которой ведут определение. Объем колбы выбирают в зависимости от метода определения и количества металла. Отключив вакуум, переносят бумажную массу на воронку и приливают определенный, необходимый для извлечения того или иного металла раствор (для *Rh* — 1 *мл* 5 *M* HCl ; *Pd* — 0,1 *мл* *n*-нитрозодиметиланилина + 0,9 *мл* воды; *Pt* — 1 *мл* раствора SnCl_2 ; *Ir* — 1 *мл* 1 *M* HCl) и оставляют в нем пульпу на 1 мин. Снова подключают вакуум и фильтруют раствор в колбу. Эту операцию повторяют, промывая бумагу 1 *мл* воды в случае родия, платины и палладия, а для иридия — 1 *мл* 1 *N* HCl .

Раствор в колбе доводят до метки и определяют *Rh*, *Pd*, *Pt* спектрофотометрическим методом. (Объемы промывных вод и растворов рассчитаны на мерную колбу емкостью 5 *мл*.)

Родий и небольшие количества палладия (до 1,5 *мкг/5 мл*) определяют спектрофотометрическим методом с *n*-нитрозодиметиланилином, используя кювету длиной в 1 *см* и применяя в качестве раствора сравнения реагент.

При построении калибровочных кривых для спектрофотометрического определения все стандартные растворы готовят так же, как и испытуемые, т. е. наносят растворы на бумагу и проводят экстракцию с бумаги. При построении кривых для *Pd* необходимое значение *pH* получают, добавляя на 5 *мл* раствора 0,5 *мл* 0,1 *N* HCl .

Измерение проводят при следующих длинах волн: при определении *Rh* — 480 *нм*; *Pd* — 525 *нм*; *Pt* — 403 *нм*.

Большие количества палладия (до 50 *мкг/5 мл*) определяют при помощи тиогликолевой кислоты. В этом случае для извлечения металла с хроматограммы применяют последовательно растворители: 2 *мл* 0,5 *M* HCl , 1 *мл* раствора тиогликолевой кислоты, 1 *мл* воды. Оптическую плотность измеряют при $\lambda = 325$ *нм*.

Для определения родия и иридия готовят две хроматограммы с различными подвижными фазами. При получении хроматограммы для определения родия применяют бутанол, насыщенный 3 *N* HCl , к которому для окисления Ir(III) добавляют H_2O_2 . Хроматограмму для определения иридия получают, используя

в качестве растворителя смесь гексона, пентанола и HCl (60 : 10 : 30), в последнем случае вырезают зону, содержащую Rh(III) и Ir(III) , и определяют иридий титрованием гидрохиноном, поскольку присутствие родия определению иридия этим методом не мешает.

В измененном варианте того же метода [79] к испытуемому раствору платиновых металлов вместо хлората натрия добавляют NaCl , в результате чего иридий(III) образует зону совместно с Rh(III) .

Так как нельзя быть уверенным, что вся платина находится в степени окисления (IV), некоторое ее количество может попадать в зону палладия в виде платины(II). Поэтому предлагают объединять зоны родия и иридия и зоны платины и палладия и проводить определение металлов после их экстракционного разделения или при их совместном присутствии.

В этом случае контрольную хроматограмму опрыскивают раствором SnCl_2 и нагревают для полного проявления зон. Затем хроматограмму разрезают, чтобы отделять Pd и Pt от Rh и Ir . Вырезанные зоны $\text{Pt} + \text{Pd}$ помещают в стакан, зоны $\text{Rh} + \text{Ir}$ помещают в фильтрующий фарфоровый тигель А2 и ставят в печь при 400—450° С на 10—12 час.

Для определения Pt и Pd остаток растворяют в смеси HCl и HNO_3 ; выпаривают досуха и переводят в хлориды обработкой концентрированной HCl . Добавляют разбавленную (рН 3) HCl и переносят раствор в делительную воронку.

Отделяют палладий от платины экстракцией хлороформом в виде соединения с *n*-нитрозодиметиланилином и определяют этим же реагентом. Платину в водном слое определяют спектрофотометрическим методом со SnCl_2 (см. гл. IV).

Для определения родия и иридия остаток после озольнения зоны вместе с тиглем помещают в трубку из тугоплавкого стекла и прокалывают 30—45 мин. при 600° С в токе водорода. Охлаждают, добавляют в тигель 10 мг NaCl и хлорируют в течение 4 час. при 650—700° С. Тигель помещают в стакан, добавляют 1 мл 1 М HCl и нагревают для растворения солей. Тигель и трубку обмывают 1 М HCl и фильтруют раствор через тот же тигель, который затем промывают водой.

В полученном растворе родий отделяют от иридия экстракцией соединения со SnBr_2 изоамиловым спиртом и определяют родий при помощи дифенилкарбазона, а иридий со SnBr_2 (см. гл. IV).

Метод длителен, так как, кроме хроматографического, необходимо проводить еще едва экстракционных разделения. Основным же его недостаток заключается в возможности потери иридия и родия (до 60%) при хлорировании микроколичеств этих металлов [130].

Другой способ разделения платины, палладия, родия, иридия [132] отличается большей чувствительностью и простотой выполнения. Для лучшего разделения платиновых металлов авторы используют в качестве высаливателя LiCl , который вводят в неподвижную фазу. Бумагу для хроматограмм пропитывают 6—8%-ным раствором LiCl и высушивают на воздухе. В качестве подвижной зоны применяют 10%-ный (по объему) раствор HCl в метилэтилкетоне. Высокая концентрация кислоты и присутствие LiCl создают благоприятные условия для образования устойчивых комплексных хлоридов платиновых металлов. Необходимая скорость протекания растворителя достигается при развитии хроматограмм по способу восходяще-нисходящей хроматографии на бумаге со средней или медленной скоростью протекания.

Раствор комплексных хлоридов платиновых металлов помещают в фарфоровый тигель емкостью 2—3 мл и добавляют (0,03—3 мл) 2 *N*-HCl с таким расчетом, чтобы в аликвотной части анализируемого раствора (0,003 мл) содержалось от 0,01 до 200 мкг платиновых металлов. Раствор в тигле тщательно перемешивают, отбирают из него с помощью градуированного капилляра 0,003 мл (аликвоту) и наносят на полоску бумаги (5 × 25 см) на линию старта, находящуюся на расстоянии 2,5 см от края бумаги.

После нанесения раствора бумагу помещают в камеру высотой 14 см и диаметром 9 см, предварительно насыщенную парами подвижного растворителя, для чего на дно камеры помещают 70—100 мл 10%-ного раствора HCl в метилэтилкетоне.

Развитие хроматограммы осуществляют по восходящему способу. Высота восходящей части 11—13 см. Время экспозиции 1,5 часа. Если присутствует золото, то зона золота мигрирует вблизи фронта растворителя ($R_f = 0,95$), поэтому процесс заканчивают, когда фронт растворителя еще не достигает края полосы и находится на расстоянии 15—20 см от линии старта.

По окончании процесса хроматографирования бумагу высушивают на воздухе и затем для проявления зон опрыскивают из распылителя смесью (2 : 1) горячего 0,5%-ного раствора *n*-нитрозодиметиланилина и ацетатного буферного раствора (50 мл 4 *M* CH₃COONa + 53 мл 4 *M* HCl, pH 2,2 ± 0,2). После проявления зон бумага желтеет, и на ней хорошо видны пурпурные зоны родия и платины и ярко-красная зона палладия. Зона золота в момент проявления имеет красную окраску, но она быстро выцветает и приобретает сероватый оттенок.

Чувствительность при обнаружении родия и палладия составляет около 0,5—0,7 мкг в зоне. Четкое определение иридия по серо-зеленой окраске его зоны возможно лишь при относительно высоком его содержании (30—40 мкг). Поэтому при малом содержании иридия вырезают зону, находящуюся между зонами родия и палладия, так как около 80% иридия локализуется в области значений $R_f = 0,03—0,40$.

При содержании металлов от 0,2 до 5 мкг в зоне целесообразно проводить визуальное определение элемента путем сравнения с эталонными хроматограммами [130, 131]. Точность определения при этом составляет 10—30%. Открываемый минимум для Rh и Pd — 0,07—0,1 мкг, а для Pt и Au — 0,5—0,7 мкг в зоне. Визуальному определению родия мешает никель, а платины — медь и теллур.

При колориметрическом определении зоны родия и платины вырезают из хроматограммы через 12—24 часа после проявления. Для извлечения металлов зону помещают в стакан, добавляют 3 мл ацетатного буферного раствора, 1—2 мл воды и 0,5 мл 0,5%-ного этанольного раствора *n*-нитрозодиметиланилина. Накрывают часовым стеклом и нагревают на бане при извлечении Rh в течение 30 мин., а Pt — 45 мин. После этого раствор охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Стакан обмывают (2—3 мл воды), присоединяют промывные воды к основному раствору и доводят до метки этанолом.

Измеряют оптическую плотность при 325 мμ по отношению к раствору холостого опыта. Для количеств металла 5—50 мкг используют кюветы толщиной 1 см, при определении 1—15 мкг толщина кюветы составляет 3 см. Чувствительность определения родия 1—2 мкг/25 мл, платины — 5 мкг/25 мл.

Для определения палладия зону вырезают, помещают в фарфоровый тигель, сжигают при 600° С, обрабатывают остаток муравьиной кислотой и растворяют в смеси HCl и HNO₃. Затем выпаривают с HCl для перевода в хлориды и определяют палладий в сернохлорном растворе при помощи сульфонитрофенола М. Измеряют оптическую плотность при 625 мμ относительно раствора холостого опыта. При определении 1—4 мкг Pd пользуются кюветой с толщиной слоя 1 см, а для

10—15 *мкг* необходима кювета длиной 3 *см*. Чувствительность определения Pd 0,02 *мкг*/25 *мл*.

Для определения иридия вырезают участок хроматограммы от линии старта до зоны палладия. Если можно получить несколько хроматограмм, то в некоторых из них определяют палладий, а из других для определения иридия вырезают участок от линии старта до зоны платины. Вырезанную зону помещают в стакан, разрушают бумагу нагреванием со смесью HNO_3 и H_2SO_4 и выпаривают до влажных солей 2 раза с H_2SO_4 . Остаток растворяют в 4 *мл* бидистиллята и определяют иридий кинетическим методом [587]. Для построения калибровочного графика используют имитации хроматограмм. Чувствительность определения иридия в зоне 0,005—0,08 *мкг* при относительной ошибке 20% [131]. Определению иридия мешает золото.

Этот метод был применен при анализе ряда природных и производственных объектов (см. гл. VII).

Разделение шести платиновых металлов [1512]. Осмий и рутений отделяют совместно отгонкой в виде четырехокисей, а затем разделяют их хроматографическим методом. Остальные платиновые металлы (Pt, Pd, Rh, Ir) разделяют хроматографически на бумаге после необходимой подготовки раствора. В качестве подвижной фазы используют смесь: *n*-бутанол + этанол + концентрированная HCl + вода (6 : 1 : 1 : 2).

Для развития хроматограммы по восходящему способу на бумаге Ватман № 1 (46,5 × 1,5 *см*) требуется 16 час. Полосы подсушивают, опрыскивают соответствующими реагентами, снова подсушивают, после чего зоны можно разделить. Для проявления зон применяют: Ru — 2%-ный раствор $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (розовая окраска), Os — 2%-ный раствор тиомочевины в HCl (красная окраска); Ir — 1%-ный раствор бензидина в уксусной кислоте (выдерживается в парах брома, голубая окраска), Rh, Pd, Pt — 5%-ный раствор KJ в воде + 5%-ный раствор SnCl_2 в 5 *N* HCl (коричневая окраска, углубляющаяся от Pt к Rh). Детали в описании метода отсутствуют [1512].

Распределительная хроматография на целлюлозе

Метод распределительной хроматографии на колонке с целлюлозой был предложен для разделения 75—100 *мг* платиновых металлов [1571], но позже он был использован и для разделения микрограммовых количеств платины, палладия и иридия [625, 626, 1650].

Метод сочетает групповое разделение экстракцией с последующим отделением элементов друг от друга на колонке. Через колонку пропускают смесь солей металлов в органическом растворителе.

Вследствие различной скорости продвижения соединений металлов вдоль колонки образуются хорошо различимые зоны, которые последовательно смывают с колонки растворителем. В качестве растворителя используют метилизобутилкетон. Платину(IV) и палладий(II) отделяют от родия(III) и иридия(III) экстракцией метилизобутилкетонем, содержащим восстановитель — гидрохинон. Орга-

ническую фазу пропускают через колонку с целлюлозой и последовательно элюируют с колонки платину и палладий. Водный раствор, содержащий родий и иридий, обрабатывают метилизобутилкетонем, содержащим окислитель — перхлорат натрия. При этом Ir(III) окисляется до Ir(IV) и переходит в органическую фазу, которую для отделения от небольшого количества родия пропускают через колонку.

Перед определением металлов удаляют метилизобутилкетон выпариванием, переводят платиновые металлы в комплексные хлориды и определяют их в зависимости от содержания элемента весовым или спектрофотометрическими методами.

Другой способ разделения описан в [1650].

В этом случае растворы комплексных хлоридов платины, палладия, родия и иридия дважды выпаривают досуха с концентрированной HCl и $ZnCl_2$. Остаток растворяют в HCl, насыщенной хлором, и добавляют растворитель, содержащий гексон, HCl и окислитель — хлорат натрия.

Испытуемый раствор пропускают через колонку с целлюлозой. Иридий(IV) движется в виде широкой коричневой полосы и маскирует платину(IV), передвигающуюся вместе с ним. Затем располагается оранжевая зона палладия и, наконец, малоподвижная зона родия в виде узкой красной полосы.

Если в растворе присутствуют цветные металлы, то цинк, железо и медь перемещаются вместе с иридием и платиной, а никель остается с родием.

Платиновые металлы элюируют с колонки минимальным количеством растворителя, содержащего окислитель. Фракцию, содержащую платину и иридий, оставляют для последующего разделения на колонке. Палладиевая фракция не содержит примесей и пригодна для определения в ней палладия, например диметилдиоксидом. Родий смывают с колонки водой, слабо подкисленной HCl, удаляют из раствора гексон выпариванием и определяют металл при помощи тиобарбитуровой кислоты или какого-либо другого реагента в присутствии никеля.

Органическую фазу, содержащую иридий и платину, помещают в колбу Клайзена, добавляют воду и, пропуская через раствор ток воздуха, отгоняют гексон.

Водный раствор для разложения органических соединений обрабатывают смесью HCl и HNO_3 с последующим выпариванием досуха с HCl для перевода в хлориды. Остаток растворяют в HCl, добавляют восстановитель ($SnCl_2$) для перевода Ir(IV) в Ir(III) и раствор пропускают через колонку с целлюлозой.

Платину и иридий элюируют смесью гексона с HCl. Первой вымывается платина, которую собирают в виде отдельной фракции; вытесняют гексон током воздуха, разрушают органические соединения, переводят в хлориды, отделяют примеси цветных металлов и определяют платину известными методами, например осаждением тиофенолом. Иридий элюируют так, как описано для родия, и определяют путем осаждения 2-меркаптобензотиазолом или каким-либо другим методом.

Метод распределительной хроматографии на целлюлозе позволяет при благоприятных соотношениях разделять элементы с достаточной точностью. При разделении смесей со значительным преобладанием платины над палладием в палладии остаются небольшие количества платины, и требуется дополнительное разделение металлов с помощью диметилдиоксима.

Изучалось разделение платиновых металлов методом адсорбционной хроматографии на окиси алюминия [1728] и угле [1026]. При пропускании через колонку с Al_2O_3 солянокислых растворов комплексных хлоридов платиновые металлы располагаются в по-

рядке Ir, Pt, Pd, Rh; достигается отделение платиновых металлов от неблагородных, кроме железа. Показано, что на угле адсорбируются платиновые металлы и серебро. Кроме того, предложен метод разделения Pt и Rh, а также Pt, Rh и Ir путем осадочной хроматографии на Al_2O_3 [1858].

Хроматография в тонком слое

Метод тонкослойной хроматографии относительно новый. Тонкослойная хроматография в сочетании с такими методами определения, как спектрофотометрия, полярография, радиогграфия, радиометрия, люминесцентный анализ, может быть использована для анализа промышленных и природных объектов из навесок 10^{-5} — 10^{-6} г.

Метод отличается простотой, наглядностью и не требует сложного оборудования. Однако следует учитывать и время, необходимое на подготовку анализируемого раствора, чтобы он удовлетворял предъявляемым требованиям (имеется в виду состав комплексных соединений, содержание самих платиновых металлов, щелочных и цветных металлов).

Сущность метода и техника его выполнения описаны в [35, 528]; опубликован обзор по применению тонкослойной хроматографии в анализе [142]. По технике выполнения метод тонкослойной хроматографии сходен с методом бумажной хроматографии, но преимущество заключается в том, что он позволяет работать как с бумагой, так и с сорбентом, более устойчивыми к агрессивным средам, чем бумага. Кроме того, он более экспрессный и чувствительный.

Так же как в методе бумажной хроматографии, зоны после разделения проявляют и идентифицируют, для чего опрыскивают их подходящим реагентом, дающим с определяемыми элементами цветную или люминесцентную реакцию.

После проявления зон количественное определение проводят непосредственно на пластинке визуально или с помощью денситометра. Иногда зону элюируют с пластинки. Для этого сорбент счищают по контурам пятна, переносят в сосуд и обрабатывают растворителем. Металл определяют в растворе спектрофотометрическим, полярографическим или каким-либо другим методом. Последний способ (с элюированием) более длителен по сравнению с прямым определением элементов, и, кроме того, возможны потери, но он более чувствителен, чем прямое определение.

Можно не применять элюирование, а после снятия зоны, не удаляя носитель, проводить определение элемента в зоне методом отражательной спектроскопии.

До недавнего времени сравнивать данные, приведенные различными авторами, было довольно трудно вследствие того, что условия определения подвижности того или иного элемента были разными.

С 1968 г. рекомендованы стандартные условия для тонкослойной хроматографии [1781].

Разделение платиновых металлов методом тонкослойной хроматографии проводят в растворах, содержащих эти металлы в виде комплексных хлоридов [143, 1025, 1543], сульфатов [141] или комплексных соединений с органическими лигандами, такими как дитизон [1252], комплексон [1806] и др. [853, 1799]. Значительный интерес представляет разделение платиновых металлов в виде их сульфатов, так как для подобных соединений число аналитических методов очень ограничено [141]. В сульфатных системах, где в качестве подвижного растворителя используют воду или 1 *N* H₂SO₄, *R_f* для платины равно нулю. В этих условиях ее можно отделить от равных количеств палладия, родия и иридия и 100—1000-кратного избытка железа, кобальта и никеля.

В табл. 85 приведены описанные в литературе методы разделения платиновых металлов с помощью тонкослойной хроматографии. Ниже приводится одна из наиболее детально разработанных методик, применяемая для разделения четырех платиновых металлов и золота в солянокислых растворах или для комплексных хлоридов.

Разделение родия, иридия, платины, палладия и золота на силикагеле [143]. Методом тонкослойной хроматографии на силикагеле разделяют смеси комплексных хлоридов платиновых металлов и золота в растворах соляной кислоты. Конечные определения элементов после проявления зон проводят методом отражательной денситометрии.

Для получения определенных форм комплексных соединений солянокислые растворы платиновых металлов с содержанием элементов 0,5—1,0 мг/мл (Au до 10 мг/мл) выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают смесью HCl и HNO₃, добавляют NaCl и попеременно выпаривают с HCl и горячей водой. Затем добавляют HCl и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в HCl требуемой концентрации. К растворам, содержащим иридий, кроме того, добавляют H₂O₂.

Силикагель марки КСК (150—200 меш), отмытый от железа и высушенный при 120° С в течение 24 час., наносят на стеклянную пластинку размером 13 × 18 см слоем толщиной 0,3—0,5 мм. Для закрепления слоя применяют крахмал.

Развитие хроматограммы осуществляется в герметических камерах (батарейные стаканы с пришлифованными крышками). Для насыщения камеры парам подвижного растворителя стенки сосуда внутри выстилают листами фильтровальной бумаги, смоченной растворителем.

Время развития хроматограммы по восходящему способу составляет (в зависимости от состава подвижной фазы) 20—90 мин. Высота подъема фронта растворителя 10 см.

В качестве подвижных растворителей в зависимости от состава анализируемого раствора применяют смесь ТБФ с бензолом (1 : 1) и (1 : 3), циклогексанон, метилэтилкетон, ацетон.

Реагенты, применяемые для идентификации зон, зависят от состава анализируемого материала. Для платины, палладия, родия и золота используют 10%-ный раствор SnCl₂ в 2 *N* HCl (проявление зоны родия требует нагревания), для палладия — 0,1%-ный раствор пиридилазоафтаола или 0,5—1%-ный раствор *n*-нитрозодиметиланилина в 95%-ном этаноле; платины, палладия, золота — 1%-ный раствор висмутиола I; платины, золота, никеля, кобальта, меди 0,5—1%-ный раствор рубеоноводородной кислоты; иридия(IV), золота — 1—1,5%-ный раствор лейкооснования малахитовой зелени в концентрированной уксусной кислоте.

Разделяемые элементы	Исходный раствор	Сорбент	Состав стационарных фаз	Элементы, R_f	Литература
Rh, Ru, Pd, Au	—	Силикагель + +29% ТБФ в бензоле	2 N HCl	Rh(0,95); Ru (0,18); Pd(0,70); Au(0,84)	[1248]
Au, Ru, Pd, Rh, Os, Pt, Ir	—	Силикагель + + гипс	1) Ацетон + конц. HCl + + ацетоуксусный эфир (100:1:100); 2) Ацетон + конц. HNO ₃ + + ацетоуксусный эфир (25:10:26); 3) н-Бутанол + конц. H ₂ SO ₄ + вода (100:2,5: :97,5) или (100:5:97)	1) Au от Os + Ru + Pt + Pd; Rh + Ir; 2) Au от Os + Pt + Pd + Ru + + Ir(Rh); 3) Разделяются Au, Pt, Pd	[396]
Ag, Au, Pt, Pd	Раствор дитизионов в бензоле	Силикагель	Бензол + CH ₂ Cl ₂ (1:1)	Ag (0,0); Au (0,31) и (0,20); Pd (0,43); Pt (0,38)	[1252]
Fe, Ni, Cu, Zn, Mn, Co, Zr, Mo, Ru, Rh, Pd, Cd, Sn, Ag, Ti, V	—	Целлюлоза или силикагель + + ТБФ	1—9 M HCl	—	[789]
Rh, Ru, Pt, Au, Os, Pd, Ir, Cu	Раствор в сме- си HCl и HNO ₃	Al ₂ O ₃ (крово- вая хромато- графия)	Ацетон + ацетилацетат + + 2N HCl (100:10:3)	Rh (0,0); Ru (0,28); Pt (0,30); Au (0,51); Os (0,62); Pd (0,56); Ir (0,95); Cu (1,0)	[1210]
Ru, Rh, Pd, Os, Ir(III), Pt	Комплексные хлориды	Силикагель	Ацетон + этанолами + + вода (87:3:10)	—	[1836]
Pt, Rh, Co	Комплексы с ЭДТА и дру- гими комплек- сонами	Силикагель	95%-ный этанол + 30%-ный NH ₄ OH + ледяная уксус- ная кислота (70:30:2)	—	[1806]

Таблица 85 (окончание)

Разделяемые элементы	Исходный раствор	Сорбент	Состав нестационарных фаз	Элементы, R_f	Литература
Re, Pd, Zn	Комплексные хлориды	Целлюлоза, импрегнированная высокомолекулярными аминами	3 M HCl	—	[1165]
Pt, Au, Pd, Rh, Hg(II)	То же	Силикагель	Амилацетат + HCl (18:1)	—	[1859]
Au—Os, Ru—Pd, Pt—Rh(Ir)	—	Силикагель + CaSO ₄	Ацетон + HCl + этилацетат (100:1:100); Ацетон + HNO ₃ + этилацетат (100:0,2:100)	—	[1934]
Rh, Pd, Ir(IV), Pt, Au	Комплексные хлориды	Силикагель	ТБФ + бензол (1:1)	Rh(0,0); Pd(0,15); Ir(IV)(0,37); Pt(0,43); Au(0,74)	[143]
Rh, Pd, Ir(IV), Pt, Au	То же в 4 N HCl	„	4N HCl	Ir(IV)(0,06); Pt(0,07); Pd(0,57); Rh(1,0)	[143]
Pt от Pd, Rh, Ir; Pt от Fe, Co, Ni	Комплексные сульфаты в 6 N H ₂ SO ₄	„	Вода	Pt(0,0); Pd(0,1); Rh(0,9); Ir(0,77)	[141]
Pt от Pd, Rh, Ir; Pt от Fe, Co, Ni Pt от Pd, Rh, Ir;	Комплексные сульфаты 36 N H ₂ SO ₄	„	1N H ₂ SO ₄	Pt(0,0); Pd(0,1); Rh(0,9); Ir(0,92)	[141]
Pt от Fe, Co Ni	36 N H ₂ SO ₄	„	Вода	Pt — полоса; Pd(0,27); Rh(0,9); Ir(0,31)	[141]
Pt от Fe, Co Ni	36 N H ₂ SO ₄	„	1NH ₂ SO ₄	Pt — полоса; Pd(0,26); Rh(1,0); Ir(0,42) ₁	[141]
Pd, Au от Pt(IV), Rh, Ir	Комплексы с ЭДТА, солянокислый раствор, pH 2, $\mu=1$	„	10 ⁻⁶ M раствор ЭДТА, pH-2	Pd(0,4); Au(0,27); Pt(IV)(0,72); Rh(0,94); Ir(0,99)	[144]

Условия разделения пятикомпонентных смесей благородных металлов [143]

R_f	Концентрация HCl в исходном растворе, N	Подвижный растворитель
Rh—0,0; Pd—0,15; Ir(IV)—0,57; Pt—0,43; Au—0,74	4	ТБФ — бензол (1:1)
Pd—0,0; Ir(IV)—0,06; Pt—0,07; Pd—0,57; Rh—1,0*	4	4NHCl
Rh—0,05; Pd—0,11; Pt—0,33; Ir(IV)—0,54	6	Циклогексанон
Rh—0,0; Pd—0,01; Ir(IV)—0,53; Pt—0,6; Au—0,87	2	Ацетон
Pd—0,01; Rh—0,02; Pt—0,30; Ir(IV)—0,32; Au—0,50	4	Метилэтилкетон

* Опыт с обращенными фазами. Слой насыщен раствором ТБФ + C_6H_6 .

Состав смесей, значение R_f и условия разделения платиновых металлов приведены в табл. 86.

Неблагородные металлы, обычно сопутствующие платиновым металлам, такие как железо, кобальт, никель, медь, в ряде случаев удается отделить от платиновых металлов. При использовании в качестве подвижных фаз ТБФ в бензоле, ацетона, метилэтилкетона, платину, иридий(IV) и золото отделяют от никеля; палладий и родий — от железа, кобальта, меди. Для обнаружения неблагородных металлов используют реагенты — 8-оксихинолин и рубеоановодородную кислоту.

Электрохроматография на бумаге

Метод электрохроматографии на бумаге сочетает хроматографию и электрофорез. Заключается он в наложении электрического поля на бумагу в процессе хроматографирования. Разделение достигается за счет различной скорости миграции ионов анализируемого раствора под влиянием электрического тока.

Электрофорез и хроматографирование можно проводить одновременно и последовательно. При одновременном проведении значительно сокращается время разделения. Раздельное проведение этих двух операций имеет то преимущество, что каждую из них можно проводить при различных условиях, а это существенно увеличивает возможность разделения.

Величина относительной скорости миграции связана с такими факторами, как состав и концентрация электролита, рН среды, характер бумаги, температура и др.

При осуществлении электрохроматографического разделения элементов на бумаге, так же как и для других хроматографических методов разделения, необходимо наличие в растворе определенных ионных форм платиновых металлов. Получение таких форм — не простая задача, так как в результате реакций гидролиза и взаимодействия с электролитом может изменяться состав комплекса и валентное состояние элемента, а это приводит к мультиплетности зон определяемых элементов [858, 1407, 1453, 1693].

Определение элементов после разделения зон проводят так же, как в методе бумажной хроматографии. Более подробно метод описан в монографиях [945, 1374]. Имеется обзор работ по использованию метода хроматографии на бумаге для исследования и разделения платиновых металлов [324].

Этот метод особенно перспективен при изучении природы и устойчивости комплексов платиновых металлов в растворах [354, 769]. Известны методы отделения платиновых металлов от неблагородных металлов. Ряд работ посвящен разделению самих платиновых металлов с помощью электрохроматографии на бумаге [324, 856, 858, 990, 1407].

В большинстве случаев предлагаются методы разделения бинарных смесей и очень мало методов разделения 3—4-компонентных смесей. Не всегда ясен химизм процесса разделения, и часто к нему не проявляется должного интереса. В большинстве случаев указывается лишь состав исходного раствора и электролита.

В качестве электролитов применяют минеральные и органические кислоты, соли, многие из которых могут образовывать комплексные соединения с платиновыми металлами, например HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, MX , где $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4^+$, а $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{J}^-$, тиомочевина, комплексон III, винная кислота и ее соли и др. В табл. 87 приведены сведения о разделении платиновых металлов электрохроматографией на бумаге.

Отделение бинарных смесей платиновых металлов от неблагородных достигается в 0,1 *N* растворах ряда электролитов [1495]. В 0,1 *N* растворе HCl или цитрата натрия можно отделить в течение 10 час. при напряжении 150 в платину от палладия, а также каждый из этих элементов от одного из элементов-примесей: Hg , Cu , Cd , Bi , Fe , Co или Ni .

В 0,1 *M* растворе пиперидина и в 0,1 *M* растворе гексаметилен-имина отделяют платину от алюминия [1751]. В 0,1 *N* растворах KCN , NaNO_2 и HCl рутений можно отделить от Pt или Pd . В 0,1 *N* растворах HCl , KCl , NH_4Cl отделяют рутений от одного или двух неблагородных металлов, упомянутых ранее. В 0,1 *N* растворе KSCN удалось отделить золото от одного из благородных металлов. В 0,5 *N* растворе NaNO_2 достигнуто отделение ^{106}Ru , ^{90}Sr от продуктов деления ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{96}Y , ^{147}Pm , ^{99}Te , ^{144}Ce , ^{137}Cs [1377].

Достигнуто разделение рутения и осмия при 230 в за 1 час в том случае, когда в качестве исходных растворов применяют комплексные хлориды. Электролитом служит смесь 0,5 *N* растворов

Разделение платиновых металлов электрохроматографией на бумаге

Разделяемые элементы	Состав электролита	Напря- жение, в	Время, часы	Лите- ратура
Pd, Pt, Rh, Os, Au и Ir	0,1 N HCl, H ₂ SO ₄ , HNO ₃ и др.	150	5	[1407]
Os, Pd, Au, Rh и Ir, Ru	0,1 N HNO ₃	150	5	[1407]
Os, Pd, Au, Rh и Ir; Pt, Ru и Ir	0,1 N HNO ₃	150	5	[1407]
Pd—Pt; Pd—Ir; Rh—Ir; Rh—Pt; Rh—Pd	Этилендиаминтетрауксусная кислота	150	2,5	[1453]
Os, Ru	0,5 N CH ₃ COONa+0,5 N HCl	230	1	[856]
Rh, Pd; Rh, Pt; Pt, Pd и Rh	0,5 N лимонная кислота	—	—	[324]
Pt, Pd—Rh	0,5 N HCl+0,5 M NH ₄ SCN	—	—	[324]
Ru от Pt (Pd) или от благородных элементов	0,1 N HCl и другие электролиты	—	10	[1495]
Pt или Pd от одного из благородных элементов (Hg, Cu, Cd, Bi, Fe, Co, Ni)	0,1 N цитрат натрия	150	10	[1495]
Os (IV) от Hg, Cu, Cd, Bi	0,1 N HCl или ЭДТА, тартрат натрия или калия	150	10	[1495]
Pt от Al	0,1 M пиперидин или 0,1 M гексаметиленмин (pH 12)	500	4	[1751]
Ru от Sr	2%-ый раствор ферроцианида калия	—	—	[1398]
Ru, Sr, Cs от Zr, Nb, Y, Pm, Tc, Ce	0,3 N NaNO ₂	250	—	[1377]
Pd, Au, Pt, Rh, Ir, Ru, Os	0,25 N растворы KCl, KBr, NH ₄ OH, Na ₂ S ₂ O ₃ , NH ₄ SCN	200	3	[990]

ацетата натрия и соляной кислоты [856]. Родий и палладий, родий и платина, а также платина, палладий и родий разделяются на бумаге, импрегнированной 5%-ным раствором NH₄Cl в 0,05 M лимонной кислоте.

Хорошие результаты получены при разделении 3-компонентной смеси (Pt, Rh, Pd) в электролите, содержащем смесь равных объемов 0,5 M растворов HCl и NH₄SCN. Преимущество этого метода заключается в получении на электрофореграмме окрашенных зон, в связи с чем отпадает необходимость в реагентах для их проявления [324].

Смесь, содержащую около 100 мг платиновых металлов (Pd и Pt; Pd и Ir; Rh и Ir; Rh и Pt; Rh и Pd) в виде комплексов с этилендиаминтетрауксусной кислотой, разделяют при наложении напряже-

Разделение многокомпонентных смесей платиновых металлов в 0,25 N растворе электролитов при 200 в [990]

(Точка нанесения обозначена символом „:“; элементы, мигрирующие к аноду со знаком „+“, указываются слева от него, к катоду со знаком „—“ справа)

Электролит	Разделяемые элементы		
KCl	+Pd Au:Rh— +Pd Au:Ru—	+Os Au:Rh— +Os Au:Ru—	
KBr	+Pd(II) Au:Ru— +Pt(IV) Au:Ru—	+Pd Au:Ru—	
NH ₄ OH	+Pt(II):Rh Pt(IV) Pd— +Pt(II):Au Pt(IV) Pd—	+Pt(II):Ir Pd— +Pt(II):Os Pd— +Pt(II):Ru Pd—	
Na ₂ S ₂ O ₃		+Pt(II):Ru Ir—	
NH ₄ SCN	+Pt(II):Ir Ru— +Pt(II):(Rh) Ru— +Au:Rh (Ru)— +Au:Ir (Ru)—	+Pt(IV):Ir Ru— +Pt(IV):(Rh) Ru—	+Pd(II):Ir Ru— +Pd:(Rh) Ru—

ния 150 в, в течение 2,5 час. рН раствора, в котором проводят электрохроматографический процесс, изменяется в зависимости от состава смеси.

Есть указания, что смесь, состоящую из четырех компонентов [Pt, Pd, Rh и Ir (IV)], можно разделить в 0,1 M растворе этилендиаминтетрауксусной кислоты при ограниченном содержании металлов методом непрерывной электрохроматографии. Однако подробное описание метода отсутствует [1453].

Исследовано поведение шести платиновых металлов (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и Os) при проведении процесса хроматографирования в течение 5 час. при напряжении 150 в в 0,1 N растворах различных электролитов [1407] и при напряжении 100 и 200 в в течение 3 час в 0,25 N растворах электролитов [990]. Выяснена возможность разделения многокомпонентных систем платиновых металлов (табл. 88).

Разделение трех- или четырехкомпонентных смесей производят следующим образом.

0,01 мл раствора, содержащего 10—15 мкг платиновых металлов, наносят в центр бумажной полосы, которую смачивают 0,25 N раствором электролита (см. табл. 88). Создают напряжение 200 в и проводят электрофорез в течение 3 час. После этого бумагу высушивают на воздухе и проявляют зоны [990].

В последнее время опубликованы работы по разделению платиновых металлов высоковольтным электрофорезом с использованием различных карбоновых кислот [1460а], разделению на силикагеле [1631а, 1938а].

Глава VI

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ИХ ОТДЕЛЕНИЕ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Во многих подлежащих анализу материалах и природных объектах наряду с малыми концентрациями благородных металлов содержатся значительно преобладающие количества примесей (силикатов, карбонатов, меди, никеля, железа, теллура, селена и др.), в присутствии которых определять платиновые металлы в большинстве случаев нельзя. Тем более определение невозможно, когда содержание их ниже границ чувствительности выбранного метода определения. В таких случаях необходимо отделение примесей или концентрирование (обогащение).

Обогащение преследует цель повысить абсолютное содержание определяемых элементов, а также увеличить отношение их концентраций к концентрациям главных составляющих частей.

При анализе особо сложных объектов (природных или промышленных) часто уже нельзя ограничиться одной операцией обогащения. Отделение неблагородных металлов в этих случаях может состоять из ряда операций, проводимых последовательно или одновременно. Частичное отделение от примесей в подобных случаях осуществляется уже при вскрытии анализируемого материала и переведении его в раствор.

Для обогащения используют «сухие» пробирные методы; «мокрые» химические, а также физико-химические методы (хроматографические, экстракционные, электрохимические и др.); часто сочетают пробирные и хроматографические методы. Иногда перед концентрированием благородных металлов химическими и физико-химическими методами прибегают к дополнительной обработке анализируемых материалов. В некоторых случаях она необходима и перед пробирной плавкой. Так, руды и горные породы с высоким содержанием кремния, окисей щелочных и щелочноземельных металлов, окиси алюминия и других обрабатывают для удаления кремния фтористоводородной и серной кислотами или бифторидом аммония и серной кислотой. Образующийся при этом серноокислый кальций после предварительного кипячения в водном растворе кар-

боната натрия удаляется обработкой соляной кислотой [275]. В некоторых случаях спекают измельченную руду с содой при 700°C , а затем выщелачивают водой и кислотой [1949].

Руду и горные породы с высоким содержанием окислов, а также пирита и других сульфидов подвергают обжигу для удаления серы, а затем обрабатывают разбавленной серной кислотой с перекисью водорода, чтобы растворить окислы железа и некоторых других металлов. Для отделения большей части примесей неблагородных металлов подобные руды, а также минералы, обогащенные сульфидами, подвергают так называемой «сульфатизации» [20, 21, 538], заключающейся в длительном нагревании при $350\text{—}375^{\circ}\text{C}$ мелко-раздробленного материала с серной кислотой и восстановителем (крахмал, древесные опилки, тиомочевина и др.). После охлаждения смесь выщелачивается водой.

Руды и минералы со сравнительно малым содержанием силикатов, но содержащие селен, теллур, мышьяк и некоторые другие элементы, подвергают предварительному хлорированию для отделения этих и ряда других примесей в виде летучих продуктов [21, 28]. В некоторых случаях, когда общее содержание благородных металлов в образце составляет несколько микрограммов или менее, применяют обогащение при помощи флотации, гравитации.

ПРОБИРНЫЙ МЕТОД ОБОГАЩЕНИЯ

Пробирный анализ — самый старый и распространенный метод, применяемый для концентрирования благородных металлов при анализе руд и продуктов металлургического передела [18, 19, 21, 129, 392, 442, 1233, 1235, 1368]. Классический пробирный анализ основан на плавке исследуемых материалов в тиглях из огнеупорной глины с сухими реактивами, содержащими металл-коллектор и флюсы, состав которых меняется в зависимости от состава исходного материала. Его начали применять еще в XVIII в, и с тех пор он подвергался всестороннему изучению, претерпевал различные изменения, совершенствовался. В настоящее время в производственных условиях — это один из наиболее распространенных методов концентрирования благородных металлов [36, 79, 1428].

Коллектирование платиновых металлов в свинцово-серебряных сплавах

В качестве коллекторов чаще всего применяют свинец и серебро. При плавке на свинцово-серебряный сплав можно брать сравнительно большие навески исследуемых материалов и относительно легко и быстро отделять небольшие количества платиновых металлов и золота от породы и примесей. При пробирном анализе достигается практически полное отделение примесей неблагородных металлов [26].

Этот метод коллектирования наиболее изучен для золота, палладия и платины [16, 79, 129, 331, 418, 443]. Коллектирование родия, иридия, рутения и осмия свинцом и серебром представляет значительно бóльшие трудности [19, 22, 25, 540, 725, 785, 1826], так как эти металлы легко образуют устойчивые при высокой температуре окислы (а рутений и осмий — летучие окислы), а также устойчивые соли, многие из которых разлагаются только при высокой температуре. Однако родий, иридий и рутений довольно легко образуют сплавы с платиной и палладием, что облегчает их сплавление со свинцом и удерживание в сплаве с серебром [16].

После коллектирования благородных металлов в свинцовом сплаве (веркблее) следует шерберование, а затем купелирование. Шерберование — окислительная плавка — применяется как вспомогательная операция для сокращения веса свинцового сплава (отделение свинца в виде глета) и отделения от него примесей перед купелированием. Примеси могут попадать в веркблей при высоком их содержании в руде или при неудачном выборе флюса.

Купелирование заключается в окислительном сплавлении веркблея с серебром на капели¹ и приводит к получению серебряного сплава-королька, содержащего благородные металлы. Свинец при купелировании окисляется и частично улетучивается в виде окислов, но бóльшая часть его поглощается материалом капели, увлекая за собой такие примеси, как медь, никель. Коллектирование платиновых металлов с использованием пробирной плавки со свинцом — в основном эмпирический процесс.

Химизм пробирной плавки практически неизвестен. Некоторое представление о протекающих реакциях получают по аналогии с простыми системами, такими как окисел металла — бура или окись кремния. Сведения о состоянии в свинце металлов в литературе очень ограничены. Система, состоящая из свинца и шести платиновых металлов, сложна и требует специального изучения. Изучены только свойства бинарных систем свинца с платиной или палладием [1199]. Установлено, что свинец не образует с платиновыми металлами твердых растворов, но способен к образованию интерметаллических соединений.

По степени коллектируемости свинцом платиновые металлы можно разделить на две группы. К первой группе относится платина, палладий и родий, которые полностью коллектируются свинцом. Ко второй — иридий и рутений (осмий), извлечение которых ниже. Изучение микроструктур бинарных сплавов платины, палладия, родия, иридия и рутения со свинцом показало [444], что при содержании в свинцовом сплаве платины, палладия до 2 атомн.%, а родия 1—1,5 атомн. % образуется двухфазный сплав свинца и интерметаллических соединений его с платиновыми металлами (например $PtPb_4$, $PdPb_2$). При более высоком содержании платиновых

¹ Капель — пористый сосуд из костяной золы, магнезита, порландского цемента или другого огнеупорного материала.

металлов образуются эвтектические сплавы. Структура сплавов иридия и рутения иная. Эти металлы не взаимодействуют со свинцом и удерживаются в сплаве во взвешенном состоянии, что является причиной потерь этих элементов при тигельной плавке. Взвесь рутения в свинце значительно устойчивее взвеси иридия, так как плотности свинца, рутения и иридия составляют соответственно 11,3; 12,2 и 22,5.

При пробирной плавке возможны потери платиновых металлов в шлаках плавки, при шерберовании и при купелировании. Потери платиновых металлов вследствие улетучивания, по-видимому, очень малы и не оказывают существенного влияния на результаты пробирно-химического анализа.

Потери родия происходят главным образом при купелировании, а иридия, рутения и осмия — при шерберовании и купелировании. Следовательно, высокую точность определения этих металлов в концентратах можно получить только при определении Ir, Ru и Os в свинцово-серебряном сплаве.

Данные о свойствах бинарных систем серебро — платиновые металлы [1199] показывают, что полную взаимную растворимость имеют с серебром лишь золото и палладий. Ограниченной растворимостью, но достаточной для коллектирования, обладает платина. Мало растворимы в серебре родий и совсем нерастворимы иридий и рутений. Поэтому осмий, рутений, иридий и даже родий не полностью коллектируются в серебряных сплавах, особенно при их микрограммовых и наногаммовых количествах [851].

Изучалось поведение при плавлении отдельных металлов: рутения [1826], осмия [725], родия [725], иридия [785], палладия [1111], платины [1233].

Наиболее детально исследованы методы пробирного анализа платины и палладия. При купелировании потери платины и палладия малы, потери иридия могут быть значительными и объясняются главным образом механическими потерями окиси иридия. Установлено, что основные потери иридия также происходят при купелировании [851]. Наибольшие потери наблюдаются при купелировании у рутения и осмия. Большая часть осмия при этом окисляется и теряется.

Были предприняты попытки найти зависимость между составом шлака и потерями каждого из платиновых металлов в шлаке. Но форма нахождения, типы минералов, в виде которых платиновые металлы находятся в рудах, очень мало известны даже для разрабатываемых месторождений. Часто переход в шлак обусловлен взаимным влиянием одного платинового металла на другой. Например, количество осмия, переходящего в шлак, зависит от содержания иридия. Потери металла в шлак связаны также с присутствием его в форме, способной хорошо контактировать с расплавленным шлаком.

Однако при соблюдении специальных условий может быть достигнуто высокое извлечение всех металлов в свинцово-серебряные

сплавы [18, 541]. Необходимы: достаточно высокое содержание серебра в шихте; создание сильно восстановительной атмосферы при плавке шихты; выбор подходящего флюса; дозировка глета; тонкое измельчение испытуемого материала; хорошее его перемешивание с шихтой; введение в состав шихты смесей, обладающих особыми свойствами; повышение выхода сплава; переплавка шерберных шлаков, соблюдение необходимых температурных условий и пр.; все это было показано в исследовании, проведенном с миллиграммовыми количествами платиновых металлов [541].

Объекты, содержащие много углерода, сульфида железа и некоторые другие элементы, перед восстановительной плавкой подвергают обжигу. При пробирном анализе продуктов, содержащих значительные количества меди, никеля, железа или селена и теллура, мышьяка, сурьмы, потери благородных металлов на отдельных стадиях довольно значительны. Поэтому перед пробирной плавкой таких продуктов для отделения меди, никеля, железа используют метод «сульфатизации» [16, 17, 21, 383, 538], а материалы с высоким содержанием селена и теллура подвергают хлорированию [21].

В качестве флюсов при пробирной плавке руд, содержащих платиновые металлы, обычно применяют карбонат натрия, буру, кварц и свинцовый глет, к которому добавляют небольшое количество восстановителей (таких, как мука) для восстановления глета и получения необходимого количества металлического свинца. Муку можно заменить винным камнем, крахмалом, растительным или животным углем и т. п. Восстановителями для получения веркблея могут служить природные сульфиды, входящие в состав руд. Шлаки при пробирном определении платиновых металлов можно рассматривать как силикаты и бораты окислов меди, железа, никеля, растворенные в силикатах и боратах свинца. Относительно выбора наиболее подходящих флюсов и оптимального состава шлака даже для одной какой-либо руды нет единого мнения и единых рекомендаций.

Существенное значение при плавлении имеют начальная и конечная температуры плавки и скорость нагревания. При температуре около 600° С глет восстанавливается углеродом, и образуются капли свинца, гомогенно смешивающиеся с шихтой. Одновременно происходит относительно медленное химическое взаимодействие между составными частями флюса и руды. Выделяющаяся двуокись углерода перемешивает реагирующие между собой основные и кислые составные части. Это очень важная фаза плавления, которая длится 15—20 мин., но ее продолжительность может изменяться в зависимости от вязкости шлака. После этого в течение 1 часа или более повышают температуру до 1100—1200° С. В этот период смесь становится менее вязкой, и капли свинца, содержащего благородные металлы, опускаются на дно тигля, образуя веркблей.

Данные об оптимальных размерах веркблея даже для руд или образцов определенного типа в литературе отсутствуют. Мини-

мальный вес свинца при количественном коллектировании благородных металлов определяется их содержанием в образце руды и увеличивается с увеличением веса шихты. Принимают вес веркблея равным 25—35 г.

Для плавки готовят образцы измельчением до 150—200 меш. Вес образца зависит от содержания благородных металлов. Современные аналитические методы позволяют с достаточной точностью определять микрограммовые количества металлов. Поэтому для анализа многих концентратов и некоторых руд можно использовать маленькие навески. Однако необходимо иметь в виду представительность проб.

В некоторых случаях используют классическую пробирную плавку со свинцом и для анализа богатых платиновыми металлами материалов, особенно в тех случаях, когда анализу подвергаются весьма разные по составу пробы. Пробирная плавка позволяет унифицировать дальнейший ход их анализа [25].

Подробные сведения о правилах пробоотбора, о расчете состава флюсов и деталях самой пробирной плавки, о потерях в пробирном анализе см. [16, 23, 79].

Помимо упомянутых пробирных методов, для отделения платиновых металлов от примесей в некоторых случаях используют и другие «сухие» методы. Так, прибегают к сплавлению испытуемого материала с бурой и серебром, спеканию с содой [804, 808].

Ниже приведено описание некоторых способов коллектирования платиновых металлов в свинцово-серебряном сплаве.

Получение концентрата из сульфидных руд, подвергнутых предварительному обжигу [79, ч. 1, стр. 269]. Навеску руды в фарфоровой чашке помещают примерно на 5 мин. в переднюю часть муфельной печи ($\sim 600^\circ\text{C}$) с открытой дверцей, а затем передвигают в центр печи, время от времени перемешивая. Закрывают дверцу и обжигают пробу в течение 2 час. при 950°C , часто перемешивая в течение первых 30 мин. во избежание спекания.

После этого чашку вынимают, охлаждают, содержимое переносят в ступку и осторожно растирают в тонкий порошок. Рассчитывают необходимый состав флюса с учетом состава анализируемой пробы. Обычно для извлечения платиновых металлов из окисленных руд наиболее подходит бисиликатный шлак (метасиликат металла). Для образцов с высоким содержанием примесей меди, никеля и других желательнее увеличить содержание PbO. Это можно осуществить, повысив отношение флюса к руде. Для руд, которые обладают окисляющим или восстанавливающим свойством, достаточным является отношение флюса к руде 2 : 1 или 3 : 1. При получении серебряного королька добавляют к флюсу порошок серебра или раствор его соли до соотношения Ag : сумма платиновых металлов $\approx 20 : 1$.

Руду просеивают через сито 45 меш на лист целлофана, добавляют порцию флюса для удаления следов руды. Смесь помещают в тигель для плавления, добавляют оставшийся флюс. Тигель со смесью помещают в печь, нагревают до 950°C и поднимают температуру до 1200°C в течение 1 часа. Тигель вынимают, содержимое его выливают в железные изложницы и охлаждают. Отделяют королек от шлака, очищают его. Шлаки переплавляют, если необходимо, то готовят и третий королек путем повторной переплавки шлаков.

Корольки (два или три) шерберуют, помещая их в предварительно нагретый до 300°C шербер. Если имеется примесь меди или никеля, добавляют буру. Продолжают шерберование при $\sim 1000^\circ\text{C}$ до получения свинцового сплава весом 25—30 г и выливают в железные изложницы. Свинцовый сплав анализируют, если необходимо определять рутений, осмий и иридий (см. гл. VII).

Когда требуется определение только платины, палладия и родия, сплав купелируют, для чего его помещают в капель, предварительно нагретую до 900°C в течение 10 мин., и продолжают нагревание при $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ в хорошем доступе воздуха. Определение платиновых металлов в серебряном корольке см. стр. 498.

Получение концентрата платиновых металлов из богатых материалов [25]. Для материалов, содержащих от нескольких единиц до нескольких десятков процентов платиновых металлов (в сумме) и соизмеримые количества примесей (SiO_2 , Pb, S, Cu, Ni, Fe, Se, Te и др.), берут навеску 1 г. Состав шихты для плавки (в г): глет — 40, сода — 30; бура — 15; стекло — 5; мука — 5. Шихта имеет небольшой избыток восстановителя для создания необходимой при плавке восстановительной среды, обеспечивает выход сплавов 39—43% от веса шихты и получение кислых шлаков. Для продуктов, богатых платиной и палладием, с небольшим содержанием родия, иридия и рутения присадка серебра к весу суммы платиновых металлов и золота составляет 15 : 1 или 20 : 1, что обеспечивает отсутствие потерь платиновых металлов при окислительных плавках (шерберовании и купелировании).

При высоких содержаниях родия, иридия и рутения необходимо отношение серебра к сумме платиновых металлов и золота от 25 (30) : 1 до 40 : 1.

Плавку производят в муфельной электропечи при $1050\text{--}1100^{\circ}\text{C}$ в течение 1,5 часа. После охлаждения и разделения продуктов плавки свинцово-серебряный сплав шерберуют с добавлением 2—2,5 г буры. Это позволяет сократить вес свинцово-серебряного сплава до 18—25 г.

Сокращенный и очищенный от примесей сплав купелируют на капели из костной золы при $900\text{--}950^{\circ}\text{C}$. По окончании купелирования сплав выдерживают при этой температуре еще 10—15 мин. для более полного отделения свинца. Капель вынимают из печи, серебряный корольек снимают и очищают от механических загрязнений.

Для более полного извлечения платиновых металлов необходима переплавка первых шлаков и капелей. Второй корольек объединяют с первым, переплавляют и их анализ производят совместно. В два серебряных королька извлекается (в %): Pt 99,93—100; Pd 99,99—100; Rh 99,5—99,7; Ir 98,32—100; Ru 99,16—99,92.

По предлагаемой схеме плавки с опробованием шлаков и капелей были проанализированы пробы весьма разнообразных по составу продуктов с соотношением ΣPt , Pd к ΣRh , Ir, Ru от $\sim 1 : 1$ до 50 : 1.

Коллектирование платиновых металлов в медно-никелево-железном сплаве [79, 1590]

При применении классического пробирного метода анализа большие затруднения вызывает плавка проб, содержащих преобладающее количество меди и никеля. Медь также концентрируется в свинцовом сплаве, закись никеля повышает температуру плавления и вязкость шлаков и препятствует собиранию мелких корольков свинцового сплава в общий сплав. Особенно велики потери иридия, если материал содержит много меди и никеля.

По этой причине для концентрирования платиновых металлов стали применять и другие способы пробирной плавки. Например,

извлекают драгоценные металлы из руд, используя металлы, обычно им сопутствующие, такие как медь, железо и никель [1590, 1592].

Коллектирование в железо-медно-никелевом сплаве — метод, аналогичный классическому методу коллектирования свинцом. Сплав готовят восстановлением содержащихся в анализируемых продуктах окислов неблагородных металлов углем, смешанным с содой, бурой, если необходимо, добавляют окислы неблагородных металлов. Плавку проводят в шамотовых тиглях, которые нагревают до 1450° С в газо-воздушной печи. Величину королька регулируют, добавляя различное количество угля.

Исследования показывают, что железо-медно-никелевый королек коллектирует все платиновые металлы. Образующийся сплав растворим полностью в кислотах.

При анализе сульфидных руд применяют предварительный обжиг. Полагают [1848], что обжиг в контролируемых условиях или в атмосфере водорода позволяет затем коллектировать также осмий и рутений, способные образовывать летучие четырехокиси.

Сплавы палладия, платины, родия и осмия в железо-медно-никелевом корольке представляют собой твердые растворы [1591]. Предполагают, что коллектирование иридия и рутения — отчасти механический процесс, но это требует уточнений, так как королек, содержащий эти элементы, полностью растворяется в кислоте. Метод заслуживает дальнейшего изучения. В настоящее время многие характеристики процесса определяют эмпирически.

Приведены сведения о концентрировании плавлением в тройном сплаве [808, 1849] и с медью [720, 798], а также некоторые сравнительные данные по различным видам пробирной плавки [24, 1825]. Ниже дана методика извлечения платиновых металлов из руд или концентратов в тройной сплав, заимствованная из работ [79, ч. 1, стр. 281].

100 г руды или концентрата обжигают в печи при 980° С в фарфоровой чашке диаметром 15 см в течение 2 час., изредка перемешивая для лучшего окисления. Огарок смешивают с 42,4 ч. соды, 27 ч. плавленной буры и 9,5 ч. аморфного графита (200 меш.). Сплав измельчают и снова перемешивают. Затем помещают в шамотовый тигель емкостью 30 г и ставят в газовую печь, нагретую до 1200° С.

Когда объем смеси в тигле уменьшится до $\frac{1}{3}$ первоначального объема, вновь прокаливают в смеси газа и воздуха и повышают температуру в течение 45 мин. до 1250° С. Затем в течение 1,5 часа увеличивают температуру до 1450° С, после чего газ выключают и тигель вынимают. Охлажденный тигель разбивают, удаляют шлак и отделяют сплав. Вес сплава достигает не более 35 г. Анализ сплава см. стр. 508.

Коллектирование платиновых металлов сплавлением с оловом [1079]

Установлено [1079], что олово, так же как и свинец или медно-никелево-железный сплав, полностью коллектирует все благородные металлы. Олово образует интерметаллические соединения с платиновыми металлами [1016], легко восстанавливается из своих соединений при низкой температуре и легко отделяется от шлака.

Плавка проводится при 1200—1250° С с флюсами, содержащими SnO_2 , Na_2CO_3 , SiO_2 , буру и угольный порошок в качестве восстановителя. Далее приведено описание метода коллектирования при помощи олова, использованного для руд и концентратов [1079] при определении в них Au, Pt, Pd, Rh.

Пробу весом ~ 30 г помещают в стакан емкостью 1 л и добавляют 25 г NH_4Cl и 100 мл 12 М HCl . Стакан накрывают стеклом и нагревают до получения нерастворимого остатка весом 1—3 г. (Для больших проб может потребоваться дополнительная обработка соляной кислотой.) Во избежание окисления пробу нельзя кипятить после прекращения выделения сероводорода.

Нерастворимый остаток отфильтровывают через бумажный фильтр, подсушивают, затем помещают в шербер на слой кварца (3—4 г) и обжигают при 750—800° С около 1 часа, изредка перемешивая.

Пробу после обжига смешивают с флюсом следующего состава (вес. ч.): окись олова — 35; бура плавная — 10; сода — 50; кокс — 6,8; кварц — 10—20. Доводят содержание кварца и кокса до количеств, соответствующих содержанию кварца и железа в пробе.

Помещают шихту в тигель емкостью 40 г и плавят при 1250° С в течение 45 мин. Затем сплав выливают в коническую стальную изложницу и после охлаждения отделяют оловянный королек от прилипшего шлака постукиванием молотком.

Если известно, что образец содержит 3 г $\text{Cu} + \text{Ni}$, добавляют 15—25 г олова для понижения температуры плавления образующегося сплава. Королек плавят в жаростойкой стеклянной пробирке в атмосфере азота во избежание окисления олова. Для получения губчатой или гранулированной массы сплав выливают в воду, большие куски разрезают ножом. Высушенный сплав растворяют в концентрированной HCl . Анализ раствора см. гл. IV.

ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ

Для отделения платиновых металлов и золота от неблагородных металлов (после переведения анализируемого образца в раствор) можно применять методы, использующие избирательное осаждение самих благородных металлов, либо выделение из раствора неблагородных металлов. Применяют также селективное растворение неблагородных металлов путем обработки анализируемой пробы кислотами или растворами солей.

Осаждение платиновых металлов

С целью отделения платиновых металлов от примесей неблагородных металлов используют реакции восстановления их до металлического состояния (иногда в сочетании с соосаждением), осаждение и соосаждение в виде сульфидов или гидроокисей, а также выделение в форме других малорастворимых соединений (см. гл. IV).

Осаждение в виде металлов. Платина, палладий, родий, иридий и золото ¹ могут быть осаждены в виде металлов при действии на

¹ Осмий и рутений большей частью выделяют отгонкой из четырехокисей в начале анализа во избежание их потерь в ходе дальнейшей обработки материала.

слабосолянокислые растворы их солей цинка, магния, меди и железа [79, 176, 656]. Количественного осаждения иридия цементацией достигнуть очень трудно, хотя указывается на возможность полного выделения этого металла при применении порошкообразного магния [656]. Выделяющиеся осадки металлов почти всегда содержат примененный для осаждения металл. Они могут содержать также примеси других элементов, находившихся в растворе. При восстановлении цинком из растворов, содержащих медь, никель, железо, свинец, селен и другие элементы, в осадок выделяются не только платиновые металлы и медь, но также свинец, частично железо, никель и другие примеси. С увеличением кислотности раствора увеличивается возможность растворения выделяющегося металла. Повышение концентрации солей в растворе (хлористого натрия, хлористого аммония и других) уменьшает степень извлечения платиновых металлов цементацией. Особенно трудно выделяются платиновые металлы из раствора, в котором они содержатся в форме аммиачных комплексов.

Кроме названных металлов, для извлечения из раствора платины, палладия и золота применяют ртуть [176, 392; 593, 604, 1143] и жидкие амальгамы цинка, свинца и висмута [578]. Ртуть использована для извлечения платины из руд или концентратов [176]. Соосаждением с теллуrom [1429] отделяют следы палладия (0,2—0,5 мкг), а также золота от тысячекратного избытка железа, никеля, меди и некоторых других элементов. Приводится [851] оценка полноты осаждения микро- и наногаммовых количеств некоторых из платиновых металлов с теллуrom, селеном, каломелью, AgCl и другими коллекторами.

Платиновые металлы и золото восстанавливают до металлического состояния из растворов их солей молекулярным водородом [591, 592]. Эта реакция в обычных условиях протекает медленно, но скорость ее можно повысить, проводя процесс под давлением (до 100 атм) и при повышенной температуре (50—100° С) в специальной аппаратуре.

Платина, палладий и золото могут быть выделены из растворов в виде металлов при взаимодействии с муравьиной кислотой, щавелевой кислотой, гидразином [160, 656], каломелью [506]. Эти же металлы вместе с родием осаждаются при действии на подкисленные растворы их хлоридов или сульфатов солей хрома(II) [176] или ванадия (II) [656].

Осаждение в виде сульфидов. Выделение в виде сульфидов сероводородом в кислых растворах может служить способом отделения платиновых металлов, за исключением иридия, от других элементов, не образующих в этих условиях нерастворимых сульфидов [160]. Иридий взаимодействует с сероводородом медленно, и полного его осаждения можно добиться лишь при нагревании и повышенном давлении H_2S .

В виде сульфидов отделяют платину, палладий, родий и рутений от урана [1232, 1428, 1639]. При выделении в виде сульфидов

микрограммовых количеств платины, палладия и золота применяют соосаждение с теллуром [1190, 1270, 1597], селеном [656], сульфидами меди и свинца [1475]. Для отделения благородных металлов от щелочных и щелочноземельных элементов использован обмен на сульфидах [1652]. Платина, палладий, родий и золото могут быть выделены из раствора в виде сульфидов также при действии гипосульфита натрия в присутствии коллектора — меди [171, 359].

Этот метод концентрирования применяют при спектральном определении элементов в рудах, шлаках и других «бедных» продуктах. При добавлении серы в качестве коллектора к серноокислому раствору, нагретому до выделения паров серного ангидрида [538], платина, палладий и золото полностью осаждаются из растворов, содержащих медь, никель, железо в количествах, значительно превышающих содержание благородных металлов.

Довольно широко используется в настоящее время концентрирование при помощи тиомочевины [176, 441, 497], позволяющее извлекать из растворов наряду со всеми другими платиновыми металлами и иридий в виде соединений сульфидного характера. Метод пригоден для осаждения миллиграммовых и микрограммовых количеств платиновых металлов из сложных смесей. Его применяют для отделения от примесей в схемах анализа как богатых, так и бедных материалов, для получения концентратов при анализе минералов [628a] и других природных объектов (см. гл. VII). Полнота осаждения микрограммовых количеств иридия, рутения и осмия тиомочевинной проверена с помощью меченых атомов [441, 459, 460]. С помощью тиомочевины осаждают не менее чем на 90% платину, палладий, родий и золото (сотни микрограммов) из растворов, содержащих $\sim 0,2$ г/мл меди; при этом $\sim 90\%$ меди остается в растворе.

К водному раствору смеси платиновых и неблагородных металлов, не содержащему окислителей, добавляют серную кислоту и нагревают раствор до появления паров SO_3 . Охлаждают, разбавляют водой и добавляют тиомочевину (2—5 г тиомочевины при осаждении ~ 1 мг в сумме платиновых металлов в 50—100 мл H_2SO_4). Раствор осторожно нагревают для удаления воды и повышают температуру до 210—230° С. Увеличение температуры от 210 до 230° С способствует лучшему отделению цветных металлов, в частности, меди. После охлаждения раствор разбавляют водой до концентрации серной кислоты $\sim 10\%$ по объему, и осадок отфильтровывают на плотный бумажный фильтр или стеклянный фильтрующий тигель № 4. Фильтрат выпаривают и проверяют на полноту осаждения. Анализ полученного концентрата производят одним из известных методов.

Наблюдения одного из авторов этой книги, а позже и других авторов показали, что тиоацетамид пригоден в качестве группового реагента для осаждения в виде сульфидов миллиграммовых количеств платины палладия, родия, иридия, а также золота в солянокислых растворах комплексных хлоридов этих элементов, содержащих серную кислоту. Для полного осаждения достаточно

¹ Нагревание раствора выше 230° С и продолжительное выдерживание при высокой температуре приводит к растворению образующегося осадка, особенно сульфида палладия.

нагреть раствор до 150—170° С. Реагент позволяет отделить указанные элементы от железа и никеля.

Для извлечения рутения [896] или платины [1540] из 1—3 *N* солянокислых бедных растворов применяли соосаждение этих элементов с сульфидом меди [878, 1351]. Изучалось соосаждение нанোগраммовых и микрограммовых количеств платиновых металлов с PbS в качестве коллектора. При повышенном давлении сероводорода соосаждалось до 99% рутения и иридия вместе с Pb, Au, Pt [851, 1351].

Миллиграммовые количества золота, платины, палладия, родия и рутения осаждаются из соляно- или сернокислых растворов, содержащих хлористый натрий или хлористый аммоний, двуокисью тиомочевины [189].

Формиатосульфат натрия (ронгалит) выделяет золото, платину, палладий, рутений, родий и отчасти иридий из солянокислых растворов и из растворов, содержащих азотную кислоту [279]. Метод был применен для извлечения благородных металлов из отработанных растворов [279].

Соосаждение в виде гидроокисей. В области рН 5,4—8,5 наблюдается полное осаждение рутения(IV), (III), из растворов вместе с гидроокисью железа(III) [389, 464]. Мешает соосаждению присутствие в растворе аммиака в концентрации ≥ 2 М или ацетата натрия [851]. Миллиграммовые и следовые количества родия и палладия соосаждаются с гидроокисями никеля и железа [851, 1351].

Соосаждение с органическими соосаждителями. Для извлечения из разбавленных растворов микроколичеств платиновых металлов использованы органические соосаждители [335]. Найдено, что с осадками роданидов диантипирилметана или кристаллического фиолетового соосаждаются хлоридные комплексы Pd(II), Pt(IV), а после нагревания с избытком NH_4SCN и комплексные хлориды Rh(III), Ru(III).

Наблюдается соосаждение палладия и отделение его от неблагородных металлов при разбавлении 1 : $5 \cdot 10^8$ с избытком α -бензилдиоксима.

Возможно групповое концентрирование путем соосаждения внутрикомплексных соединений платиновых металлов с небольшим избытком тиобалида и дифениламина.

Полнота осаждения с различными соосаждителями колеблется в пределах 90—98% [335].

Осаждение хлористым аммонием. Для выделения платины (IV) и иридия(IV), особенно при аффинаже этих металлов, используют их способность образовывать труднорастворимые комплексные хлориды типа $(\text{NH}_4)_2 [\text{M}^{\text{IV}}\text{Cl}_6]$.

В отдельных частных случаях для отделения платиновых металлов от сопутствующих им неблагородных металлов можно использовать и некоторые другие реагенты-осаждители, применяемые для гравиметрического определения этих элементов. Наибольшее число селективных реагентов известно для палладия (см. гл. IV).

Осаждение благородных металлов и теллура

Одним из распространенных способов отделения меди, никеля, свинца, теллура от платиновых металлов является их гидролитическое осаждение [1135, 1141, 1142]. Метод состоит в осаждении элементов-примесей в форме гидроокисей, основных солей или карбонатов из растворов, содержащих платину, палладий, родий и иридий в виде комплексных нитритов. (Рутений и осмий обычно отделяются в более ранних стадиях анализа отгонкой.) Селен отделяют при растворении исследуемого материала [160].

Испытуемый слабосолянокислый раствор обрабатывают 50%-ным раствором NaNO_2 сначала на холоду, а затем при нагревании до тех пор, пока свежая порция нитрита не вызовет выделения окислов азота. Нагревание продолжают не менее 1 часа. Раствор по окончании реакции приобретает соломенно-желтую окраску.

После охлаждения к нему добавляют раствор NaHCO_3 до щелочной реакции по фенолфталеину (рН 8—9). Раствор снова нагревают до кипения, затем охлаждают. Осадок гидроокисей и углекислых солей благородных металлов, а также золото отфильтровывают и промывают на фильтре 1%-ным раствором NaCl . Во избежание захвата благородных металлов осадок растворяют в HCl (при этом золото не растворяется) и, удалив избыток HCl выпариванием, производят повторное осаждение благородных металлов NaNO_2 и NaHCO_3 .

Осадок отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором NaCl . Если не нужно определять примеси, осадок отбрасывают; в противном случае его растворяют в кислоте и в полученном растворе определяют благородные металлы.

Фильтраты от двух гидролитических осадений объединяют для дальнейшего определения в них платиновых металлов.

Отделение примесей растворением

Медь и отчасти никель могут быть удалены при обработке навески материала, например медного или никелевого шлама, ледяной уксусной кислотой, содержащей перекись водорода [176, 498]. Метод длителен и не полностью извлекает удаляемые элементы.

Применение соляной кислоты для удаления из тех же материалов меди и никеля ускоряет растворение, но в этом случае в раствор переходит некоторое количество платины и палладия.

Для извлечения сульфата свинца обрабатывают материал ацетатом аммония. Хлористое серебро извлекают аммиаком. Для одновременного извлечения свинца, меди, никеля, железа прибегают к обработке уксусной кислотой и ацетатом аммония. Такой способ растворения используют при анализе не только шламов, но и других материалов.

Медь, никель, железо и другие примеси могут быть частично отделены от платиновых металлов обработкой концентрированной серной кислотой при высокой температуре в присутствии серы и некоторых органических веществ (крахмала, древесных опилок, тиомочевины) [16, 538, 625], которые способствуют восстановлению и выделению платиновых металлов из образовавшихся солей, в то время как медь, никель, железо и другие примеси переходят в раствор. Этим приемом пользуются при подготовке некоторых мате-

риалов к пробирной плавке [16], спектральному [87] или химическому анализу.

Для отделения свинца и серебра от платиновых металлов прибегают к селективному растворению их в смесях пергидроля и некоторых кислородсодержащих кислот [682].

Дистилляция

Для отделения осмия и рутения от других платиновых металлов и практически от всех других элементов широко используют дистилляцию их четырехокисей. Обычно отгонку проводят из серно-, хлорно- или азотнокислого растворов, используя различные окислители (см. гл. V, а также [10а, 79, 176, 1351]).

Дистилляцию применяют при определении рутения в сплавах с вольфрамом, молибденом и ураном [1310, 1351], в отработанных жидкостях ядерного горючего [1351], в железных и силикатных метеоритах [1201], при определении радиорутения в воде и урановых соединениях [1861], для выделения рутения из продуктов деления [1294].

Микроколичества и следы рутения и осмия отделяют отгонкой их четырехокисей при определении этих элементов в сульфидных концентратах [1143, 1351, 1848], свинцовом сплаве [778, 1078, 1302], в космических объектах анализа после облучения их нейтронами [795, 1294], в рудах [145, 1912] и других объектах [1351].

Электрохимические методы

Для отделения платиновых металлов от примесей некоторых неблагородных металлов применяют и электрохимические методы. Предложен новый метод электролитического выделения следов благородных металлов из водных растворов их солей [1351]. При контролируемом потенциале отделяют палладий от некоторых неблагородных металлов электролизом. Регулируя значение потенциала и состав электролита таким образом, чтобы обеспечить селективное последовательное осаждение металлов, находящихся в растворе, отделяют палладий осаждением на катоде от меди [987, 1816, 1837, 1845], серебра [1837], кадмия и цинка [1845].

Метод использован для определения 100—200 мг палладия в сплаве его с серебром [1837], медью [987, 1816] и золотом [1845]. Электрод с осадком металлического палладия промывают водой, спиртом, высушивают при 100—105° С и взвешивают. Приведены описание аппаратуры и методические указания [987].

При анализе сплавов Ag—Pb рекомендуют проводить электролиз в растворе, содержащем аммиак, ЭДТА и мурексид, последовательно осаждая на электроде серебро, а затем палладий [1837].

В сплавах палладия с медью можно разделять металлы электролитически, вводя в раствор $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ или триэтаноламин. Выделение

на электродах и определение обоих металлов этим способом требует 12 час. [1816].

Гораздо быстрее палладий осаждается из кислых растворов [987, 1845]. В 1 *N* H_2SO_4 при $E = 0,64$ в (отн. нас. к.э.) палладий количественно осаждается на платиновом электроде. После его выделения в раствор добавляют хлорид гидроксиламмония и осаждают на электроде медь при 0,100 в (отн. нас. к.э.). Ошибка при определении 100 мг обоих металлов около $\pm 0,3\%$ [987].

В растворе 2 *N* H_2SO_4 , содержащей 78% этанола, палладий количественно осаждают за 30 мин. на катоде при $E = 0,39$ в (отн. нас. к.э.) и 65° С, отделяя его от меди, кадмия и цинка, которые затем определяют полярографически [1845].

Методом высоковольтного электродиализа, используя способность платиновых и благородных металлов образовывать в одних и тех же условиях разноименно заряженные ионы, отделяют микроколичества палладия, платины, иридия и родия от избытка меди, железа и никеля [260]. При разделении в анодную камеру переходит весь иридий, 60—80% платины и палладия и не более 60% родия. 40—20% трех последних металлов остается в центральной камере. Медь и никель проникают через целлофановую мембрану в катодную камеру и частично осаждаются на электроде. При больших количествах меди значительное количество ее в виде металла осаждается на электроде и на мембране. Железо осаждается на мембране, отделяющей катодную камеру от центральной. При использовании катионообменных мембран МК большая часть железа, меди и никеля поглощается мембраной и лишь немного попадает в катодную камеру.

Отделение платиновых металлов от меди, железа и никеля электродиализом [250]. Разделение проводят в трехкамерном электродиализаторе. Объем средней камеры составляет 100 мл, боковых — 40—50 мл. Все камеры снабжены стеклянными кранами и соединены между собой зашлифованными поверхностями, между которыми помещаются мембраны. Никаких прокладок между камерами не помещают, чтобы не вводить загрязнений. Электродами служат платиновые сетки площадью 20 см² каждая. Расстояние между электродами 5 см. В качестве источника напряжения используют Универсальный источник питания (УИП). Для измерения тока к нему подключают амперметр с ценой деления 0,25—1 ма. Мембраны изготовлены из целлофана. Для отделения катодного пространства можно применять мембраны МК-40, полученные на основе катионообменной смолы.

Разделяемый солянокислый раствор с рН 1 и содержанием NaCl до 20 мг заливают в среднюю камеру диализатора; боковые камеры заполняют дистиллированной водой, которую сменяют каждые 10—15 мин. Сначала накладывают на электроды небольшое (50—100 в) напряжение так, чтобы ток не превышал 500 ма, а затем постепенно повышают его и заканчивают диализ, когда при $E=400-500$ в ток достигает минимального значения, равного 3—5 ма.

По окончании разделения растворы из анодной и центральных камер объединяют. Присоединяют к ним раствор, полученный после обработки соляной кислотой или царской водкой мембраны, отделяющей анодную камеру. В этом растворе определяют платиновые металлы. Благородные металлы определяют в растворе из катодной камеры.

Таким способом удается отделить Pt, Pd, Rh, Ir и Au (< 1 мг) от 50-кратного избытка благородных металлов.

Этим методом удовлетворительно отделяли платиновые металлы и золото (~ 5 мг) от меди в медном сплаве при навеске, равной 15—25 г.

Хроматографические методы

В последние годы хроматографические методы приобретают все большее распространение в аналитической практике. Для отделения металлов платиновой группы от сопутствующих им неблагородных металлов наиболее широко используют ионный обмен, впервые примененный для этой цели при анализе шлиховой платины [527].

Для группового отделения Pd, Pt, Rh и Ir от неблагородных металлов чаще всего используют обмен на катионите. Метод основан на способности платиновых металлов образовывать в определенных условиях устойчивые комплексные анионы с такими лигандами, как Cl^- , Br^- и другие, в отличие от неблагородных металлов, находящихся в тех же условиях в виде катионов, задерживаемых катионитами [27, 478, 564, 955, 1571, 1849, 1948]. В качестве катионитов наиболее употребительны синтетические смолы КУ-1, КУ-2, Дауэкс-50 $\times 8$ в Н- или Na-форме и др. Обмен на катионите позволяет отделять как миллиграммовые так и микрограммовые количества платиновых металлов от значительно преобладающих количеств меди, никеля, железа, свинца, кобальта, редкоземельных, щелочноземельных, щелочных металлов. Метод применяется при анализе различных объектов (концентратов, руд, метеоритов и т. п.). Часто ему предшествует пробирная плавка.

Отделение платины, палладия, родия, иридия от меди, никеля, свинца, железа и теллура при помощи катионита [478]. При отделении платиновых металлов в виде комплексных хлоридов — анионов необходимо строго соблюдать требуемую концентрацию ионов хлора и рН раствора. Ниже описан метод, применяемый при анализе шламов [478], концентратов и промежуточных продуктов аффинажа [27].

Раствор, содержащий миллиграммовые количества платиновых металлов и примеси, выпаривают на водяной бане до слегка влажных солей с концентрированной HCl в присутствии NaCl . 1 г NaCl прибавляют на 100 мл раствора для предупреждения реакций гидролиза (особенно солей палладия, иридия) и связанных с ним потерь этих элементов на катионите. Влажные соли смачивают 1 мл HCl (1 : 1) и после выдерживания на кипящей водяной бане добавляют дистиллированную воду до рН раствора 1—1,5. При более высоком значении рН наблюдается гидролиз некоторых неблагородных металлов и особенно теллура.

Подготовленный раствор пропускают через колонку с катионитом в водородной форме со скоростью 4—5 мл/мин. Затем колонку промывают 2 раза 0,1 N HCl и водой. Объем промывных вод должен быть примерно в 5 раз больше объема колонки. Количество ионообменной смолы берут в зависимости от содержания в пробе неблагородных металлов и динамической емкости катионита. Диаметр зерен смолы 0,5—1 мм.

Фильтрат перед определением в нем платиновых металлов повторно обрабатывают царской водкой или смесью концентрированной HNO_3 с 30%-ной H_2O_2 для разрушения органических веществ, смывтых с катионита. Выпариванием раствора с концентрированной HCl переводят платину, палладий, родий и иридий в их комплексные хлориды.

Для отделения больших количеств (порядка нескольких десятков граммов) меди, никеля и железа от платины, палладия, родия и иридия применяют две колонки с катионитом [79, 1432]. Вначале пропускают анализируемую пробу через большую колонку (70×4 см), а затем, после выпаривания фильтрата до малого объема и создания необходимого рН раствора, отделяют остатки меди, никеля и железа пропуская раствор через маленькую колонку (4×1 см).

Обменом на катионите при $\text{pH} \approx 1,5$ не удастся количественно отделить осмий и рутений вследствие легко протекающих реакций гидролиза их комплексных хлоридов.

Исследованиями [1849, 1948] выявлены оптимальные условия отделения цветных металлов от всех шести платиновых металлов. При $\text{pH} 0,9-1,1$ и достаточном содержании NaCl миллиграммовые количества осмия и рутения отделяются более чем на 99%; теллур при этом вместе с неблагородными металлами удерживается катионитом [564]. Такие же условия необходимы и при отделении микрограммовых количеств других платиновых элементов, например родия от избытка примесей.

Отделение платиновых металлов от неблагородных металлов в солянокислых растворах с помощью катионита Дауэкс-50 \times 8 в Na-форме [1849] применено при анализе Fe—Cu—Ni-сплава, осмистого иридия [1740], железных и каменных метеоритов [1739] и других объектов. Этот же катионит в H-форме с успехом используют для отделения микрограммовых количеств Pt, Pd, Rh, Ir, Ru при анализе Fe—Cu—Ni-сплава [79], подробная методика анализа которого приведена в [79]; его используют для отделения золота от платиновых металлов в растворе HBr [1048].

В ряде работ обсуждается отделение на катионите цветных металлов от отдельных платиновых металлов [1592, 1689, 1823, 1948] или их пар: Pt, Pd [955, 1590]; Rh, Ir [1432]. Катионит Дауэкс-50 \times 8 в Na-форме применяют для отделения от неблагородных металлов рутения [1948] и осмия (20—160 мкг) в солянокислых растворах [1849]. С помощью этого же катионита отделяют от цезия рутений (0,01—10 мкг) и теллур в щелочном (KOH) растворе [1804] и разделяют их элюированием соляной кислотой различной концентрации.

Ионный обмен применяют для отделения палладия при определении его в сплавах на основе бериллия [1351, стр. 525]. При определении ^{103}Rh в облученном уране [1876] этим методом отделяют цирконий, ниобий, щелочные и щелочноземельные металлы в 0,3 N HCl .

Предложен способ извлечения рутения из кислых растворов ($\text{pH} < 1$) природных вод с помощью катионита Амберлит IR-120 [1214]. Этот же катионит нашел применение для отделения цветных металлов от платины и родия в солянокислом растворе при анализе сплавов [1426].

К затруднениям при работе с катионитами следует отнести большие объемы растворов, необходимость их повторного пропускания через колонку для лучшего отделения примесей, установление тре-

буемой кислотности раствора и получение необходимых ионных форм элементов при высоких концентрациях солей.

Устойчивость анионных форм комплексных соединений платиновых металлов используется для извлечения этих элементов из растворов с помощью анионитов. Почти все методы отделения платиновых металлов с использованием анионитов основаны на поглощении анионных комплексных хлоридов [159, 296, 399, 445, 516, 563, 804, 893, 894, 1432]. Платиновые металлы хорошо удерживаются на сильноосновных анионитах. Во многих случаях ввиду затруднений с элюированием смолы прокаливают перед определением платиновых металлов. Известен способ, в котором на анионите поглощают роданидные комплексы платиновых металлов [1255],

Для группового извлечения платиновых металлов и их очистки от неблагородных предложены аниониты: АВ-17, АН-2Ф, АН-22, АН-31, ЭДЭ-10 П [296]. Лучшие результаты по извлечению Pt(IV), Pd(II) и Ir(IV) в 0,1—3 N HCl получены с анионитом АВ-17. Для количественного извлечения родия из 4—7 N солянокислых растворов рекомендованы АН-2Ф, АН-22, АН-31 и ЭДЭ-10П. Последние два анионита хорошо поглощают комплексные хлориды Ir(III). Замечено, что рутений в 1 N HCl не полностью поглощается анионитом ЭДЭ-10 П [309].

Анионит ЭДЭ-10П был применен при анализе растворов аффинажа платиновых металлов. Из маточных растворов, содержащих 1—10 мг/л платиновых и 1—2 г/л неблагородных металлов, с его помощью извлекают от 50 до 90% платиновых металлов. Сведения, касающиеся элюирования металлов, и подробности методики сорбции не приведены.

Для концентрирования следов платиновых металлов (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru) в растворах (рН 2), образующихся при анодном растворении сульфидных сплавов и содержащих Ni, Co, Fe, Cu, предложен анионит АВ-17, который затем сжигают и определяют платиновые металлы спектральным методом [400].

При анализе некоторых пород, содержащих 10^{-6} — 10^{-4} % платиновых металлов, также комбинируют ионообменное обогащение со спектральным определением [893]. После растворения (150 г) породы 2 N солянокислый раствор, содержащий платиновые металлы в виде анионов, пропускают через анионит. Рутений элюируют азотной кислотой, а платину, палладий, родий — гидроокисью аммония. Растворы выпаривают и в остатке определяют платиновые металлы спектральным методом. Золото и иридий не полностью снимается с анионита, и по этой причине их определяют в растворе и в золе анионита после сжигания, что является недостатком метода. Осмий определить не удастся.

Отделяют миллиграммовые количества платины и палладия от железа, кобальта, никеля с помощью анионита Пермутат-ES в ОН-форме [861]. Перед определением платиновых металлов ионит сжигают, что сопровождается потерей платины. Кроме того, при анализе материалов, содержащих следы платиновых металлов, приме-

нение анионитов в ОН-форме нежелательно, поскольку при пропускании через колонку больших объемов раствора происходит перезарядка анионита тем анионом, который преобладает в растворе.

Изучалась адсорбция платиновых металлов на Дауэкс-1 в солянокислом растворе. Коэффициент распределения палладия(II) изменяется от 1600 в 0,1 *N* HCl до 40 в 11,6 *N* HCl, а платины(IV) — от 10 000 в 0,1 *N* HCl до 100 в 11,6 *N* HCl. Рутений(IV) поглощается примерно так же, как палладий, а осмий(III), иридий(IV) и родий(IV) адсорбируются аналогично платине [1351, стр. 526]. Иридий(III) и родий(III) не поглощаются смолой из растворов HCl > 6 *N*, но для 0,1 *N* HCl коэффициент распределения этих элементов равен около 40 [323, 850, 1351, 1357]. Замечено, что ионообменное поведение осмия(IV) зависит от числа Cl-ионов в анионном комплексе: при малом их содержании осмий, по крайней мере частично, элюируется 0,8 *N* HNO₃, а в виде [OsCl₆]²⁻ не снимается с анионита.

Исследовали поведение платиновых металлов в азотнокислых растворах по отношению к Дауэкс-1 в нитратной форме [1351] в зависимости от кислотности и содержания HF в растворе [1076, 1250], а также поведение платиновых металлов на Дауэкс-1 в водных растворах, содержащих органические растворители [1352].

Наблюдали за извлечением платиновых металлов с помощью высокомолекулярных аминов типа Амберлит (Amberlit LA-1 [1012], Amberlit LA-2 [996]). С помощью Амберлит LA-1 оказалось возможным извлекать осмий из 0,06 *N* солянокислых растворов.

Для концентрирования следов платины (0,01—0,04 *мкг/мл*) из солянокислых растворов применяют анионит Амберлит IR-400 (500—100 *меш*) в Cl-форме [1254].

Предложен способ отделения микрограммовых количеств палладия и платины от 20—25 г железа, никеля, меди и свинца на слабоосновном анионите на основе целлюлозы в роданидной форме. Элюирование осуществляется раствором тиомочевины [1255].

Примеры отделения платиновых металлов от неблагородных металлов методом ионного обмена приведены в табл. 89.

Для извлечения микрограммовых количеств осмия и рутения с последующим рентгенофлуоресцентным определением применена анионообменная бумага [1819]. Осмий при pH 1 полностью, а рутений при pH 0,3 примерно на 97% можно отделить от 1000-кратного и более избытка меди, железа и никеля.

Анионный обмен был использован для отделения платины от кобальта [1727], при определении платиновых металлов в горных породах [893, 1487], в окиси урана [1670], сплавах плутония и урана [1351].

Ионный обмен, а также поглощение на активированном угле [271, 357, 518] и других сорбентах применяются для извлечения платины, палладия и золота из таких бедных растворов, как сточные воды, отходы производства [239, 240, 616, 617, 652, 913]. После извлечения сорбент сжигают вместе с металлами.

Ионообменные методы отделения платиновых металлов от неблагородных металлов

Разделяемые элементы	Кислотность исходного солянокислого раствора	Сорбент-анионит	Элюент	Литература	Разделяемые элементы	Кислотность исходного солянокислого раствора	Сорбент-анионит	Элюент	Литература
Rh, Ir, Pd, Pt от Fe, Cu, Ni	pH 1,3	Дауэкс-50×8; Na-форма	—	[1849]	Pt, Pd от неблагородных элементов	<0,1 N	Диэтиламиноэтилцеллюлоза; SCN-форма	0,05 M тиомочевина (Pt, Pd)	[1255]
Pt, Pd от неблагородных элементов	pH 1,2—1,5	Дауэкс-50×8	—	[79]	Pt, Pd, Rh, Ir	0,1—3 N	ЭДЭ-10 П, АН-2Ф; Cl-форма	—	[296]
Ru, Rh, Ir, Pt, Pd, от Fe, Co, Ni, Pb	3N HCl + NaCl	KУ-2; H-форма	10%-ная HNO ₃ для неблагородных элементов	[27]	Ru, Rh, Ir, Pt, Pd от неблагородных элементов	pH 2	AB-17	Смолу сжигают	[400]
Rh, Ir, Pt, Pd от Те и других неблагородных элементов	pH 1—2	KУ-2; H- и Na-форма	—	[478, 564]	Ru, Rh, Pt, Pd, Ir, Au от неблагородных элементов	2 N	—	0,25 N HNO ₃ (Ru), 1 N NH ₄ OH ₂ (Pt, Pd, Rh)	[893]
Pt, Rh от неблагородных элементов	pH 1,5	Амберлит IR-120	4 M HCl для неблагородных элементов	[1426]	Pt, Pd от неблагородных элементов	—	Пермутит-ES; OH-форма	2,5 N HNO ₃ (Pt), 1 N NaOH (Pd)	[861]
Pt, Pd, Rh, Ir от Fe, Cu, Ni	pH 1,5	Дауэкс-50×8	—	[1592, 1689]	Pt от неблагородных элементов	6 N	Амберлит IRA-400; Cl-форма	Смолу прокаливают	[1254]
Ru, Rh, Pt, Pd, Au (Pu, U, V, Tl) от Cu, Ni, Co, Cr	pH 1	Целлюлоза с полиамид-окисльными группами	HCl (pH < 1) платиновых металлов	[1091]					

Исследовалась сорбция Ag, Au, Pt, Pd и Rh из водных растворов неорганическими сорбентами типа сульфидов или гидроокисей металлов: NiS, ZnS, CuS, Ni(OH)₂, Zп(OH)₂ и др. [145, 1632].

В качестве ионитов используют также смолы, обладающие комплексообразующими свойствами. Например, рутений отделяют от урана, циркония и цезия на ионите с 8-оксихинолином [847]. Элюентом рутения служит 1 N Na₂SO₄.

Гранулированные полиамидкисимы, полученные действием NH₂OH на соответствующим образом обработанное хлопковое волокно («Район»), предложены для отделения платины, палладия, рутения и родия (вместе с Ru, Au, U, V, Tl) из растворов pH 1 от меди, никеля, кобальта и хрома [1091].

Установлена возможность применения тиамидного волокна Мтилон Т для группового концентрирования платиновых металлов (микрограммовых количеств) из сложных солевых сред [418а, 648]. Ошибка последующего определения Pt, Pd, Rh, Ru и Ir, в анолите и Pt, Pd, Ru в медном электролите не превышает 15—20% [648].

Предложены методы отделения платиновых металлов от меди, железа, никеля на смоле, обладающей одновременно восстановительными и комплексообразующими свойствами [1353, 1381]. Платиновые металлы при взаимодействии со смолой восстанавливаются до низших степеней окисления [1353], которые стабилизируются вследствие образования циклических комплексных соединений. Элюирование исключается, перед определением платиновых металлов смолу сжигают.

Рутений [1924] из продуктов деления извлекают при помощи неорганических окислительно-восстановительных ионитов.

Исследовалась адсорбция рутения из соляно- и азотнокислых растворов на таких сорбентах, как тефлон, стекло, полиэтилен и др. [1574].

Для концентрирования платиновых металлов представляет интерес применение метода распределительной хроматографии. Изотопы платиновых металлов без носителя в виде комплексных соединений с хлоридом олова(II), растворимых в органических растворителях, извлекают из растворов при помощи распределительной хроматографии с обращенными фазами. Носителем органической фазы служит фторопласт-4 [308]. Метод может быть выполнен и в экстракционном варианте. Платину и палладий в виде дитизонатов отделяют от меди и некоторых других неблагородных металлов распределительной хроматографией на колонке из окиси алюминия [32, 808]. Однако распределительная хроматография на колонке, а также на бумаге и в тонком слое еще мало используется в целях концентрирования. Сведения о поведении различных примесей при разделении микро- и субмикроколичеств платиновых металлов этими методами очень ограничены [135, 308, 808, 1186, 1365, 1865].

Недавно для концентрирования палладия и платины с целью последующего их спектрального определения применен метод хроматографирования на бумаге, обработанной тионалидом [430].

Платиновые металлы в виде внутрикомплексных соединений с тионалидом удерживаются на старте, в то время как Cu, Fe, Ni продвигаются с фронтом растворителя (ацетоном, этиловым спиртом).

Примеры отделения платиновых металлов от благородных металлов методами распределительной хроматографии на бумаге, в тонком слое, а также электрохроматографией приведены в главе V.

Экстракционные методы

Несмотря на интенсивное развитие экстракционно-фотометрических методов определения отдельных элементов или разделения некоторых их сочетаний, иногда с одновременным отделением от примесей, экстракция еще очень мало используется в целях аналитического концентрирования платиновых металлов, особенно группового. Между тем сочетание экстракционного концентрирования особенно с физическими методами определения весьма перспективно для анализа [281, 301, 336].

Экстракцией в основном извлекают платиновые металлы и реже отделяют благородные металлы. Примером последнего может служить экстракция цветных металлов монокарбонowymi кислотами или их солями [165], а также отделение железа и некоторых других элементов из сильноокислых растворов галоидоводородных кислот (например 6 *N* HCl) эфирами [542, 1351, 1615]. Для селективного извлечения золота и таллия, отделения их от многих других, платиновых металлов предложен β, β' -дихлордиэтиловый эфир (хлорэкс) [30].

К наиболее селективным методам экстракционного извлечения платиновых металлов относится экстракция RuO_4 и OsO_4 хлороформом или четыреххлористым углеродом из растворов минеральных кислот [979, 1436, 1694, 1703, 1755]. При экстракции из азотнокислого или сернокислого растворов (4 *N*) соэкстракция незначительна, и метод может быть быстрее и удобнее дистилляции [1351, 1460]. Если отношение $Os : Ru < 10 : 1$, можно в растворе $\sim 5 M$ HNO_3 в присутствии восстановителя сульфата железа(II) отделить осмий от рутения и извлечь его затем из органической фазы 1 *N* H_2SO_4 , содержащей тиомочевину [542, 1803].

Для окисления рутения до RuO_4 в сернокислой и азотнокислой среде перед экстракцией четыреххлористым углеродом или хлороформом предпочитают AgO [813, 1703], но рекомендуют и многие другие окислители [1351].

Реэкстракция рутения осуществляется щелочными растворами (2 *N* NaOH, KOH) [729, 795, 1327] или водными растворами восстановителей (H_2SO_3 , As_2O_3 , NaSCN) [813]. Экстракция RuO_4 хлороформом или четыреххлористым углеродом применена для определения радиорутения в различных объектах: в облученном нейтронами плутонии [1460], в почве [979], в платиновой губке [1327], в сточных и природных водах [1351, 1714], в морской воде и т. п. [1351]. Этот метод использован также для определения осмия в суль-

фатных растворах уранила [1158, 1351], для извлечения осмия и рутения из космических и земных объектов [795].

При радиоактивационном определении осмия в горных породах и некоторых других объектах опробована экстракция OsO_4 толуолом [509, 547].

С помощью гексила или дихлорметана [1027] из 20%-ного серно-кислого раствора, содержащего KJ , можно отделить палладий от ниобия и циркония; от этих же элементов отделяют палладий в виде иодидного комплекса изобутилметилкетонном [1049]. Экстракцией палладия из 3%-ной HCl в виде соединения $[\text{PdJ}_4]^{2-}$ с тетраэтиленгликольдиметилловым эфиром в дихлорметан отделяют его от больших количеств Ni , Co , Mn(II) , Zn и др. [1955].

Палладий и рутений в виде нитрозосоединения могут быть экстрагированы трибутилфосфатом [270, 1873] из разбавленных азотнокислых растворов, содержащих неорганические нитраты в качестве высаливателей. Реэкстракция осуществляется концентрированной азотной кислотой. Трибутилфосфатом в керосине извлекают рутений из продуктов радиоактивного распада [550].

Рутений и иридий отделяют от рутити и серебра экстракцией три-*n*-октилтиофосфатом [1198].

Родий и иридий из щелочных растворов, содержащих тартраты, отделяют экстракцией пиридином от Tl , Cd , Ag , In , Sn , Sb , La , Ce , Nb , Zr , U [1351, 1784]. Пиридином можно также экстрагировать рутений в виде перрутената, что используется для отделения ^{108}Ru от продуктов деления, включая ^{137}Ce , ^{90}Sr , ^{90}Y , ^{147}Pm , ^{144}Ce .

Высокомолекулярные амины и соли четвертичных аммониевых оснований позволяют производить групповое экстрагирование платиновых металлов, отделять их от примесей неблагородных металлов [164, 165, 168, 169, 550, 1318, 1319, 1322]. В результате взаимодействия комплексных хлоридов платиновых металлов с высокомолекулярными алифатическими аминами образуются ионные ассоциаты, хорошо растворимые в органических растворителях; это используется для отделения платиновых металлов от ряда цветных металлов и железа, находящихся в растворе в виде катионов или неустойчивых анионов.

К 0,5 *N* солянокислому испытуемому раствору добавляют равный объем экстрагента и после встряхивания и отстаивания фазы разделяют и платиновые металлы реэкстрагируют 2 *N* HCl [166, 176]. Метод применим для разделения бинарных смесей: Pd-Ni ; Pt-Ni ; Pt-Cu ; Pt-Fe ; Ir-Ni . В присутствии 5—10-кратного избытка цветного металла платиновые металлы (0,2—3 г) при однократной экстракции извлекаются на 80—90%. Более полная экстракция иридия наблюдается в присутствии окислителя (хлора).

Изучалось экстракционное извлечение платиновых металлов в виде соединений их комплексных галогенидов или роданидов с органическими основаниями — производными антипирина (диантипирилметаном, диантипирилпропилметаном и др.) [6а, 104, 434, 520, 565, 1750]. Палладий в кислых растворах образует с антипи-

рином и диантипирилметаном хорошо экстрагируемые хлороформом соединения. Чувствительность реакции $0,43 \text{ мкг/мл Pd}$, что позволяет определять $0,01—0,05\%$ палладия в продуктах никелевого производства, содержащих $40\% \text{ Ni}$, $20\% \text{ Cu}$, $5\% \text{ Fe}$ [104].

Производные антипирина используют для экстракции и разделения платины, иридия, золота и рения [520]. В $4—6 \text{ N HCl}$ иридий, осмий, платина и палладий полностью извлекаются с помощью диантипирилпропилметана в хлороформ, а рутений и родий — на 20% . Экстракция может быть использована для группового выделения [1750]. Диантипирилпропилметан применен для экстракционного разделения при помощи дихлорэтана селена, теллура и платиновых металлов [565]. Производные антипирина могут быть применены для группового отделения Pt , Pd , Ir , Os и Ru от Ni и Se , которые не экстрагируются в дихлорэтан [104].

Исследовалась экстракция комплексных соединений ряда платиновых металлов с хлоридом олова(II) при помощи высокомолекулярных аминов различными растворителями. Экстракцией в хлороформ или бензол оказалось возможным отделять платину от молибдена, кобальта, никеля, железа, а также SO_4^{2-} , NO_3^- и ClO_4^- ионов [1322]. Большой избирательностью обладает экстракционный метод извлечения иридия, родия, платины и палладия в виде соединений их комплексных бромидов с оловом и антипирилметаном, что позволяет отделять эти элементы от значительных количеств сернокислых солей железа, меди, никеля и кобальта [431]. Метод пригоден для извлечения иридия из сернокислых растворов ванн анодного растворения [241].

Для экстракции отдельных платиновых металлов или их сочетаний используют и хелатообразующие реагенты (α -диоксимы, дитион, карбаматы, α -нитрозо- β -нафтол, дитиофосфаты и др.). В основном их применяют для экстракции палладия(II) и платины(II) в виде их внутрикмоплексных соединений [1, 7, 176, 301, 336, 387, 1191, 1351], а также гл. IV и V). Экстракция бис-(диметилглиоксимато)палладия позволяет отделить палладий от платины(IV), серебра, золота, свинца, никеля, меди и других ионов. Железо(III), препятствующее полной экстракции палладия, маскируют с помощью ЭДТА. Метод применим для определения палладия в свинцовом сплаве [1112], сульфидных минералах [1489], высокочистом золоте [1482].

Экстракция дитизоном позволяет определять палладий в сплавах, богатых железом, никелем и хромом [1303]. Для одновременного отделения платины(II) и палладия(II) от иридия, рутения, осмия, железа, кобальта и никеля используют экстракцию их соединений с дибензилдитиокарбаминовой кислотой [1625]. Показана возможность экстракции радиоактивного рутения в аммиачно-ацетатном буферном растворе при помощи пиперидиндитиокарбамината [33]. Экстракцию палладия в виде внутрикмоплексного соединения с α -нитрозо- β -нафтолом применяют для определения палладия в урановых сплавах в присутствии ЭДТА [942].

При определении палладия в титановых сплавах успешно использована экстракция этого элемента с помощью ПАН [1695]. Экстракция палладия изопропенилацетилом или дифенилацетилом позволяет отделить его от 100-кратного количества платины и 10 000-кратного избытка кобальта, никеля, марганца(II), железа(III), хрома(III), меди и золота при соотношении Pd : Au = 1 : 10 до 1 : 30 [1951]. Радиоактивный рутений извлекают в виде соединения с 8-оксихинолином из продуктов деления [1299]. Диэтилдитиофосфат натрия с успехом применен для экстракционно-радиометрического определения микрограммовых количеств палладия в рудах и минералах [2].

Единственным, хотя и не избирательным, методом группового экстракционного концентрирования всех шести платиновых металлов является извлечение их из 8 *N* солянокислого раствора в хлороформ в виде соединений с хинолинселенолом-2 [1191]. Этот способ обогащения применен при определении платиновых металлов в горных породах спектральным методом. Наряду с платиновыми металлами в концентрат попадают и некоторые примеси (As, Ge, Cu, Fe и др.), но, по-видимому, в таких количествах, которые не мешают определению платиновых металлов. Ниже приведено краткое описание метода обогащения с помощью хинолинселенола-2.

Проводят щелочное сплавление 1,2 г руды или породы. Сплав растворяют. Выделившуюся кремнекислоту отфильтровывают и тщательно промывают горячей водой, чтобы избежать потери металлов в результате адсорбции. Раствор разбавляют до 100 мл, нагревают, добавляют 5 г хлорида гидросиламина для восстановления Fe(III) до Fe(II). При этом, возможно, и некоторые из платиновых металлов восстанавливаются до низших степеней окисления. Доводят pH раствора до 3,5, пропускают ток азота (при содержании железа < 3% азот можно не пропускать) и нагревают до полного обесцвечивания раствора. Добавляют к раствору 10 мл концентрированной HCl и 20 мл 0,125 М раствора хинолинселенола-2 в 8 *N* HCl.

Раствор охлаждают и экстрагируют четыре раза хлороформом порциями по 15 мл. Хлороформ выпаривают, нагревая на водяной бане. Сухой остаток помещают в фарфоровую чашку, добавляют 3 капли 25%-ного раствора Mg(NO₃)₂ и 5 капель дважды перегнанной HNO₃ и отдымливают при 500° С и пониженном давлении. При таком мягком озолении осмий остается в пробе.

Концентрат смешивают с прессованным угольным порошком в соотношении 1 : 2 и проводят спектральное определение платины, палладия, родия, иридия, рутения и осмия.

Сведения о различных методах концентрирования платиновых металлов приведены в [47а, 79, 176, 281, 336], а также в сборниках: «Анализ и технология благородных металлов», выпущенном издательством «Металлургия» в 1971 г., и «Активационный анализ благородных металлов», опубликованном в Ташкенте в 1970 г.

Глава VII

АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ. АНАЛИЗ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Широкий диапазон концентраций определяемых элементов в различных объектах (природных и промышленных), содержащих платиновые металлы, а также большое разнообразие примесей, им сопутствующих, вызывает необходимость в привлечении к анализу таких объектов наряду с химическими также многих физических методов — спектральных, рентгеноспектральных, радиоактивных. Широкое распространение получили комбинированные методы — химико-спектральные, пробирно-спектральные.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА МЕДНО-НИКЕЛЕВЫХ СУЛЬФИДНЫХ РУД, МЕТЕОРИТОВ, МИНЕРАЛОВ И ДРУГИХ «БЕДНЫХ» ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ, СОДЕРЖАЩИХ МИКРО- И СУБМИКРОКОЛИЧЕСТВА ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Определение микро- и субмикроколичеств платиновых металлов в природных и промышленных объектах сложного состава до настоящего времени остается наиболее трудным разделом аналитической химии. Платиновые металлы находятся в горных породах, рудах и продуктах их переработки совместно с многочисленными сопутствующими им элементами, соотношения и концентрации которых изменяются в широких пределах.

Современные возможности количественного определения платиновых металлов химическими, пробирно-химическими и пробирно-спектральными методами позволяют определять эти элементы с достаточной точностью в медно-никелевых сульфидных рудах, некоторых платиновых минералах (например осмистом иридии), железных и каменных метеоритах.

Определение этих элементов в рудоносных и рудовмещающих основных и ультраосновных породах (например силикатных и силикатно-хромитовых) вызывает большие затруднения и требует либо использования для анализа очень больших навесок, что даже

при пробирном способе обогащения весьма осложняет анализ, либо применения самых чувствительных методов анализа, например радиоактивного.

Использование весьма чувствительного тиомочевинного метода концентрирования в сочетании с методами бумажной или тонкослойной хроматографии является также одним из возможных путей решения этой задачи.

Химические и пробирно-химические методы

Для определения микроколичеств близких по свойствам благородных металлов в сложных многокомпонентных системах используются различные химические схемы анализа, включающие в общем случае следующие обязательные стадии: разложение проб, концентрирование благородных металлов, отделение их от преобладающего количества примесей, их разделение и определение.

Построение схемы полного анализа не означает простого суммирования методов, применяемых на разных стадиях анализа. Сочетание отдельных методик концентрирования, разделения и определения в общую схему полного анализа — весьма трудная и необходимая область аналитических исследований, часто решающих судьбу практического применения того или иного метода. Этим объясняется тот факт, что для практических целей и анализа реальных природных и промышленных объектов использовался из многочисленных известных способов концентрирования, разделения и определения лишь весьма ограниченный набор методов, которые удалось сочетать в общие схемы полного анализа.

Ниже рассмотрены основные особенности, присущие отдельным стадиям и целым схемам анализа разнообразных материалов, в которых концентрации платиновых металлов варьируют в широких пределах от 10^{-3} — 10^{-7} %.

Методы концентрирования, используемые в схемах полного анализа. Количественное извлечение платиновых металлов в процессе анализа или их концентрирование является наиболее важной его стадией, определяющей точность анализа в целом. Методы анализа разнообразных по составу «бедных» природных и промышленных объектов различаются главным образом начальной стадией, т. е. способом получения концентратов. Последующие методы химического анализа очищенных от примесей концентратов определяются только абсолютным содержанием и соотношением элементов группы платины. По этим причинам они могут быть унифицированы для широкого круга объектов.

Для концентрирования платиновых металлов применяются главным образом методы пробирной плавки анализируемых проб с металлами-коллекторами (Pb, Ag, Sn, Cu, Ni, Fe), позволяющие отделять основные сопутствующие элементы в шлаки и сводить анализ сложной многокомпонентной системы к анализу концентрата благородных металлов на фоне одного или нескольких металлов-

коллекторов. Особое значение эти методы концентрирования приобретают при анализе природных объектов, в которых платиновые металлы распределены неравномерно и для анализа которых должны быть использованы большие навески (50—100 г и больше).

Бимиш с сотр. очень обстоятельно изучали разные варианты пробирного метода [79, стр. 202, 804, 808]. Их работы показали, что потери при пробирной плавке со свинцом, главным образом в процессе купелирования, могут быть значительными для рутения, осмия, родия и особенно для иридия. По этой причине пробирная плавка на серебряный сплав позволяет надежно извлекать платину и палладий из «бедных» материалов. В тех случаях, когда требуется определение и остальных спутников платины, анализу должен подвергаться свинцовый сплав, так как при определенном режиме плавки, соответствующей подготовке шихты, выборе состава флюсов и переплавке шлаков все платиновые металлы практически коллектируются свинцом [19; 79, стр. 229].

Особым преимуществом пробирных методов концентрирования является возможность работать с большими навесками — представляемыми пробами (в случае неоднородности материала), что позволяет анализировать объекты, в которых содержание платиновых металлов лежит ниже границ чувствительности существующих методов прямого определения.

Наряду с классическим методом пробирной плавки на свинцовый и серебряный сплавы в последнее время в схемах анализа «бедных» материалов, особенно при большом содержании в них меди и никеля, начали использовать методы концентрирования платиновых металлов в медно-никелево-железных сплавах [1590] и в сплавах с оловом [1079, 1080]. Эти пробирные методы позволяют полностью концентрировать все металлы платиновой группы.

Помимо пробирных методов концентрирования, для анализа различных промышленных и природных объектов используются также химические методы вскрытия и концентрирования. В этих методах для отделения всех примесей, перешедших в раствор, применяют либо метод ионного обмена [807], либо концентрируют все платиновые металлы при помощи серусодержащих реагентов, например тиомочевины [441, 497]. Осаждение платиновых металлов тиомочевинной широко используют в схемах анализа как «бедных» так и сравнительно «богатых» платиновыми металлами материалов. Чувствительность реакции с тиомочевинной достигает сотых долей микрограммов в миллилитре. С помощью тиомочевины можно извлечь все платиновые металлы из растворов, содержащих преобладающие количества примесей меди, никеля, железа и др. [441, 497]. Переосаждение тиомочевинного осадка позволяет почти полностью удалить медь, никель, железо и другие примеси. Так же как и при пробирном обогащении, таким образом получают довольно чистые концентраты определяемых элементов.

Для отделения благородных металлов и получения раствора платиновых металлов, не содержащих примесей, широко приме-

няется метод катионного обмена [807]. Он используется после полного переведения пробы в раствор, главным образом для очистки растворов, содержащих платину, палладий, родий и иридий. Для использования катионного обмена необходимо присутствие отделяемых благородных металлов только в форме комплексных хлоридов. Между тем после отгонки осмия и рутения, обычно проводимой в начальных стадиях анализа из растворов H_2SO_4 или $HClO_4$, остальные платиновые металлы, остающиеся в растворе, находятся в нем в виде сульфатов или перхлоратов, что является причиной значительного осложнения дальнейшего хода анализа [1825]. Кроме того, такие элементы, как хром, ванадий, титан и другие, не полностью осаждаются на катионите и вызывают осложнения в дальнейшем ходе анализа [1312].

Все эти обстоятельства побуждают исследователей разрабатывать методы разделения и определения иридия, платины, палладия и родия в перхлоратных или сульфатных средах [1378, 1904] и искать, помимо метода ионного обмена, другие пути отделения от платиновых металлов сопутствующих элементов, не требующие обязательного присутствия в растворе элементов в хлоридных формах.

Методы разделения и определения, применяемые в схемах анализа. Близость химических свойств отдельных платиновых металлов и малое число специфических реакций, которые могут быть использованы при определении отдельных элементов, заставляет прибегать к их отделению друг от друга, что является весьма сложной и тонкой стадией анализа. Сопряженные и каталитические реакции, сопровождающие многие процессы разделения, часто затрудняют применение отдельных методов разделения для анализа сложных систем, вызывают «размазывание» металлов при операциях разделения, что приводит к необходимости определения одного и того же металла дважды или трижды в различных ветвях аналитической схемы анализа.

Трудности, возникающие при сочетании методов концентрирования, разделения и определения платиновых металлов в общую схему анализа, побуждали исследователей искать пути включения в схемы анализа способов определения ряда элементов группы платины без их разделения, например Os и Ru, Pt + Pd + Ir; Pt + Pd + Rh + Ir, используя для этой цели различные физико-химические или физические методы или сочетая различные физико-химические методы, например полярографические, спектрофотометрические, атомно-абсорбционные методы и др.

Определение рутения и осмия в природных объектах (таких как руды и горные породы) представляет большие трудности из-за потерь этих элементов в виде летучих окислов в процессе растворения проб и концентрирования платиновых металлов. По этой причине осмий и рутений обычно определяют либо из отдельной навески, либо в начальных стадиях анализа, сочетая отгонку четырехокисей с растворением пробы или пробирного концентрата в кислотах,

Методы обогащения, разделения и определения, включенные в схемы полного анализа природных и промышленных продуктов, содержащих микрограммовые количества платиновых металлов

Анализируемый материал	Метод концентрирования и отделения неблагородных металлов	Окислители для отгонки Ru и Os			Методы разделения
		Ru+Os	Os	Ru	групповое разделение Pt+Pd ↔ Rh+Ir
Медно-никелевые сульфидные руды и другие продукты [1590]	Концентрирование в медно-никелево-железном сплаве; ионный обмен	—	—	—	Экстракция комплексов соединений с ДЭДТК в присутствии КJ
Медно-никелевые сульфидные руды [1904]	Сплавление со свинцом	HClO ₄	H ₂ O ₂	—	Осаждение Pt+Pd теллуrom
Медно-никелевые руды, осмистый иридий, метеориты [1779]	Сплавление с оловом; ионный обмен	HClO ₄	H ₂ O ₂	—	Экстракция иодидных комплексов ТБФ
Руды и металлургические концентраты [1437]	Ионный обмен	—	—	—	Хроматография на бумаге (метиллизобутилкетон)
Руды и промышленные продукты [309]	Сплавление со свинцом; концентрирование тиомочевинной; ионный обмен	—	—	NaBrO ₃	Экстракция иодидных комплексов (ТБФ)
Породы основные и ультраосновные [625]	Концентрирование тиомочевинной; нитрование; ионный обмен	HClO ₄	Без разделения	—	Экстракция (метиллизобутилкетон)
Метеориты [1737, 1825]	Ионный обмен	HClO ₄	H ₂ O ₂	NaBrO ₃	Экстракция ДЭДТК-комплексов в присутствии КJ
	То же	HClO ₄	H ₂ O ₂	NaBrO ₃	То же
Осмистый иридий* [1740]	Сплавление с Си, Fe, Ni; катионный обмен	HClO ₄	H ₂ O ₂	—	• •
Медно-никелевые сульфидные руды; металлургические продукты [679]	Сплавление со свинцом; концентрирование тиомочевинной; ионный обмен	NaBrO ₃	HClO ₄	NaBiO ₃	Экстракция глиоксимата Pd ↔ Pt+Rh+Ir
	То же	NaBrO ₃	HClO ₄	NaBiO ₃	То же
Руды; минералы [624, 132]	Концентрирование тиомочевинной	HClO ₄	Без разделения	—	Разделение Pd, Pt, Rh Ir хроматографией на бумаге (метиллизобутилкетон, ПНДА)

* Для анализа малых (миллиграммовых или менее) навесок осмистого иридия, помимо методики [1779], применялась и другая методика [1078]. Для проб минерала весом более нескольких миллиграммов см. методы анализа „богатых“ материалов.

Условные обозначения в таблице: ПНДА — л-нитрозодиметиланилин; ФБТ — 2-фенилбензотриазол; ДЭДТК — диэтилдитиокарбамат; ДФТСК — 1,4-дифенилтиосемикарбазид; СНФ — сульфонитрофенол М; МДМТ — 2-меркапто-4,5-диметилтриазол.

(реагенты)		Методы определения (реагенты, использованные для спектрофотометрического определения)					
Pt←→Pd	Rh←→Ir	Pt	Pd	Rh	Ir	Ru	Os
Экстракция (ПНДА)	Экстракция (SnBr ₂)	ПНДА	ПНДА	SnBr ₂	SnBr ₂	—	—
То же	Осаждение Rh-сурьмой	.	.	МДМТ	SnBr ₂	Тиомочевина	ФБТ
• •	Экстракция (ТБФ)	SnCl ₂	.	SnCl ₂	SnBr ₂	ПНДА	Пирогаллол
• •	Экстракция (SnBr ₂)	ПНДА	ПНДА	SnBr ₂	SnBr ₂	—	—
—	Экстракция (SnBr ₂)	—	—	SnBr ₂	SnBr ₂	NaSCN	—
Хроматография на целлюлозе	Хроматография на целлюлозе	SnCl ₂	NaSCN	SnBr ₂	SnBr ₂	NaSCN	NaSCN
Экстракция (ПНДА)	Осаждение Rh медью	ПНДА	ПНДА	SnCl ₂	SnBr ₂	—	Тиомочевина
Экстракция комплексов со SnCl ₂ (ТБФ)	То же	SnCl ₂ (ТБФ)	Арсеназо III	SnCl ₂	SnBr ₂	ДФТСК	.
Экстракция (ПНДА)	• •	ПНДА	ПНДА	SnCl ₂	SnBr ₂	Антраниловая кислота	—
Pt←→Rh+Ir (NH ₄) ₂ S	Rh+Ir (без разделения)	SnCl ₂	SnCl ₂	SnCl ₂ ; полярографический или атомно-абсорбционный метод	Полярографический метод	NaSCN	NaSCN
Pt, Rh, Ir (без разделения)		Полярографический метод	SnCl ₂ или атомно-абсорбционный метод	Осциллополярографический или атомно-абсорбционный метод	Полярографический метод	NaSCN	NaSCN
—	—	ПНДА	СИФ	ПНДА	Кинетический метод Ce(IV) + Hg(I)	NaSCN	NaSCN

либо отгоняют четырехокиси после щелочно-окислительного сплавления навески анализируемого образца.

Изучались условия полного выделения рутения и осмия из силикатно-хромитовых и сульфидных образцов руд после щелочно-окислительного сплавления [624]. При помощи радиоактивных изотопов этих элементов показаны источники их потерь в процессе отделения. Разработан температурный режим отгонки, необходимый

для предотвращения загрязнений осмия и рутения в отгонках сопутствующими примесями (Fe, Cr, Te, Se) при использовании в качестве окислителей HClO_4 , в присутствии NaBiO_3 и др. Установлено также, что если рутений и осмий присутствуют в анализируемом образце в количествах ≤ 10 мкг, разделение этих элементов путем последовательной отгонки практически не представляется возможным. По этой причине целесообразна их совместная отгонка и их определение без разделения чувствительными спектрофотометрическими методами, например при помощи NaSCN [675].

Для разделения и определения платины, палладия, родия и иридия в платиновых концентратах, очищенных от примесей, разработаны многочисленные химические, экстракционные, ионообменные и хроматографические методы (рассмотренные в различных разделах настоящей монографии), однако практическое применение для анализа реальных объектов получили лишь немногие из них.

В связи с развитием чувствительных методов разделения и определения платиновых металлов в последнее время возникла возможность их определения в аналитических навесках руд, метеоритов и других «бедных» продуктах, не прибегая к предварительному концентрированию платиновых металлов пробирным методом. Осмий и рутений в этом случае определяют из отдельных навесок или совмещают растворение пробы в HClO_4 с их отгонкой и последующим определением без разделения [675]. Для отделения от других платиновых металлов сопутствующих им примесей используют либо метод ионного обмена, либо выделяют платиновые металлы тиомочевинной, после соответствующей обработки для перевода в хлориды разделяют платину, родий и иридий методом хроматографии на бумаге и определяют спектрофотометрическими методами [679]. Впервые для определения иридия в зонах хроматограмм в схему анализа включен кинетический метод [131].

В табл. 90 представлены методы обогащения, разделения и определения платиновых металлов, включенные в схемы пробирно-химических и химических методов анализа различных природных объектов.

Способы получения пробирных концентратов-сплавов с металлами-коллекторами (серебром, свинцом, оловом), медно-никелево-железных сплавов рассмотрены в главе VI и в монографии [79].

Ниже изложены методики химического анализа различных пробирных концентратов, а также аналитических навесок руд, метеоритов и «бедных» промышленных материалов с использованием химических методов концентрирования.

Анализ свинцовых сплавов

При соблюдении определенных условий подготовки шихты и ее плавки может быть достигнуто высокое коллектирование всех платиновых металлов в свинцовом сплаве [19], вес которого достигает иногда 20—40 г. Методам отделения больших количеств свинца от микрограммовых количеств платиновых металлов посвящен ряд

работ, и эта начальная стадия анализа в известной мере определяет дальнейший его ход.

Растворение свинцового сплава производят либо в хлорной [1904], либо в азотной [23] кислотах и отделяют свинец в виде $PbSO_4$. При удалении свинца таким путем могут происходить некоторые потери благородных металлов, главным образом палладия [679].

Предложен метод термической диссоциации азотнокислых солей, полученных при растворении свинцового сплава в разбавленной HNO_3 , основанный на диссоциации нитратов платиновых металлов при $270—290^\circ C$ с образованием окислов или металлов, в то время как в этих условиях азотнокислый свинец не разлагается. Однако этот метод непригоден в том случае, если нужно определять осмий и рутений. Эти элементы теряются при термической диссоциации.

Предполагают, что если растворять сплав в разбавленной азотной кислоте при очень медленном нагревании, родий, иридий и рутений и даже осмий должны оставаться в нерастворимом остатке. Во избежание возможных потерь осмия при этой операции растворение в азотной кислоте можно производить в перегонной колбе, соединенной с приемниками для улавливания газообразных продуктов реакции.

Растворение свинцового сплава в хлорной кислоте предполагает одновременную отгонку рутения и осмия и необходимость работать в дальнейшем со смесью перхлоратов и сульфатов. Метод анализа свинцового сплава, основанный на разложении сплава в $HClO_4$ и экстракционном разделении элементов [679], подробно изложен в общих руководствах [79, 176].

Ниже приведена методика анализа свинцового сплава на все платиновые металлы, основанная на растворении сплава в азотной кислоте и определении платины, родия и иридия без разделения при помощи различных физико-химических методов [679].

Свинцовый сплав, раскатанный в ленту, обрабатывают разбавленной HNO_3 (1 : 5) вначале на холоду, затем при слабом нагревании на водяной бане. Во избежание возможных небольших потерь осмия растворение можно вести в перегонной колбе, соединенной с приемниками, заполненными $NaOH$, до полного растворения свинца.

Охлажденный раствор фильтруют через плотный фильтр (синяя лента). Нерастворимый остаток (н.о.1) сохраняют. В фильтрат добавляют концентрированную HNO_3 и кипятят его в перегонной колбе для полного удаления из раствора осмия, который улавливают в приемниках. Затем раствор выпаривают до влажных солей, растворяют их в воде и осаждают свинец в виде сульфата с помощью H_2SO_4 , добавляя ее в некотором избытке (~ 5 мл).

После отделения $PbSO_4$ фильтрованием и промывания его водой, подкисленной H_2SO_4 , раствор выпаривают до небольшого объема и, добавляя концентрированную HCl и несколько миллилитров воды, повторно выпаривают раствор до паров SO_3 для удаления HNO_3 .

Охлажденный сернокислый раствор разбавляют водой, добавляют тиомочевину и осаждают платиновые металлы, присутствующие в растворе (см. гл. VI). Осадок отфильтровывают через плотный фильтр и объединяют с платиновыми металлами, нерастворившимися в азотной кислоте (н.о.1). Объединенный осадок прокалывают, сплавляют с Na_2O_2 , сплав растворяют в воде, переносят в перегонную колбу и отгоняют рутений и осмий броматом натрия или $HClO_4$ в те же приемники со щелочью, ранее использованные для улавливания OsO_4 .

Из щелочного раствора, содержащего осмий и рутений (в зависимости от содержания и соотношения этих элементов), отгоняют их совместно или последовательно любым из описанных в главе V способом и определяют их спектрофотометрическими методами.

Раствор из перегонной колбы переносят в стакан, добавляют HCl и выпаривают до паров SO₃ для разрушения бромата натрия или удаления HClO₄. Раствор разбавляют водой (1 : 1), добавляют (2—3 мл) концентрированной HCl и осаждают благородные металлы тиомочевинной. Осадок отфильтровывают, осторожно сжигают, прокаливают и сплавляют с Na₂O₂. Сплав обрабатывают HCl и выпаривают раствор на водяной бане. Остаток растворяют в воде, насыщенной хлором, и после осаждения AgCl отделяют его. Из фильтрата экстрагируют золото, если оно присутствует, изоамилацетатом; в экстракте золота определяют либо атомно-абсорбционным методом, либо колориметрическим или полирографическим методами [252].

После отделения золота из раствора выделяют палладий диметилдиоксимом или экстрагируют его соединения с диметилдиоксимом хлороформом (см. гл. V). В зависимости от содержания палладия в пробе его определяют гравиметрическим, спектрофотометрическим или атомно-абсорбционным методами.

В фильтрате разрушают органические вещества азотной кислотой, удаляют HNO₃ и осаждают Pt, Rh и Ir тиомочевинной для отделения от сопутствующих примесей и избытка солей. Осадок осторожно сжигают при 400—500° C, сплавляют с Na₂O₂, сплав растворяют в HCl и пропускают раствор (рН 1,5, но не выше) через колонку с катионитом для отделения остатков примесей.

В элюате после его обработки царской водкой для разрушения органических веществ определяют иридий полярографическим методом. Затем определяют платину и родий в этом растворе в зависимости от их содержания следующим образом: определяют платину в аликвотной части раствора полярографическим методом в присутствии родия и иридия (см. гл. IV) [679]. В другой аликвотной части определяют родий чувствительным осциллополярографическим [679] или атомно-абсорбционным методами (см. гл. IV).

Другой вариант заключается в выделении платины сернистым аммонием из раствора сульфатов (см. гл. V) и определении ее после растворения осадка в царской водке любым весовым или колориметрическим методом. В фильтрате определяют родий в сернокислом растворе полярографическим методом (см. гл. IV), либо после его выпаривания с NaCl и HCl — колориметрическим методом в форме комплекса с SnCl₂ (см. гл. IV).

Методика была применена для анализа свинцовых сплавов, полученных при пробирной плавке разнообразных природных и промышленных объектов.

Анализ серебряных сплавов

При пробирной плавке в серебряном корольке полностью концентрируются платина, палладий, золото. При коллектировании родия наблюдаются некоторые потери, особенно в случае микрограммовых и наногаммовых его содержаний. Чаще всего платину, палладий и родий в серебряном корольке определяют спектральными методами (см. стр. 515). При химическом методе анализа королька применяют различные варианты его избирательного растворения и отделения преобладающего количества серебра. Для избирательного растворения применяют серную и азотную кислоты; при этом в серебряных сплавах отношение серебра к платиновым металлам должно быть не ниже 15 : 1.

Наиболее распространенный способ анализа серебряного королька основан на избирательном растворении его в азотной кислоте. Возможность избирательного растворения зависит от многих

факторов: концентрации кислоты, температуры, соотношения самих платиновых металлов и в особенности от отношения содержания золота к платиновым металлам. Присутствие золота способствует растворению палладия и платины в азотной кислоте, тогда как иридий, родий и рутений мешают их растворению.

Обычно азотную кислоту применяют тогда, когда нужно полностью растворить серебро, платину и палладий, однако при однократной обработке азотной кислотой удается отделить серебро и палладий только в том случае, если отсутствуют другие платиновые металлы. В их присутствии полное растворение палладия и платины достигается повторным сплавлением нерастворимого остатка с тройным по весу количеством серебра и повторной разваркой королька в азотной кислоте. В нерастворимом остатке остаются золото, родий, иридий и рутений.

Ход анализа растворов или нерастворимых в кислоте остатков, содержащих только платиновые металлы и золото, определяется абсолютным содержанием металлов и их соотношением.

При избирательном растворении серебряного сплава в горячей концентрированной серной кислоте в раствор переходит большая часть серебра и палладий, остальные платиновые металлы остаются в нерастворимом остатке.

Отделение значительно преобладающих количеств серебра от платиновых металлов в азотнокислых и сернокислых растворах, особенно при их микрограммовых концентрациях, может сопровождаться потерями последних. Если отделяют серебро в виде AgCl , наблюдается адсорбция платиновых металлов. При помощи радиоактивных изотопов исследовали захват платиновых металлов хлоридом серебра, осажденного из раствора HNO_3 , содержащего милли- и микрограммовые количества платиновых металлов [851]. Переосаждение AgCl после его растворения в NH_4OH не всегда приводит к полному извлечению платиновых металлов. Кроме того, в растворе накапливается большое количество солей. Этому пытаются избежать путем растворения AgCl в концентрированной серной кислоте и повторного его осаждения из сернокислого раствора [79, ч. I, стр. 142].

Предложен способ отделения серебра после растворения королька в азотной кислоте (1 : 2) методом термической диссоциации [26], основанной на выпаривании азотнокислого раствора, содержащего серебро и платиновые металлы, до сухих солей и нагревания их до 260—290° С. При этом соли платиновых металлов разлагаются до окислов или металлов, а азотнокислое серебро не изменяется и может быть отделено растворением в воде.

В том случае, если растворяют серебряный корольек в серной кислоте, из раствора, содержащего серебро и главным образом палладий, выделяют последний солями ртути (I) [656] в виде гидратированной окиси или в виде диметилдиоксимата палладия [79, ч. I, стр. 151]. Выделенный палладий объединяют с нерастворимым остатком, содержащим остальные платиновые металлы. Способы

разварки королька и отделения серебра, а также общее содержание платиновых металлов в корольке определяют дальнейший ход его анализа.

Различные варианты метода анализа серебряных сплавов подробно изложены в общих руководствах [79, ч. 1, стр. 139; 176, стр. 279].

Для точного анализа серебряных сплавов необходимо его полное, а не избирательное растворение перед разделением определяемых элементов. В этом случае для разложения сплава применяют вначале растворение в HNO_3 для отделения серебра, затем растворение нерастворимого остатка в царской водке или путем хлорирования (см. стр. 22). Для анализа полученных растворов с успехом может быть применен метод хроматографии на бумаге [1312, 1592], однако он длителен. Если состав сплавов, подвергающихся анализу, варьирует не в очень широких пределах, следует предпочесть более быстрые методы селективного растворения.

Ниже приведена методика анализа серебряного сплава для определения в нем микрограммовых количеств платины, палладия и золота, основанная на избирательном растворении сплава в серной кислоте [1942].

Серебряный корольек помещают в стакан, добавляют 5 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают до появления густых паров SO_3 . Серноокислый раствор после разбавления отделяют декантацией или фильтрованием в делительную воронку. Нерастворимый остаток промывают водой. К раствору прибавляют 2 мл 1%-ного раствора диметилдиоксимата натрия, дают постоять 10 мин. и экстрагируют соединение палладия двумя порциями по 4—5 мл хлороформа. В водной фазе остается серебро. Органический слой отделяют и удаляют хлороформ выпариванием. Разрушают органические соединения царской водкой, палладий переводят в хлорид выпариванием с HCl и определяют его титрованием дитизином¹ (см. гл. IV).

Нерастворившийся в H_2SO_4 остаток растворяют в разбавленной царской водке, выпаривают с HCl и из полученного раствора экстрагируют золото дитизином, добавляя его маленькими порциями до тех пор, пока нижний слой в присутствии золота, окрашивающийся в желтый цвет, не станет зеленым.

В водном слое после отделения золота и избытка дитизона определяют платину таким же методом, как и палладий, титрованием дитизином в присутствии хлорида олова (см. гл. IV). Другие платиновые металлы, частично перешедшие в раствор при растворении нерастворимого остатка в царской водке, не взаимодействуют с дитизином в указанных условиях.

Анализ медно-никелево-железных сплавов

Методы определения платиновых металлов в медно-никелево-железных сплавах, коллектирующих все металлы этой группы, отличаются от методов анализа свинцовых сплавов лишь способами концентрирования или отделения преобладающего количества металлов-коллекторов. Определение осмия и рутения в этих сплавах во многих методиках, примененных к анализу руд, метеоритов, осмистого иридия и других промышленных и природных объектов, производится в начальных стадиях анализа. Растворение сплава

¹ Титр раствора дитизона в CCl_4 определяют по стандартному раствору палладия.

в HClO_4 сочетается с одновременной отгонкой четырехокисей этих элементов. Неблагородные металлы обычно отделяют методом ионного обмена [1590—1592, 1848, 1849].

Переведение платиновых металлов в комплексные хлориды после отгонки рутения и осмия представляет большие трудности. Повторное и многократное выпаривание растворов перхлоратов с соляной кислотой или разрушение перхлоратов вначале азотной кислотой [1740] и последующее переведение нитратов в хлориды сильно усложняют анализ и не всегда обеспечивают полное переведение платиновых металлов в комплексные хлориды [1378]. Это служит причиной потерь платиновых металлов при ионообменном концентрировании.

Поскольку наиболее распространенным реагентом для растворения медно-никелево-железных сплавов с одновременной отгонкой осмия и рутения служит хлорная кислота, изучался метод анализа растворов перхлоратов, полученных после отгонки рутения и осмия, основанный на гидролитическом осаждении всех платиновых металлов, за исключением платины, и на последующем растворении осадка в соляной кислоте. При этом платина также частично осаждалась и определялась дважды — в растворе и осадке. Кроме того, были получены неудовлетворительные результаты при определении иридия. Авторы приходят к выводу, что это связано с неполным разрушением продуктов разложения хлорной кислоты и что полностью перевести платиновые металлы в хлориды, особенно в присутствии избытка неблагородных металлов, невозможно.

По этой причине, а также с целью включения определения осмия в общую схему анализа пытались растворять сплав в соляной кислоте [1849, 1948]. Отгонка осмия и рутения в этом случае проводилась отдельно из раствора и нерастворимого в соляной кислоте осадка. Бимиш [79, ч. I, стр. 179], объединив несколько вариантов метода анализа медно-никелево-железного сплава и основываясь на данных работы [1948], показывающей возможность отделения рутения от преобладающего количества неблагородных металлов методом катионного обмена, рекомендует следующую методику растворения сплава в соляной и азотной кислотах, отделения осмия и концентрирования остальных платиновых металлов¹.

Сплав помещают в стакан емкостью 600 мл, добавляют 200 мл концентрированной HCl , накрывают часовым стеклом и ставят на баню. Растворение продолжается в течение 48 час. Затем осторожно добавляют 5 мл концентрированной HNO_3 и отгоняют осмий. После замедления реакции добавляют еще 5 мл HNO_3 . Раствор выпаривают досуха на бане. К остатку добавляют 8 мл концентрированной HCl и порциями по 10 мл добавляют воду до полного растворения солей. Доводят объем до 250 мл, отфильтровывают в склянку емкостью 2 л и разбавляют до 1,5 л. При этом рН раствора должен быть 1,2—1,5.

Этот раствор пропускают через колонку с катионитом Дауэкс-50X (размер зерен 20—50 меш). Высота столба раствора, полученного после растворения 25 г королька, должна доходить до 70 см в колонке диаметром 4 см, заполненной смо-

¹ Если в растворе присутствует золото, оно осаждается на колонке, особенно в присутствии железа.

лой, вес которой во влажном состоянии составляет около 700 г. Скорость прохождения раствора через колонку 1,5 л/час.

Ионообменник промывают водой. Элюат и промывные воды собирают в стакан емкостью 4 л, подкисляют до pH 1,5 и выпаривают на бане до 50 мл. Раствор переносят в стакан емкостью 150 мл и выпаривают досуха в присутствии 3—4 мл 2%-ного раствора NaCl. Сухие соли растворяют в 30 мл воды, подкисляют до pH 1,5 и пропускают раствор через маленькую колонку высотой 4 см и диаметром 10 см со смолой Дауэкс-50Х.

Колонку промывают водой, подкисленной до pH, 5. Элюат и промывные воды выпаривают досуха в присутствии нескольких граммов NaCl. Затем разлагают органические вещества выпариванием досуха с концентрированной HNO₃ и 30%-ной H₂O₂. Обработку повторяют 3 раза. Добавляют несколько миллилитров концентрированной HCl и выпаривают досуха. Эту операцию повторяют 3 раза.

В полученном остатке определяют платину, палладий, родий, иридий, рутений. Определение рутения по этой методике осложняется присутствием в растворе HNO₃. Рутений может быть отделен от других металлов отгонкой из серно-кислого раствора броматом натрия.

Последующее разделение и определение платины, палладия, родия и иридия может быть выполнено различными методами, выбор которых определяется абсолютным содержанием или соотношением этих элементов.

Используют различные варианты экстракционных методов отделения Pt + Pd от Rh + Ir и отделения элементов друг от друга. Во многих случаях отделяют Pt + Pd от Rh + Ir в виде дитиодитиокарбаматных комплексов экстракцией хлороформом в присутствии KJ (см. гл. V). Платину и палладий разделяют экстракцией хлороформом комплекса палладия с *n*-нитрозодиметиланилином (см. гл. V) и определяют его спектрофотометрическим методом.

В растворе, содержащем платину, разрушают органические вещества и определяют платину спектрофотометрическим методом в виде комплекса с SnCl₂ после экстракции раствором трибутилфосфата в гексане (см. гл. IV, V). В водном растворе, содержащем родий и иридий, разрушают органические вещества смесью HNO₃ и H₂O₂, переводят металлы в хлориды обычным методом и отделяют родий от иридия в 1 N HCl восстановлением родия порошком меди (см. гл. IV).

Осадок, содержащий родий и медь, растворяют в царской водке; если он не растворяется полностью, его переводят в раствор хлорированием. Из полученного раствора отделяют медь на колонке Дауэкс-50Х8 при pH 1,5 и определяют родий спектрофотометрическим методом в форме комплекса с SnCl₂. В растворе, содержащем иридий, после его окисления кипячением с HNO₃ и отделения меди на катионите определяют иридий спектрофотометрическим методом при помощи SnBr₂ (см. гл. IV).

Для растворения медно-никелево-железных сплавов может быть использована и соляная кислота в присутствии окислителей. Концентрирование платиновых металлов в данном случае производится либо при помощи ионного обмена, либо путем осаждения металлов тиомочевинной. Анализ полученного таким образом концентрата может быть выполнен по методике, применяемой к анализу концентрата, выделенного из свинцового сплава (см. стр. 497).

Анализ сплавов с оловом

Оловянные сплавы количественно коллектируют рутений и осмий, поэтому была разработана методика (см. ниже) полного анализа оловянных сплавов, включающая определение всех шести платиновых металлов и золота [1078].

Расплавленный горячий сплав выливают в воду для дезагрегации. Частицы сплава фильтруют, высушивают и помещают в перегонную колбу емкостью 500 мл. На каждый грамм сплава добавляют 5 мл 12 N HCl и раствор нагревают. В приемники помещают концентрированную HBr и пропускают через всю систему ток азота. Через воронку добавляют в перегонную колбу 30%-ную H₂O₂, осторожно регулируя ток газа.

Когда весь сплав растворится, жидкость в колбе выпаривают и добавляют небольшой избыток H₂O₂ (15 мл) до достижения температуры 115—118° С. Добавление H₂O₂ повторяют. Затем добавляют 30—35 мл 12 N HCl и снова продолжают отгонку до достижения температуры раствора 115° С, снова добавляют H₂O₂. Так повторяют несколько раз.

Отгоны из приемников объединяют, осторожно выпаривают во избежание образования Вг₂. Определяют осмий в зависимости от его содержания весовым или спектрофотометрическим (при помощи пирогаллола) методом [1078].

Раствор в колбе повторно обрабатывают смесью HCl + HBr и выпаривают досуха под инфракрасной лампой для удаления олова. Если нужно определять золото, его экстрагируют в виде комплексного бромида и определяют спектрофотометрическими методами. После разрушения органических веществ смесью HCl, HNO₃ и H₂O₂ выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в HCl и обрабатывают смесью HCl и 30%-ной H₂O₂. В том случае, если осмий не определяют, сплав растворяют в 150 мл концентрированной HCl и накрывают стакан часовым стеклом. Нагревают до растворения избытка олова и прекращения энергичного выделения пузырьков газа из черного нерастворимого остатка. Разбавляют суспензию водой до 400 мл, перемешивают механической мешалкой, покрытой полиэтиленовой пленкой, и добавляют 7 г порошкообразного олова для осаждения платиновых металлов, перешедших в раствор.

Если количество меди, присутствующей в растворе и выделившейся в осадок, < 0,3—0,4 г, добавляют еще 0,5 г меди в виде хлорида для более полного коллектирования родия. Суспензию перемешивают в течение 20 мин. Жидкость декантируют через слой бумажной массы, а осадок декантацией промывают несколько раз 2 N HCl. Осадок в стакане растворяют в 12 N HCl в присутствии некоторого избытка H₂O₂. Для полного растворения осадка раствор нагревают. Затем бумажную массу промывают смесью из 3 ч. 12 N HCl и 1 ч. 30%-ной H₂O₂ для растворения возможно присутствующего на ней осадка.

К раствору добавляют 100 мг NaCl и выпаривают до начала кристаллизации солей и появления паров SnCl₄. Для удаления олова в виде летучего соединения поступают, как описано выше. Если в растворе присутствует более чем 2 г неблагородных металлов, его перед отгонкой рутения пропускают через катионит.

Для отделения рутения полученный раствор выпаривают досуха для возможного полного удаления HCl. Остаток растворяют в воде и переносят в перегонную колбу, соединенную с приемниками, заполненными: 1-й — насыщенным раствором KMnO₄ (25 мл), 2-й и 3-й — растворами HBr (40 и 15 мл). В перегонную колбу добавляют 50 мл HClO₄ и нагревают ее и первый приемник, содержащий KMnO₄, до кипения. Кипячение раствора прекращают, когда его объем достигнет 10—15 мл. В отгонах после их выпаривания с NaCl до влажных солей определяют рутений спектрофотометрическим методом с *n*-нитрозодиметиланилином (см. гл. IV).

Раствор в перегонной колбе выпаривают до сухого остатка, обрабатывают царской водкой, переводят в хлориды и определяют платину, палладий, родий и иридий по экстракционной схеме. Платину и палладий отделяют от родия и иридия экстракцией иодидных комплексов ТБФ (см. гл. V). Палладий затем отделяют от платины в виде комплекса с *n*-нитрозодиметиланилином (см. гл. V). В водной фазе отделяют иридий от родия ТБФ (см. гл. V) и определяют их после разделения спектрофотометрически в виде комплекса с SnCl₂.

Существующие в настоящее время чувствительные методы разделения и определения платиновых металлов позволяют производить анализ аналитических навесок проб, содержащих микрограммовые количества этих элементов, не прибегая к предварительному их пробирному концентрированию. Существенное значение при этом

приобретают методы вскрытия или растворения проб, особенно в случае природных объектов, в состав которых входят минералы платиновых металлов (например, осмистый иридий, наиболее трудно поддающийся вскрытию), а также методы отделения платиновых металлов от преобладающего количества примесей.

[Ввиду того, что химические методы вскрытия могут повлечь за собой потери рутения и осмия, их отделение производят обычно в начальных стадиях анализа или из отдельных навесок.

Чаще всего продукты, содержащие рутений и осмий, вскрывают сплавлением с Na_2O_2 , либо $\text{NaOH} + \text{NaNO}_3$. Весьма важным является также выбор подходящего окислителя для количественной отгонки RuO_4 и OsO_4 , не мешающего дальнейшему определению остальных платиновых металлов, если рутений и осмий определяют из той же навески.

Ниже приведены методики анализа аналитических навесок сульфидных руд и горных пород с определением рутения и осмия из отдельной навески, а также метод анализа метеоритов, в которых все шесть элементов определяют из одной навески.

Анализ медно-никелевых сульфидных руд [625]

Определение рутения и осмия. Разложение силикатно-хромитовых образцов руд производят спеканием навески (2—10 г) с трехкратным по весу количеством Na_2O_2 в никелевых тиглях (смесь сверху засыпают 1 г Na_2O_2). Температуру постепенно повышают до 500°C в течение 2 час. и спекают в течение 1 часа. Сульфидные руды спекают с 4-кратным по весу количеством Na_2O_2 и 2-кратным по весу количеством NaOH (засыпают сверху 2 г смеси $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$). В течение 2 час. повышают температуру до $350\text{--}400^\circ\text{C}$, спекают 40 мин.

Сплав растворяют в воде и переносят в перегонную колбу. Раствор нейтрализуют 30 мл H_2SO_4 (1 : 1). Для продуктов, содержащих менее 3% CaO , добавляют 30 мл насыщенного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в H_2SO_4 (1 : 1) и отгоняют осмий и рутений при строгом температурном режиме ($100\text{--}110^\circ\text{C}$) с водяным паром. Для силикатов с содержанием CaO более 3% нейтрализуют раствор HClO_4 (1 : 1), затем добавляют 20—30 мл концентрированной HClO_4 и 1 г NaBiO_3 . Поглощают осмий и рутений в градуированные колориметрические пробирки емкостью 5 мл, наполненные 5 мл 45%-ного раствора NaSCN .

После окончания перегонки содержимое 1-го приемника нагревают в кипящей водяной бане 10 мин., охлаждают, доводят до 5 мл и определяют оптическую плотность при 470 и 590 нм в кварцевых кюветах. Осмий и рутений определяют без разделения при помощи NaSCN (см. гл. IV).

Метод определения остальных платиновых металлов заключается в концентрировании тиомочевинной, получении из сульфидного концентрата хлоридных форм элементов, разделения смеси комплексных хлоридов методом распределительной хроматографии на бумаге и последующем количественном определении элементов в зонах спектрофотометрическим и кинетическим методами.

Определение платины, палладия, родия и иридия [679]. Навеску руды весом 5—10 г смешивают в тефлоновой чашке с равным по весу количеством бифторида аммония и нагревают в течение 1—2 час., периодически перемешивая смесь. Добавляют 10—15 мл HF и 15 мл H_2SO_4 (1 : 1) и нагревают в течение нескольких часов. Обработку H_2SO_4 повторяют несколько раз до полного удаления HF .

Переносят содержимое в стакан емкостью 250—300 мл. В этот же стакан приливают 10—15 мл концентрированной H_2SO_4 , добавляют 0,15—0,20 г тиомочевины и нагревают до 230° С. После охлаждения в стакан добавляют 200—250 мл горячей воды, перемешивают и нагревают в течение 20 мин. для растворения солей неблагородных металлов. Сливают раствор декантацией. Промывание повторяют несколько раз.

Осадок отфильтровывают через плотный фильтр. Раствор, полученный декантацией, кипятят для коагуляции осадка и фильтруют через плотный фильтр, объединяют с основным осадком, подсушивают и прокалывают. Затем его переносят в стакан и обрабатывают 10%-ным раствором Na_2CO_3 при кипячении (раствор сливают через плотный фильтр), затем водой, подкисленной до pH 5.

Осадок переносят на фильтр, промывают водой, подсушивают, переносят в корундовый тигель и прокалывают. К прокаленному осадку добавляют 3—6-кратный избыток Na_2O_2 и сплавляют при 550—600° С. Сплав разваривают в разбавленной HCl (1 : 1) и переносят в стакан. Раствор выпаривают до влажных солей, обрабатывают смесью $HCl + H_2O_2$ или $HCl + HNO_3$ до полного растворения сплава, затем выпаривают с HCl для перевода в хлориды. После выпаривания до влажных солей растворяют в горячей воде и раствор фильтруют для отделения $AgCl$ и SiO_2 .

Из фильтрата осаждают платиновые металлы тиомочевинной при 230° С после добавления в раствор 5—7 мл концентрированной H_2SO_4 (6—10 мл). Осадок отфильтровывают через стеклянный фильтр № 4 и промывают водой. Фильтр с осадком помещают в тот же стакан, где проводят осаждение тиомочевинной, и обрабатывают его 50 мл смеси $HCl + HNO_3$ до полного растворения осадка.

Из полученного раствора выпариванием с HCl удаляют HNO_3 и повторно осаждают платиновые металлы тиомочевинной. Растворяют осадок в смеси HCl и HNO_3 и переводят платиновые металлы в хлориды, заканчивают операцию в небольших фарфоровых тиглях ($d = 2,5$ см).

Для полного перевода в хлориды к раствору сульфидов в смеси HCl и HNO_3 добавляют 0,5—1 мл концентрированной H_2SO_4 и раствор нагревают до температуры кипения серной кислоты в течение 1—2 мин. После этого при умеренной температуре удаляют H_2SO_4 . Сухой остаток смачивают водой и снова выпаривают досуха. Соли растворяют в воде и добавляют по каплям 5%-ный раствор гидрокарбоната натрия до щелочной реакции, однако количество гидрокарбоната не должно превышать 0,5 мг.

После нейтрализации сразу прибавляют концентрированную HCl (2—3 капли) и 1 каплю 2%-ного раствора $HClO_4$ и нагревают раствор на водяной бане до влажных солей. Разрушают $HClO_4$ бромистоводородной кислотой до прекращения выделения Br_2 , затем разрушают бромиды азотной кислотой, добавляемой по каплям, и переводят в хлориды повторным выпариванием раствора с несколькими каплями HCl в присутствии $NaCl$ (одна капля 5%-ного раствора $NaCl$).

Все перечисленные операции обеспечивают полное переводение платиновых металлов в комплексные хлориды, используемые для дальнейшего разделения методом распределительной хроматографии на бумаге. Методику разделения элементов в системе, стационарной фазой которой служит насыщенный раствор хлорида лития, а в качестве подвижного растворителя — 10%-ный раствор HCl в метилэтилкетоне, — см. гл. V [130].

Проявляют хроматограммы раствором *n*-нитрозодиметиланилина. Реакция с этим реагентом протекает медленно, поэтому элюирование проводят после полного развития окраски — через 12—24 час. после проявления хроматограммы.

Количественное определение элементов в зонах может быть выполнено визуальным методом по эталонным хроматограммам, а также спектрофотометрическими методами. Родий и платину определяют после элюирования из зон хроматограмм в виде соединений с *n*-нитрозодиметиланилином (см. гл. IV). Палладий определяют после мокрого сжигания зоны спектрофотометрически с сульфонитрофенолом *M*, иридий — кинетическим методом.

Анализ железных и каменных метеоритов [1497]

Навеску (4—7 г для железных метеоритов и 15—20 г для каменных метеоритов) разлагают в перегонной колбе 70%-ной HClO_4 при температуре кипения хлорной кислоты. Перегонную колбу соединяют с ловушкой для паров HClO_4 (300 мл), затем с холодильником и двумя приемниками (30 мл), наполненными 3%-ной H_2O_2 для поглощения рутения и осмия.

Содержимое приемников быстро переносят в другую перегонную колбу с термометром и отгоняют при кипячении с 5 мл концентрированной H_2SO_4 и 30 мл 30%-ной H_2O_2 при 105—110° С в течение 30 мин. Ловушку заполняют 25 мл воды, а приемники — 10 и 5 мл 5%-ного раствора тиомочевины в смеси спирта и HCl (1 : 1).

После окончания отгонки OsO_4 кипятят раствор в ловушке с 15 мл 70%-ной HClO_4 . Определяют осмий в приемниках после нагревания растворов в горячей водяной бане в течение 15 мин. Разбавляют раствор в мерной колбе емкостью 25 мл смесью спирта и HCl и измеряют светопоглощение при 480 мμ (см. стр. 266).

Оставшийся в перегонной колбе основной раствор кипятят для разложения H_2O_2 , прибавляют раствор NaBrO_3 и отгоняют RuO_4 . Ловушку и приемники заполняют 20 мл 3%-ной H_2O_2 в 6 N HCl .

Раствор из приемников переносят в коническую колбу, нагревают на водяной бане для разложения H_2O_2 и удаления Br_2 . Раствор охлаждают, смешивают с 3 мл свежеприготовленного раствора 1,4-дифенил-3-тиосемикарбазида в метаноле. Нагревают колбу в течение 12 мин. в кипящей воде, затем охлаждают под струей холодной воды и переносят в делительную воронку, смывая раствор 20 мл 6 N HCl . Добавляют 5 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. Измеряют светопоглощение при 500 мμ.

Раствор из перегонной колбы переносят в стакан, удаляют HClO_4 выпариванием досуха и обработкой остатка азотной кислотой [1312], затем переводят в хлориды металлов. Палладий определяют спектрофотометрически в аликвотной части раствора при помощи арсеназо III в присутствии платины [1735]. После определения палладия раствор обрабатывают HNO_3 и 30%-ной H_2O_2 для разрушения органических веществ и присоединяют к основному раствору. Отделяют $\text{Pt} + \text{Pd}$ от $\text{Ir} + \text{Rh}$ экстракцией их комплексов с диэтилдитиокарбаматами. Отделение и определение платины, разделение родия и иридия и их определение см. в разделе «Анализ медно-никелево-железных сплавов», стр. 501.

Пробирно-спектральные методы

Чувствительность прямых спектральных методов анализа платиновых металлов достигает в настоящее время величин порядка 10^{-4} — $10^{-5}\%$ [250, 585]. Этого недостаточно для определения платиновых металлов во многих бедных природных и промышленных материалах, где требуется чувствительность на один-два порядка выше. Поэтому при анализе бедных материалов (горные породы, руды, некоторые производственные продукты) применяют комбинированные методы, сочетающие предварительное обогащение со спектральным определением.

В развитии комбинированных методов анализа платиновых металлов выступают два направления: пробирно-спектральное и химико-спектральное. В методах первого направления концентрирование платиновых металлов из исходной пробы осуществляется с помощью классической пробирной плавки. Металлами-коллекторами являются: свинец, серебро, золото, медь, а также сплавы меди, никеля, железа. Сплав благородных металлов с металлом-коллек-

тором подвергается спектральному анализу. В методах второго направления химическая подготовка пробы предшествует спектральному окончанию анализа. За последние два десятилетия химико-спектральные методы получили широкое распространение, особенно в Советском Союзе.

Анализ свинцового сплава

Традиционным для пробирного анализа является коллектирование платиновых металлов в свинце. Преимущество свинца перед другими металлами-коллекторами состоит в том, что его легко отделить при шерберовании и купелировании. Однако при этих операциях наблюдаются потери рутения, иридия и осмия. Поэтому спектральным методом из свинцового сплава надежно могут быть определены только платина, палладий и родий.

Методика пробирно-спектрального определения платиновых металлов из свинцового сплава приводится ниже [19, стр. 287].

Смешивают 0,5 г пробы с 2 г ацетата свинца, 4 г карбоната калия или натрия, 1 г кварца и 3 г бурь; все реактивы тщательно проверяют на чистоту. Смесь плавят в неглазурованном 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 труднорастворяемых материалов, таких, как окись железа (II) или окись хрома (III). Сульфиды и арсениды обжигают в муфельной печи, чтобы превратить их в окислы. Металлические материалы измельчают напильником и прокаливают с избытком серы; затем обжигают образовавшиеся сульфиды.

Свинцовый королек, оставшийся после плавки в неглазурованном фарфоровом тигле, купелируют до тех пор, пока не получится королек диаметром 1,5—2,0 мм, весом 20—35 мг. Свинцовый королек подвергают спектральному анализу.

Помещают свинцовый королек в отверстие чистого угольного электрода диаметром 2 мм и глубиной 2 мм. Этот электрод служит катодом дуги. Сила тока дуги 10—13 а, напряжение 220 в. Делают 7 последовательных экспозиций, каждая по 20 сек., следующих с интервалом 5 сек. Вследствие фракционного испарения элементы в спектрах появляются в следующем порядке:

Время, сек.	Металлы
0—20	Pb
25—45	Pb
50—70	Pd
75—95	Pd, Ru, Rh, Pt
100—120	Pd, Ru, Rh, Pt
125—145	Ru, Rh, Pt, Ir, Os
150—170	Rh, Pt, Ir, Os

Для получения максимальной интенсивности спектров на щель спектрографа фокусируют прикатодную область.

Для количественного анализа готовят две серии эталонных образцов. Для первой серии в качестве основы берут кварц необходимой чистоты. К нему добавляют рутений, осмий, палладий и платину в виде чистых металлов, родий и иридий в виде трихлоридов и смешивают. Эталоны получают, последовательно разбавляя смесь кварцем. Затем плавят, как описано выше. Вторую серию готовят сплавлением платиновых металлов со свинцом и последовательным разбавлением первого сплава свинцом. На спектрографе Хильгер Е-1 определены следующие концентрации (в г/м): Rh, Pd, Pt 0,2; Ru 0,5; Ir 1; Os 5.

Анализ серебряного сплава

Коэффициент обогащения платиновых металлов при коллектировании в свинце составляет всего 3—5. Дальнейшее концентрирование платины, палладия и родия может быть достигнуто выделением этих металлов в серебряном сплаве. Платина, палладий и родий (в присутствии платины и палладия) хорошо растворяются в серебре, образуя твердый раствор. Выделенный серебряный сплав подвергается спектральному анализу различными способами.

При анализе бедных продуктов и руд, содержащих около 10⁻⁴% суммы платины, палладия и родия, целесообразно определять эти металлы методом непосредственного спектрального анализа серебряного королька [79, 402, 730, 1563, 1745]. При этом можно добиться высокой чувствительности и точности. Способ спектрографирования серебряных корольков в дуге имеет недостаток. Вследствие различных летучестей платиновых металлов и основы — серебра появляется значительная фракционность испарения, что увеличивает ошибку анализа. Для борьбы с фракционностью испарения в работе [402] предлагается при спектрографировании охлаждать пробирные корольки.

Получаемые из плавки серебряные корольки доводят до 400 мг присадкой свободного от посторонних примесей серебра и сплавляют в дуговой печи. Полученный корольек разрубают на две части и вновь плавят. Переплавленные вторично корольки весом по 200 мг каждый служат электродами. Их вставляют в специальные охлаждаемые водой электрододержатели. Такой прием позволяет сохранить поверхность корольков не расплавленной при возбуждении дуги между ними. Характер дугового разряда при охлаждении электродов изменяется — он делается более искровым, появляется много искровых линий.

Спектры фотографируют на спектрографе типа ИСП-22 при ширине щели 0,015 мм. Щель освещают с помощью трехлинзовой системы конденсоров. Источником возбуждения служит дуга переменного тока. Расстояние между электродами 2,5 мм, сила тока 6 а. Фотографируют на позитивную фотопленку МЗ чувствительностью 0,7 единиц ГОСТ с двухступенчатым ослабителем (пропускание ступеней 100 и 50%). Фотопленку проявляют в стандартном металлогидрохиноновом проявителе № 3. Для количественного определения используют метод трех эталонов. Аналитические линии указаны в табл. 91. В качестве линий сравнения взяты линии меди.

Таблица 91

Аналитические пары линий при определении платины, палладия и родия в серебряном сплаве

Элемент	Длина волны линии, Å		Диапазон определяемых концентраций, %
	определяемого элемента	меди	
Платина	2997,9	3130,0	0,002—0,2
	2702,4	2721,7	0,005—0,2
Палладий	3242,7	3130,0	0,001—0,05
	3114,0	3130,0	0,01—0,2
Родий	2676,9	2721,7	0,001—0,05

Эталоны готовят тремя способами:

1. Десятиграммовые навески чистого серебра сплавляют с соответствующими количествами спектрально чистых платины, палладия, родия. Навески примесей берут на пробирных весах. Таких сплавов готовят семь, каждый с содержанием: 0,0025; 0,005; 0,010; 0,025; 0,050; 0,080; 0,100% определяемого металла.

2. Выпаривают растворы, содержащие известные количества платиновых металлов, в свинцовых чашках, после чего подвергают шерберной плавке с присадкой 200 мг серебра и затем купелируют.

3. Приготавливают лигатурный сплав с содержанием 0,5% платиновых металлов в серебре. Затем часть сплава, необходимую для данного эталона, доводят до 200 мг присадкой чистого серебра. Навески лигатуры и чистого серебра сплавляют в дуговой печи.

Эталоны, приготовленные всеми тремя способами, показывают одинаково хорошие результаты.

Относительная ошибка определения платины, палладия и родия не превышает 10%, чувствительность (в $г/т$) равна: для Pd — 0,004; Pt — 0,008; Rh — 0,20 при навеске 1 кг исходной пробы.

При пробирно-спектральном методе с применением серебряного коллектора и охлаждаемых корольковых электродов информацию о спектральном составе получают от локальных участков пробы с различающимся иногда содержанием платиновых металлов. Для устранения влияния неоднородности распределения платиновых металлов предложен метод с возбуждением спектра в дуге, одним из электродов которой является гомогенный расплав пробы [654]. Оптимальные условия работы дуги обеспечивают подбором шихты, являющейся смесью серебряного коллектора (после пробирной плавки) с порошковыми окислами меди или никеля. Гомогенизация смеси выполняется расплавлением в дуге и превращением ее в двухкомпонентный окисный сплав.

Анализ серебряно-золотого сплава [1440]

В корольки добавляют при плавке 2 мг золота, которое служит внутренним стандартом и одновременно обеспечивает лучшее коллектирование в серебре платины и палладия. Серебряные корольки весом 10 мг вводят в дугу постоянного тока и спектрографируют до полного сгорания.

Анализ серебряно-свинцовых и золото-свинцовых сплавов на платину, палладий и родий [79, 1382]

Серебряные или золотые корольки пробирной плавки сплавляют со свинцом (10% Ag и 90% Pb или 5% Au и 95% Pb) и определяют в этом сплаве платину, палладий и родий. Эталоны готовят растворением в свинце чистых платиновых металлов. Спектральные линии свинца служат внутренним стандартом [79, 1382].

Анализ медно-серебряного сплава [402]

Для того чтобы получить возможность определять наряду с платиной, палладием и родием рутений и иридий, полученные после пробирной плавки, серебряные корольки сплавляют с медью

(4—6% Ag и 96—94% Cu). Платиновые металлы образуют с медью сплавы, равномерно распределяясь в ней.

Для анализа материалов, содержащих платиновые металлы в навеске исходной пробы от 0,2 до 2 мг, разработан метод с использованием 2 г медно-серебряных электродов.

Серебряный королек весом 80—120 мг сплавляют с 2 г меди в дуговой печи в графитовом тигле при 1300—1400° С. Полученный королек раздавливают в пластину толщиной 1,5—2 мм, делят ее на две части, которые вставляют в гнезда зажимом, охлаждаемым проточной водой. Условия фотографирования те же, что и для серебряных королек [402].

Для количественного определения используют метод трех эталонов. При фотометрировании линии примесей измеряют из неослабленной части спектра, линии сравнения — из ослабленной части спектра, так как почернение линии элемента сравнения (меди) больше, чем почернение линий примесей. При таком способе почернения линии выравниваются и уменьшается ошибка фотометрирования.

В табл. 92 приведены аналитические пары линий. Интервал определяемых содержаний 0,01—0,10%.

Средняя относительная погрешность определения для платины 7,0%, для палладия 13%, для родия 10%, для иридия 13% и для рутения 16%.

Для анализа бедных продуктов, содержащих платиновые металлы в навеске исходной пробы от 0,04 до 0,4 мг, разработан метод маленьких королек.

Серебряные корольки весом 30 мг сплавляют с навеской меди 400 мг. Полученный королек разрубают на две примерно равные части, каждую из которых вновь переплавляют и придают им сферическую форму. Сферические корольки вставляют в гнезда зажимов с водяным охлаждением. Корольки служат электродами дуги переменного тока. Условия выполнения анализа те же, что и при анализе 2-граммовых электродов.

Средняя относительная погрешность определения по этому методу равна (в %): Pt — 6,6; Pd — 8; Rh — 10; Ir — 14, Ru — 15. Большую ошибку определения рутения и иридия по сравнению с остальными металлами можно объяснить тем, что присутствие серебра все же сказывается в некоторой мере на равномерности распределения рутения и иридия в сплаве.

Недостатком сплавления серебряного королька с медью является большое снижение степени концентрации определяемых элементов.

Анализ медного сплава [403]

В работе [403] предложена методика, в основу которой положено сплавление навески пробы с электролитической медью. Достаточно равномерное распределение в меди платиновых металлов в интервале концентраций 0,01—0,1% позволяет производить анализ медного сплава одновременно на все эти металлы.

Путем измельчения и тщательного перемешивания достигается необходимая однородность и крупность материала проб (порядка 100—200 мк). Навески берут с таким расчетом, чтобы содержание определяемого металла было в пределах от 0,2 до 2 мг на 2-граммовый медный королек.

Взятую навеску смешивают с 400—500 мг медной губки и 1,0—1,5 г металлической меди, не содержащей определяемых металлов, и переносят в графитовый

Таблица 92

Аналитические пары линий

Элемент	Длина волны линии, Å	
	определяемого элемента	меди
Платина	2659,4	2724,0
Палладий	3553,1	3530,4
Родий	3323,1	3319,6
Иридий	2664,8	2724,0
Рутений	3428,3	3319,6

Таблица 93

Аналитические пары линий

Элемент	Длина волны линии, Å	
	определяемого элемента	меди
Платина	2659,45	2723,95
Иридий	2664,79	2723,95
Родий	3323,09	3319,68
Рутений	3428,31	3319,68
Палладий	3553,08	3530,39

тигель. Графитовый тигель с подготовленной шихтой ставят на графитовую подставку дуговой печи и проводят плавку в течение 1—2 мин. при 1500—1600° С. Вынув тигель из печи, дают медному корольку затвердеть и выбрасывают в состоянии красного каления в чашку с водой. Остывший корольок доводят чистой медью до 2 г и вновь переплавляют. Полученный корольок разбивают в пластину толщиной 1,5—2 мм и разрезают на две приблизительно равные части, которые служат электродами дуги переменного тока.

Две половинки королька вставляют в зажимы, охлаждаемые водой, которые в свою очередь устанавливают в штатив активированной дуги переменного тока Свентицкого с видоизменением Акимова. Щель спектрографа ИСП-28 равна 0,010 мм, освещение щели трехлинзовое. Спектр фотографируют дважды с экспозицией 30 сек. при силе тока 6 а. Расстояние между электродами 2,5 мм. Применяют позитивную киноплёнку М-3-нитро-35, проявитель метилгидрохиноновый, стандартный. Фотометрирование выполняют на микрофотометре МФ-2. Аналитические пары линий приведены в табл. 93.

Анализ проводят по методу трех эталонов. Для повышения точности градуировочный график строят по 6 эталонам. Минимальное содержание, которое можно обнаружить по аналитическим линиям в 2-граммовом корольке, составляет для каждого из платиновых металлов 0,005%. Максимальное содержание платиновых металлов, при котором сохраняется прямолинейная зависимость почернения линии от концентрации, составляет 0,1%.

Концентрация платиновых металлов в эталонах 0,010; 0,020; 0,030; 0,050; 0,080; 0,100%. Для приготовления эталонов используют чистые платиновые металлы и электролитическую медь. Соответствующие количества примесей: 0,100; 0,200; 0,300; 0,500; 0,800; 1,000 г для каждого эталона сплавляют с 10—20 г меди в графитовом тигле в дуговой печи. Вес полученного лигатурного сплава доводят до 1 кг присадкой меди, и смесь плавят в графитовом тигле в индукционной печи. Прогретый в течение 10 мин. сплав охлаждают в тигле. Приготовленные таким образом эталонные стержни перерабатывают на токарном станке в стружку, которую в дальнейшем используют для приготовления 2-граммовых корольков-эталонов.

Приведенная методика пригодна не только для анализа сплавов и порошков, но и для анализа растворов. В последнем случае пробу подвергают химической обработке, и на сплавление с медью поступают очищенные цементаты [403].

**Определение родия, рутения, иридия и осмия
из нерастворимого остатка, полученного после растворения
свинцового сплава в азотной кислоте [16]**

Чтобы избежать потерь перечисленных металлов при шерберовании и купелировании свинцового сплава, предлагается растворять веркблей в слабой азотной кислоте. Родий, рутений, иридий и осмий останутся в нерастворимом остатке. Нерастворимый остаток отделяется и сплавляется с малым количеством меди. Медный королек анализируют спектральным методом, как описано выше. Следует иметь в виду возможные потери платиновых металлов при этой методике.

Химико-спектральные методы

При химико-спектральном определении спектральному анализу предшествует растворение пробы и получение концентрата определяемых металлов. Методы обогащения проб основываются на приемах, получивших распространение в практике качественного и количественного химического анализа, на использовании различных физических и химических методов разделения. Процесс химической подготовки пробы позволяет резко повысить чувствительность анализа.

Концентрирование тиосульфатом и спектральное определение платины, палладия и родия [17, 359]. Навеску пробы в 5—10 г разлагают в царской водке. Раствор солей металлов добавлением H_2SO_4 переводят в сульфаты. Затем отделяют нерастворимый остаток. В раствор добавляют раствор сернистой меди из расчета, чтобы полное содержание меди (собственное плюс добавленное) составляло 0,1—0,2 г. Предварительно в пробе следует определить содержание меди. При осаждении меди тиосульфатом в кислой среде количественно осаждаются платина, палладий и родий [359].

Осадок полусернистой меди превращают вначале в окись, а затем восстанавливают до металлической губки, сплавляемой в медный королек, весом 0,1—0,2 г. Королек помещают на торцевую поверхность угольного электрода и подвергают спектральному анализу в дуге переменного тока. Чувствительность спектрального определения элементов в медном корольке весом 0,1 г составляет (в g/m): Pt — 10; Pd — 30; Rh — 5; чувствительность всего анализа при навеске 5 г составляет (в g/m): Pt — 0,2; Pd — 0,6; Rh — 0,1.

Недостатком тиосульфатного метода является невозможность определения с его помощью рутения, иридия и осмия, которые не осаждаются количественно тиосульфатом натрия, а также неполнота разложения пробы царской водкой, что приводит к потерям в отдельных пробах до 10% определяемых элементов.

Концентрирование сероводородом и спектральное определение платины и палладия. В работе [128] применили осаждение сероводородом платины и палладия для определения следов этих элементов в уране. Коллектором служил сульфид меди. Способ может быть применен для определения этих элементов и в других «бедных» материалах.

Концентрирование тиомочевинной и спектральное определение платины, палладия, родия, рутения и иридия. Тиомочевинной количественно осаждаются не только платина, палладий, родий, но

и рутений и иридий. Это делает возможным определение всей группы платиновых металлов химико-спектральным методом. Другим преимуществом использования тиомочевины, по сравнению с тиосульфатом и сероводородом, является избирательность по отношению к платиновым металлам, что позволяет отделять последние от меди, железа и никеля.

Предложен химико-спектральный метод определения иридия после осаждения его тиомочевинной [356]. Коллектором и внутренним стандартом при спектральном анализе является медь. Для определения родия и рутения применен метод, описанный в работе [536]. Предложен метод одновременного определения платины, палладия, родия, рутения и иридия, основанный на избирательном выделении платиновых металлов из раствора с помощью тиомочевины на коллекторе — активированном угле и на спектральном анализе золы угля, предварительно разбавленной буферным веществом [517].

Концентрирование платиновых металлов сорбцией на ионообменных смолах и активированном угле и определение платины, палладия, родия и иридия. При концентрировании платиновых металлов на ионообменных смолах и активированном угле достигается значительный коэффициент обогащения [230, 893] и появляется возможность отделять большие количества меди, никеля, железа и других металлов, получать более чистый концентрат металлов платиновой группы, который поступает на спектральный анализ.

Методика определения платины и палладия после концентрирования на анионите А-18 и активированном угле приводится в работах [515, 518].

Пробы разлагают царской водкой и платиновые металлы переводят в раствор, из которого платину и палладий извлекают анионитом или активированным углем [518]. Концентрат озоляют и смешивают со спектрально чистым угольным порошком (20—40 мг). В последний добавляют кобальт (0,02%) в качестве внутреннего стандарта и NaCl (4%) для улучшения условий возбуждения атомов определяемых элементов. Полученные смеси набивают в кратеры угольных электродов и подвергают спектральному анализу в дуге переменного тока на спектрографе ИСП-28.

Чувствительность определения платины и палладия при использовании анионита АН-18 составляет $1 \cdot 10^{-6}$ и $5 \cdot 10^{-7}\%$ соответственно и в варианте с активированным углем для обоих металлов $5 \cdot 10^{-6}\%$ при навеске 10 г. Применение спектрографа большой дисперсии (СТЭ-1) позволяет увеличить чувствительность и проводить определения этих элементов в пробах (при такой же навеске 10 г), начиная с концентраций $8 \cdot 10^{-7}\%$ для платины и $2 \cdot 10^{-7}\%$ для палладия (коэффициент вариации 20%) [515].

Для дальнейшего повышения чувствительности предлагается путь, основанный на фотометрировании слабых линий [97]. Недостаток этой методики состоит в том, что по ней можно определить лишь два элемента платиновой группы. В работе [159] сообщается о возможности концентрировать на смоле ЭДЭ-10П наряду с платиной и палладием также родий и иридий с последующим их спектральным определением.

Концентрирование платиновых металлов экстракцией и их спектральное определение. Экстракция как метод концентрирования в эмиссионном спектро-химическом анализе платиновых металлов еще не получила широкого применения, хотя обладает рядом преимуществ по сравнению с методом соосаждений и сорбции. Во-первых, отсутствием потери примесей вследствие соосаждения или сорбции на осадках; во-вторых, сравнительно быстро наступает равновесие, что позволяет в короткое время провести цикл экстракций, когда при единичной экстракции не удается добиться желаемого обогащения пробы. О возможностях метода свидетельствует высокая чувствительность [1191]. Для образца 3 г сообщаются следующие пределы определения (в %): Pt и Pd— $1 \cdot 10^{-6}$; Ir, Rh, Ru— $5 \cdot 10^{-6}$; Os— $2 \cdot 10^{-4}$.

Определение платины и палладия с применением хроматографии на бумаге [135]. благородные металлы остаются на месте нанесения капли раствора, а неблагородные металлы движутся по бумаге вместе с фронтом растворителя. Для удержания платиновых металлов на старте используют их свойство образовывать нерастворимые в соляной кислоте соединения с тионалидом. Продолжительность хроматографирования 7—10 час. Пятно с платиной (желтого цвета) вырезают, помещают в тигель с 40 г угольного порошка и 5% сульфата натрия и добавляют несколько капель серной кислоты. Затем пробу упаривают, прокаливают 15 мин. при 400°C и анализируют в дуге переменного тока. Чувствительность определения платины 100 мкг/мл. Коэффициент вариации 10%.

Концентрирование платиновых металлов испарением на охлаждаемый электрод в атмосфере хлора [516] и спектральный анализ конденсата. Концентрирование платиновых металлов для спектрального анализа осуществляется возгонкой пробы в атмосфере хлора с последующей конденсацией на охлажденном электроде. Конденсат на электроде можно непосредственно подвергать спектральному анализу. Предлагаемый способ фактически является развитием общеизвестного в спектральном анализе «метода испарения» применительно к платиновым металлам. В отличие от обычного метода отгонку и конденсирование анализируемых элементов ведут в атмосфере хлора.

Радиоактивационные методы

Высокая чувствительность и специфичность нейтронно-активационного метода, возможность определения нескольких металлов из одной небольшой навески образца позволили использовать этот метод для получения данных по содержанию платиновых металлов во многих геологических объектах, анализ которых другими методами ранее выполнить не удавалось. Радиоактивационный метод был применен для определения платиновых металлов в различных породах, минералах, метеоритах, рудах.

Однако применение радиоактивационного метода для анализа таких объектов, содержащих микро- и субмикрограммовые количест-

ва платиновых металлов, осложняется необходимостью их отделения в радиохимически чистом виде вследствие помех, создаваемых радиоизотопами других элементов, присутствующих в образце. Ядерные характеристики таких элементов, как кислород, кремний, алюминий, магний, кальций, никель, титан, марганец, значительно отличаются от ядерных характеристик платиновых металлов — платины, иридия, палладия, поэтому при соответствующем выборе времени активации и «охлаждения» мешающая активность перечисленных элементов может быть незначительной. Радиоизотопы ^{59}Fe , ^{24}Na , ^{42}K , ^{51}Cr , ^{64}Cu , ^{99}Mo , ^{60}Co мешают определению платиновых металлов. Значительные помехи могут создавать сами платиновые металлы друг другу, и необходимый коэффициент их радиохимической очистки зависит от концентрации определяемых металлов и может быть оценен в каждом отдельном случае.

Наряду с помехами, обусловленными присутствием примесей, при анализе природных объектов очень трудно исключить обычные источники ошибок, присущие радиоактивационному методу. Например, для приготовления стандартов требуются подробные сведения об анализируемом материале — о механических примесях, о формах нахождения тех или иных компонентов в пробе и др. Обычно эти сведения отсутствуют. Осложнения вызывают неомогенное распределение изотопа и носителя и необходимость перевода изотопов и носителя в одну и ту же химическую форму.

Значительным источником ошибок этого метода могут оказаться потери за счет улетучивания определяемых элементов в процессе облучения и радиохимической очистки и потери, связанные с трудностью перевода всех определяемых компонентов в раствор. При сплавлении проб руд и пород, содержащих одновременно Ir , Ru , Os , Rh и SiO_2 , с Na_2O_2 при высоких температурах на стенках тигля могут оставаться незаметные плохо растворимые осадки.

Для радиохимической очистки часто применяют методы гидролитического осаждения и восстановления до металлов. Применение этих методов сопровождается соосаждением значительного количества примесей, которые в обычных условиях не учитываются, а в радиохимическом анализе могут сказаться при определении химического выхода.

Большое число источников ошибок и трудностей, возникающих при использовании нейтронно-активационного метода применительно к анализу природных объектов сложного состава, не дают основания считать его более точным, чем спектральные и спектрофотометрические методы анализа этих объектов.

Для выделения определяемых элементов в радиохимически чистом виде используют различные избирательные методы осаждения, экстракции, хроматографии, рассмотренные в других разделах настоящей монографии. Наибольшая эффективность очистки достигается путем сочетания различных методов. Для определения химического выхода чаще всего применяют гравиметрические методы, а также колориметрические, потенциометрические и др.

Определение платиновых металлов в рудах, горных породах и минералах

Применение радиоактивационного метода к анализу геологических объектов до последнего времени ограничивалось определением одного, двух и максимально трех металлов группы платины в одном образце [809]. В последние годы появились работы, направленные на определение в подобных объектах из одной навески всех платиновых металлов с применением для их радиохимической очистки современных химических схем анализа.

Были разработаны методы определения родия, палладия и иридия в метеоритах [809, 1715], платины, палладия, золота и серебра в молибдените и его концентратах, в черновом свинце, чистом свинце, висмуте. Анализу на платину, палладий, иридий, осмий и золото подвергались некоторые горные породы и сульфидные руды, мономинералы хромита, пирротина, магнетита, халькопирита [152a].

В табл. 94 указаны различные природные объекты, для анализа которых был применен радиоактивационный метод. Высокая экспрессность активационного метода позволяет его использовать в некоторых случаях для анализа промышленных продуктов [245a, 1224]. Например, в медных и никелевых концентратах определяли палладий и иридий [152], в шлаках — иридий [364]. Был предложен метод определения палладия, золота и иридия в отходах от очистки драгоценных металлов [1956]. Радиоактивационный метод применен для определения платины в стекловолокне [6]. Для определения Au, Pt, Pd, Ir в трихлорметилсилане предложен инструментальный вариант радиоактивационного метода [161]. В иодиде лития определен рутений [1371], в полупроводниковых материалах, например арсениде галлия, определены примеси благородных металлов [31, 1507], в стехиометрической шпинели определен Ir [953]. Разработан радиохимический вариант определения иридия с чувствительностью 10^{-9} г в окиси урана [1670], и определены субмикрочколичества платины в биологических объектах [708].

МЕТОДЫ АНАЛИЗА «БОГАТЫХ» ПРОМЫШЛЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПЛАТИНОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ, ШЛИХОВОЙ ПЛАТИНЫ И НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Для определения макроколичеств платиновых металлов в сложных многокомпонентных системах — различных природных и промышленных объектах — в начале XX в. использовали главным образом пробирно-химические методы, в которых классические способы пробирной плавки сочетались с различными химическими методами, основанными только на реакциях осаждения. Использовались такие методы, как «цементация» платиновых металлов металлическим цинком, осаждение металлов в виде сульфидов из растворов комплексных нитритов, осаждение родия и иридия в форме гексанитритов

Радиоактивационные методы анализа природных объектов

Анализируемые объекты	Определяемый элемент	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность, точность метода (ошибка определения)	Литература
Сульфидные руды	Os, Ru	4—5 дней, $5 \cdot 10^{12}$, 4—5 дней после облучения	После сплавления с Na_2O_2 в присутствии носителей отгоняют OsO_4 , окислитель — 30% H_2O_2 в H_2SO_4 . Собирают отгоны в $NaOH$. Затем отгоняют RuO_4 броматом. Измеряют активность определяемых изотопов	—	[946]
Медно-никелевые руды	Pd	8 час., 10^3	Субстехиометрическое отделение палладия. Растворяют в HNO_3 и $HClO_4$, связывают Cu , Ag , Pt в тиомочевинные комплексы и экстрагируют Pd в присутствии диаллдитиофосфата натрия CCl_4 . Раствор выпаривают досуха и определяют γ -активность ^{109}Pd	$1 \cdot 10^{-7} z$	[1]
Руды, горные породы, минералы, метеориты	Os	1 неделя, $9 \cdot 10^{12}$, «охлаждение» 24 часа	Сплавляют с Na_2O_2 с носителем. Осаждают Os из раствора хлоридов на анионите Деацитид FF. Элюируют HNO_3 в раствор $NaOH$, осаждают гидроксид, растворяют в $H_3PO_4 + H_2SO_4$ и окисляют до OsO_4 с помощью $KMnO_4$. Четырехокись экстрагируют $CHCl_3$. Реэкстрагируют раствором тиомочевины и осаждают в виде $Os(H_2N-CS-NH_2) C_7(SCN)_6$. Измеряют β -активность ^{191}Os	Стандартное отклонение 20—50%	[1487]
Горные породы	Pd, Os, Ir, Pt	20 час., $3,6 \cdot 10^{11}$	Выделяют радионуклиды и носители соосаждением и экстракцией. После радиохимической очистки выделяют Pd диметилдиоксидом, платину и иридий — в виде металлов. OsO_4 отгоняют и поглощают в $6N HCl (SO_2)$. Определяют активность с помощью γ -счетчика	$Pd 10^{-7}$; $Ir 10^{-7}$; $Pt 5 \cdot 10^{-6}$; $Os 10^{-6}$	[1420]

Анализируемые объекты	Определяемый элемент	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность, точность метода (ошибка определения)	Литература
Граниты, диабазы, метеориты, сульфидные руды	Ru, Os, Rh, Pd, Ir, Au	7 дней, $2 \cdot 10^{13}$	После сплавления с Na_2O_2 отделяют OsO_4 , затем RuO_4 . Остальные металлы осаждают на анионите и разделяют избирательным элюированием Pt, Pd, Au от Ir. Разделяют Pt, Pd, Au обычными методами. После радиохимической очистки экстракцией и повторным осаждением выделяют Pd в виде соединения с диметилглиоксимом; Pt, Au, Ir, Ru, Os — в виде металлов. Активность отределяют при помощи γ - и β -методов	(Среднее стандартное отклонение для всех металлов в сульфидных рудах — 3,9%, в основных породах 4,7%)	[976]
Пирротин, галенит, пирит, молибденит	Pt, Pd, Au	8—9 час., $1,8 \cdot 10^{13}$	Растворяют в смеси HNO_3 и HCl совместно с носителями. Au экстрагируют этилацетатом и восстанавливают N_2H_4 . Экстрагируют Pt +Pd хлоридом диметилбензилоктиламмония. Реакстракт очищают на катионите, отделяют Pd диметилглиоксимом и восстанавливают до металла. Из фильтрата экстрагируют Pt диметилбензилоктиламмонием из 1N HCl и после реакции восстанавливают до металла. Определяют γ -активность ^{197}Pt , ^{109}Pd , ^{106}Au		[153]
Базальты, хондриты, дуниты и др.	Pt, Pd, Au	10^{11}	Восстанавливают до металлов цинком и магнием в присутствии обратных носителей. Металлы растворяют. Au экстрагируют этилацетатом и восстанавливают гидрохиноном. Отделяют Pd диметилдиоксимом и экстрагируют хлороформом. Pt осаждают в виде $(NH_4)_2 PtCl_6$, экстрагируют в форме комплекса со $SnCl_2$, очищают нитрованием и восстанавливают каломелью. Определяют β -активность ^{197}Pt , ^{109}Pd		[1860]

Таблица 94 (продолжение)

Анализируемые объекты	Определяемый элемент	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность, точность метода (ошибка определения)	Литература
Хондриты, ахондриты и др.	Ru, Os	24 часа, $6 \cdot 10^{12}$	Сплавляют с Na_2O_2 и носителями. Ru осаждают в виде $Ru(OH)_4$, очищают отгонкой RuO_4 в $NaOH$, экстрагируют CCl_4 , повторно осаждают в виде $Ru(OH)_4$ и выделяют в виде Cs_2RuCl_6 . Выделяют Os из фильтрата H_2S и проводят очистку таким же образом. Идентифицируют радионуклиды по периоду полураспада		[796]
Каменные метеориты	Au, Pt, Ir		Растворяют в смеси кислот HCl, HNO_3, HF, H_2SO_4 . Адсорбируют ионы на анионите Дауэкс-2×8. Последовательно элюируют Ir гидроксил-амином, Au тиомочевинной, затем очищают Au экстракцией и восстанавливают гидрохиноном; Pt определяют косвенным методом по ^{198}Au (γ -пик 0,158 Мэв); Ir определяют по γ -пикам ^{192}Ir	(Pt \pm 20%; Au и Ir \pm 8—10%)	[768]
Метеориты	Pt, Ir, Pd	2—3 дня, 10^{11}	Растворяют в кислотах. Восстанавливают до металлов магнием в присутствии носителей. Сплавляют осадок с Na_2O_2 . Из раствора хлоридов осаждают Ir и Pt в виде $(NH_4)_2[MCl_6]$. В фильтрате осаждают Pd диметилглиоксимом. Растворяют выделенные соединения в $HClO_4$ и пропускают через катионит. Селективно элюируют Pt, Pd, Ir, очищают Pt экстракцией комплекса со $SnCl_2$, затем восстанавливают магнием; Pd отделяют диметилглиоксимом, Ir осаждают магнием. Определяют γ -активность радионуклидов		[809]

Анализируемые объекты	Определяемый элемент	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность, точность метода (ошибка определения)	Литература
Метеориты	Os	7 дней, $9 \cdot 10^{12}$, "охлаждение" 24 часа	Сплавляют в присутствии носителей с Na_2O_2 . Осаждают Os из раствора на анионите Деацитит FF и селективно элюируют HNO_3 . Собирают в раствор NaOH, осаждают гидроокись, после ее растворения в H_3PO_4 и H_2SO_4 окисляют осмий с помощью $KMnO_4$ и экстрагируют хлороформом в виде OsO_4 . Реэкстрагируют тиомочевинной и осаждают хромтиоцианатом. Измеряют β -активность	$10^{-7} z$	[1487]
Метеориты	Os	3 суток, 10^{12}	Растворяют в H_2SO_4 в присутствии носителя и отгоняют OsO_4 с помощью CrO_3 . Идентифицируют осмий по радионуклиду ^{187}Os и в некоторых случаях по ^{187}Os	$10^{-7} z$	[1226]
Железные метеориты	Pd, Au		Растворяют в HCl в присутствии носителя. Осаждают диметилдиоксидом в растворе NH_4OH , растворяют осадок в HNO_3 и осаждают $Fe(OH)_3$ и AgJ , повторно выделяют Pd диметилдиоксидом	$10^{-6} z Pd$ [809, 1156] (+10%)	[809, 1156]
Каменные метеориты	Rh, Ir, Ag		Быстрая схема радиохимического выделения ^{104}Rh после облучения: сплавляют образец с Na_2O_2 , растворяют и обрабатывают нитритом натрия. Отфильтровывают натритный комплекс родия, разрушают HCl и восстанавливают Rh до металла цинком. Измеряют β -активность изотопа ^{104}Rh	(10—15%)	[1715]
Железные метеориты, хондриты	Ir	3—9 час., $2 \cdot 10^{12}$	Растворяют в HCl и HNO_3 (хондриты сплавляют с Na_2O_2). Выделяют и очищают Ir методами ионного обмена, экстракции и в конечной стадии осаждают гидроокись. Определяют γ -активность ^{192}Ir	$10^{-10} z (\pm 12\%)$	[1326, 1328]

Таблица 94 (окончание)

Анализируемые объекты	Определяемый элемент	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность, точность метода (ошибка определения)	Литература
Пентландит, пиррогин, халькопирит	Pt, Ir	7 дней, $1,2 \cdot 10^{12}$	Растворяют в смеси HNO_3 и HBr в присутствии носителей. Выделяют Pt + Pd магнием, растворяют, отделяют золото этилацетатом. Осаждают Pd диметилдиоксिमом и очищают экстракцией повторным осаждением диоксидата. Платину выделяют каломелью, после растворения очищают осаждением $(NH_4)_2PtCl_6$, экстракцией комплекса со $SnCl_2$, нитрованием и в конечной стадии восстановлением до металла Hg_2Cl_2	—	[1489]
Пироксилит, габбро хромиты, кочубейты, магнетиты	Pt, Pd, Ir, Au	10 час., $1,8 \cdot 10^{12}$, „охлаждение“ 14 час.	Образец с носителем сплавляют с Na_2O_2 и осаждают благородные металлы тиомочевинной. Растворяют осадок и проводят нитрование для отделения Au и неблагородных металлов. Au очищают экстракцией и повторным осаждением $N_2H_4 \cdot HCl$. Нитриты разрушают, переводят Pt, Pd, Ir в хлориды, пропускают через катионит, затем разделяют: Pd выделяют диметилдиоксिमом, Pt — экстракцией ТБФ в гексане и осаждают ее $HCOOH$ из реэкстракта. Ir осаждают в виде гидроокиси. Измеряют γ -активность радиоизотопов	$10^{-7} - 10^{-9}$ з	[546]

Калия, платины — в виде хлороплатината аммония или восстановлением формальдегидом, палладия — в виде диметилдиоксимата.

Использование перечисленных, а также других старых методов в ходе анализа сопровождалось повторным определением одного и того же металла на различных этапах, требовало применения в анализе очень больших навесок, не исключало мешающего влияния примесей и не обеспечивало необходимую точность. Подробное рассмотрение этих методов дано в обзоре Бимиша [804, 808]. Многие из этих методов уже устарели, однако некоторые приемы и способы анализа до настоящего времени с успехом используются.

Современные схемы анализа «обогащенных» платиновыми металлами объектов, содержащих миллиграммовые и большие количества определяемых элементов, в большинстве случаев включают в начальных стадиях анализа операции получения чистых концентратов благородных металлов при помощи пробирной плавки, методов ионного обмена, применение нитрования для отделения неблагородных металлов и получения тиомочевинных концентратов. В схемах анализа используются методы экстракции, спектрофотометрии, полярографии. Наряду с химическими для анализа «обогащенных» материалов применяются спектральные методы — эмиссионный и рентгеноспектральный анализ.

Пробирно-химические и химические методы анализа «обогащенных» материалов

При массовом техническом анализе и большом разнообразии по химическому составу продуктов, подлежащих анализу в производственных циклах переработки сырья и аффинажа платиновых металлов, широко применяются пробирно-химические методы, позволяющие унифицировать схемы анализа для очень широкого круга объектов.

Изучение потерь платиновых металлов при классической пробирной плавке «богатых» продуктов показало [25], что в два свинцовых сплава (от плавки навески и переплавки тигельного шлака) полностью извлекаются все платиновые металлы. Наибольшие потери наблюдаются для иридия (при содержании 0,4—1,5% потери составляют до 1,4 %).

Было также показано, что в два серебряных королька извлекаются с достаточной полнотой платина, палладий, родий, иридий и рутений, и их можно определять с необходимой для массового анализа точностью. По этой причине и в современных схемах анализа пользуются пробирным способом концентрирования. Описаны методы получения свинцовых и серебряных сплавов при пробирной плавке «богатых» материалов (см. гл. VI).

Анализ серебряных сплавов

Методы анализа серебряных сплавов, полученных из «богатых» материалов, так же как и сплавов, полученных из «бедных» проб, основаны на избирательном растворении в серной или азотной кислотах. При избирательном растворении серебряных сплавов вначале в серной кислоте, затем в царской водке выделяют палладий диметилдиоксимом, золото — гидрохиноном или щавелевой кислотой, платину — в виде металла восстановлением муравьиной кислотой или цинковой пылью, родий и иридий — в виде гидроокисей [25; 79, стр. 151].

В схемах анализа сплавов, полученных из медных шламов, содержащих 1,5% платиновых металлов, нашли применение методы нитрования для отделения золота, осаждения платины в виде хлороплатината аммония и палладия в виде диоксимата [1943].

Для отделения серебра из азотнокислых растворов рекомендуется метод термической диссоциации [26]. Если серебро осаждают в форме AgCl , его подвергают переплавке с углем, бурой и содой для извлечения адсорбированных на нем благородных металлов. Полученный сплав, так же как и первый королек, растворяют в азотной кислоте. При растворении серебряных сплавов в разбавленной HNO_3 (1 : 2) в раствор переходит весь палладий, 90% платины и 1% родия. В нерастворимом остатке полностью остаются иридий и рутений. Таким образом достигается избирательное растворение.

В методике [26] для определения рутения и иридия используются методы потенциометрического титрования [470, 494], платину выделяют в виде хлороплатината аммония, родий — цементацией цинком.

Методы химического анализа пробирных концентратов, полученных из богатых материалов, отличаются трудоемкостью и длительностью. Избирательное растворение сплавов не позволяет достигнуть достаточно четкого разделения металлов, и возникает необходимость в определении металлов дважды или трижды на различных стадиях анализа.

Анализ платиновых концентратов

В последние годы при анализе «обогащенных» платиновыми металлами проб все чаще прибегают к методам анализа, использующим хроматографию, экстракцию и другие физико-химические методы. Для определения 250 мг платиновых металлов в концентратах был применен метод разделения этих элементов на целлюлозе [157].

После удаления силикатов обработкой пробы HF и сплавления ее с Na_2O_2 рутений и осмий отгоняют броматом натрия в HCl , затем разделяют их обычными способами и определяют весовым или спектрофотометрическим методами в зависимости от содержания металла. Из раствора в перегонной колбе отделяют вначале неблагородные металлы методом нитрования (см. гл. VI); нитриты платиновых металлов пропускают через колонку с катноннтом для отделения от остатков примесей, а затем разрушают нитриты хлорной кислотой, раствор выпаривают с LiCl и переводят в хлориды многократным повторным выпариванием с HCl . Разделяют элементы по методике [1571].

Для определения 100 мг и более родия и платины в платиновых концентратах был применен экстракционный метод [1232].

Пробу растворяют в царской водке, удаляют силикаты с HF, нерастворимый остаток сплавляют с $K_2S_2O_7$. Сплав растворяют в воде, раствор кипятят с HCl и объединяют с раствором в царской водке. После удаления HNO_3 разбавляют раствор водой и пропускают H_2S . Сульфиды прокаливают, растворяют в царской водке, нерастворимый остаток сплавляют с $Na_2S_2O_7$. Растворы объединяют. После переведения платиновых металлов в хлориды в алквотной части определяют платину гравиметрическим методом путем осаждения диметилфенилбензоиламмонийхлоридом (см. гл. IV). В другой алквотной части раствора отделяют родий от платины экстракцией нодидного комплекса платины 15 мл ТБФ в гексане [1081] (см. гл. V).

Для определения платины, палладия, родия, иридия, рутения и осмия в платиновых концентратах, очищенных от примесей и содержащих более 100 мг определяемых элементов, может быть применен гидролитический метод [1143].

Вначале отгоняют осмий азотной кислотой, рутений — броматом натрия. Платину отделяют от всех остальных элементов путем гидролитического осаждения последних в присутствии бромата (см. гл. IV). Платину выделяют из раствора в виде сульфида (см. гл. IV).

После растворения осадка гидроокисей в HCl осаждают палладий диметилдиоксимом, разрушают в растворе органические вещества смесью H_2SO_4 и HNO_3 , удаляют HNO_3 и восстанавливают родий хлористым титаном (см. гл. V) в сернокислой среде. После растворения осадка определяют родий в виде сульфида (см. гл. IV). Для конечного определения осмия, рутения и иридия используют осаждение их гидроокисей (см. гл. IV).

При гидролитическом осаждении спутников платины последняя частично захватывается осадком гидроокисей, особенно в том случае, если осаждение проводилось в сернокислом растворе, и возникает необходимость в повторных переосаждениях, вызывающих потери платиновых металлов.

Для определения платиновых металлов золота и серебра в платиновых концентратах, содержащих селен, теллур, цветные металлы и до 50% благородных металлов при значительном преобладании платины и палладия над остальными платиновыми металлами, может быть применена схема анализа, включающая полярографические методы определения родия, иридия и золота.

Навеску пробы (0,3—1 г) обрабатывают в корундиновом или никелевом тигле равным по весу количеством бифторида аммония для удаления SiO_2 , если она присутствует в исследуемом материале. Для этого смесь сначала медленно нагревают, а затем выдерживают в печи при 400—500° С до прекращения дымления. Затем навеску сплавляют с 3—4-кратным по весу количеством Na_2O_2 в течение 2 час. при 700—750° С. Сплав охлаждают, обрабатывают водой и осторожно переносят содержимое тигля в перегонную колбу для отгонки рутения (осмия).

Отгонку рутения (осмия) производят из щелочного раствора газообразным хлором [79, ч. I, стр. 98]. В растворах из приемников, содержащих HCl и насыщенную SO_2 , определяют рутений и осмий любым из описанных в главе IV методов. Раствор из перегонной колбы переносят в стакан, кипятят 10—15 мин. для удаления хлора, нейтрализуют HCl и добавляют избыток ее до полного растворения навески. Солянокислый раствор выпаривают до небольшого объема и отгоняют селен при помощи HBr [176, стр. 275], а затем разрушают бромиды, добавляя не-

большими порциями HNO_3 (1 : 1). После прекращения выделения паров брома раствор кипятят 15 мин. для полного разрушения бромидов и обрабатывают HCl для перевода платиновых металлов в хлориды. Солянокислый раствор выпаривают до влажных солей.

Влажные соли смачивают небольшим количеством HCl , растворяют в 400—500 мл горячей воды и оставляют для осаждения AgCl . Осажденное хлористое серебро отфильтровывают через фильтр с синей лентой, предварительно смоченный хлорной водой во избежание восстановления золота. После промывания разбавленным раствором NaCl (1 г/л) осадок на фильтре обрабатывают горячим раствором NH_4OH (1 : 1) и переосаждают AgCl . Конечное определение серебра производят весовым или объемным методами.

В фильтрате после переосаждения AgCl разрушают аммонийные соли смесью HNO_3 и HCl и присоединяют полученный раствор к основному раствору. Объемный раствор выпаривают до 150—200 мл и из солянокислого раствора (5—10% HCl), осаждают золото гидрохиноном [176, стр. 132]. Осадок растворяют на фильтре в смеси HCl и HNO_3 (1 : 2) и определяют золото полярографическим методом на фоне 2,5 М КОН и 0,02%-ной желатины или на фоне 1 М LiOH и 0,02%-ной желатины [1387]. Осадок золота обычно захватывает небольшое количество палладия. Последний даже при 10—20-кратном его избытке в анализируемом растворе не мешает определению золота. Захваченный золотом палладий может быть определен в том же растворе по полярографической волне, образующейся в более отрицательной области потенциалов.

В фильтрате (300—400 мл, 3—5% по HCl) после отделения золота осаждают палладий горячим водным или спиртовым раствором диметилдиоксима. Палладий переосаждают диметилдиоксимом и определяют весовым методом. Фильтраты после осаждения и переосаждения палладия объединяют, выпаривают до малого объема и обрабатывают смесью HNO_3 и HCl для полного разрушения органических веществ. Затем раствор выпаривают до влажных солей несколько раз с HCl .

Влажные соли растворяют в 200—300 мл воды, создают рН 1—1,5 разбавлением водой, и полученный раствор пропускают через колонку с катионитом КУ-2 для отделения благородных металлов и теллура от платины, родия и иридия.

Раствор, пропущенный через колонку, обрабатывают смесью HCl и HNO_3 для разрушения органических веществ, затем HCl . Полученный солянокислый раствор переносят в мерную колбу и определяют родий полярографическим методом (см. гл. IV).

После определения иридия к раствору прибавляют 5 мл H_2SO_4 , выпаривают сначала до паров SO_3 , а затем повышают температуру до температуры кипения H_2SO_4 , чтобы получить комплексные сульфаты платиновых металлов [459]. В сернокислом растворе отделяют платину от родия и иридия осаждением ее в виде сульфида сернистым аммонием (см. гл. V). Если необходимо, проводят переосаждение.

В фильтрате после отделения платины определяют родий либо полярографическим [265], либо спектрофотометрическим методом при помощи хлорида олова. При определении родия полярографическим методом после отделения платины в виде сульфида окисляют находящуюся в фильтрате сульфидную и элементную серу перекисью водорода. Далее выпариванием и кипячением сернического раствора в присутствии Na_2SO_4 переводят родий в комплексный сульфат, и после удаления избытка H_2SO_4 снимают полярограмму его раствора в ячейке с капельным ртутным электродом от + 0,1 в. Для определения родия спектрофотометрическим методом после осаждения платины окисляют избыток сульфида перекисью водорода, удаляют избыток H_2SO_4 выпариванием раствора досуха. Сухой остаток обрабатывают NaCl и HCl , переводят родий в хлориды, как обычно, и определяют его при помощи SnCl_2 (см. гл. IV).

При малом содержании рутения и осмия и большом количестве разнообразных примесей, помимо меди, никеля и железа, может быть применен и другой вариант приведенного метода анализа, применимый также к анализу материалов типа медных и никелевых шламов.

После сплавления навески с Na_2O_2 сплав растворяют в H_2SO_4 и отгоняют рутений и осмий броматом натрия. Из сернокислого раствора, оставшегося в перегонной колбе после разрушения бромата, осаждают остальные платиновые металлы тиомочевинной (см. гл. VI). Осадок прокаливают, сплавливают с Na_2O_2 , растворяют сплав в HCl , отделяют серебро и далее проводят анализ по схеме, приведенной выше, или методике полного анализа, предложенной для свинцовых сплавов (см. стр. 497).

Анализ шлиховой платины

Шлиховая платина представляет собой неоднородную смесь, в состав которой наряду с зернами самородной платины входит минерал осмистый иридий и пустая порода. Высокая твердость шлиховой платины затрудняет ее измельчение. В связи с неоднородностью шлиховой платины, состав которой непостоянен и меняется в зависимости от месторождения, для анализа обычно растворяют в царской водке большие навески средней пробы и используют аликвотные части раствора. В нерастворимом остатке остается осмистый иридий, который во всех известных для шлиховой платины методах анализируют отдельно.

Методика анализа шлиховой платины и осмистого иридия была подробно описана в работе [272]. После этого в течение двух десятилетий в литературе отсутствовали работы, посвященные анализу шлиховой платины. В настоящее время отдельные длительные и трудоемкие операции, введенные в схему анализа, устарели и появилось несколько работ, направленных на совершенствование методик анализа шлиховой платины и входящего в ее состав осмистого иридия, который, как и прежде, анализируют отдельно. Начальные стадии анализа в этих работах однотипны и заключаются в повторном растворении шлиховой платины в смеси HCl и HNO_3 с тем, чтобы наиболее полно отделить осмистый иридий [614]. Методы анализа полученного раствора и осмистого иридия рассматриваются отдельно.

Методика анализа раствора, полученного при растворении шлиховой платины в царской водке, основана на отделении платины и палладия (золота) от родия и иридия каломелью (см. гл. V). После растворения осадка в смеси HCl и HNO_3 отделяют золото и благородные металлы нитрованием (см. гл. VI), из раствора нитритов выделяют палладий и определяют весовым методом диметилдиоксидом.

Платину из фильтрата после разрушения нитритов и органических веществ восстанавливают каломелью и взвешивают в виде металла. Раствор, содержащий родий, иридий, ртуть и благородные металлы, пропускают через катионит, затем определяют иридий в аликвотной части раствора полярографическим методом (см. гл. IV). Из основного раствора отделяют родий от иридия 2-меркаптобензотиазолом (см. гл. V) и после прокаливания осадка и перевода родия в раствор определяют его колориметрическим методом в форме комплекса со SnCl_2 (см. гл. IV).

Предложена другая методика анализа раствора, полученного после растворения шлиховой платины в смеси HCl и HNO_3 [656].

Из аликвотной части раствора шлиховой платины вначале осаждают золото сернистым газом, затем отделяют родий, иридий и палладий от платины гидролитическим методом (см. гл. V). В фильтрате восстанавливают платину и определяют любым весовым методом (см. гл. IV). Осадок растворяют в HCl и осаждают палладий каломелью. Из полученного фильтрата удаляют неблагородные металлы нитрованием, затем отделяют родий от иридия восстановлением гипофосфитом натрия (см. гл. V) и определяют эти металлы весовым или спектрофотометрическим методом.

Анализ осмистого иридия

Осмистый иридий — природный сплав. После механического обогащения в нем остаются небольшие примеси кварца, ильменита, хромита и магнетита. Два основных компонента — осмий и иридий составляют 70—90% минерала. Остальные компоненты — рутений, платина, родий и небольшие количества железа, меди, никеля, свинца, олова, серебра и 0,2—0,4% серы. Изредка осмистый иридий содержит золото.

Некоторые виды осмистого иридия с большим трудом поддаются вскрытию. Пробирные методы анализа осмистого иридия, основанные на получении медно-никелево-железных или оловянных сплавов, позволяют, по данным авторов, полностью перевести этот минерал в растворимое состояние. Методы получения этих сплавов см. стр. 470, 472.

Для растворения осмистого иридия применяют также методы сплавления с Na_2O_2 (см. гл. II) и методы хлорирования под слоем хлористого натрия в трубчатой печи, соединенной с приемниками, заполненными концентрированной соляной кислотой. Через систему пропускают хлор и двуокись серы.

Аналізу осмистого иридия предшествует дезагрегация — сплавление с цинком (см. гл. II).

Анализ растворенного тем или иным способом минерала может быть выполнен различными способами. Во всех методиках после растворения минерала отделяют осмий и рутений. Из щелочного раствора, полученного после растворения сплава с Na_2O_2 , рутений и осмий отгоняют хлором (см. гл. V). После хлорирования минерала и растворения хлоридов в соляной кислоте вначале отгоняют осмий из сернокислого раствора перекисью водорода, затем рутений — броматом натрия, собирая отгоны осмия и рутения в раствор НВг, в этанольный раствор соляной кислоты или другие поглотители [1902]. При анализе медно-никелево-железных сплавов сочетают растворение сплава с отгонкой осмия и рутения хлорной кислотой [1740]. Разделяют осмий и рутений обычными способами и определяют гравиметрическими методами, осаждая их в виде гидратированных окисей или сульфидов (см. гл. IV).

Для анализа раствора, оставшегося в перегонной колбе и содержащего платину, золото, родий, иридий и неблагородные металлы, используют различные методы в зависимости от количества определяемых металлов (величины навески осмистого иридия). Определенные микрограммовых количеств платиновых металлов в осмистом иридии см. табл. 90.

Для проб с большим содержанием платиновых металлов может быть применен следующий метод анализа [176, стр. 271; 656].

Отделяют платину от родия и иридия гидролитическим методом (см. гл. V) [1143, 1243]. Платину (золото) выделяют из раствора фосфорноватистой кислотой или формамидинсульфином (см. гл. V). Если присутствует золото, осадок растворяют в HCl, содержащей бром, и отделяют золото щавелевой кислотой [176, стр. 132]. Осадок гидроокисей растворяют в HCl и отделяют родий гипофосфитом совместно с небольшим количеством соосажденной платины [176, стр. 116]. Из фильтрата выделяют иридий в виде гидроокиси. Затем осадок растворяют в HCl и отделяют неблагородные металлы нитрованием (см. гл. VI); иридий переводят в хлориды и снова осаждают в виде гидроокиси. Осадок прокаливают и восстанавливают до металла в токе водорода.

Другой вариант гидролитического метода разделения и определения платины, палладия, родия и иридия в осмистом иридии предложен в работе [79, стр. 132; 1141].

Из солянокислого раствора выделяют золото и неблагородные металлы нитрованием (см. гл. VI). Осадок гидроокисей переосаждают. Фильтрат, содержащий платиновые металлы в форме нитритов, обрабатывают 6 M HCl для разложения избытка нитритов, несколько раз выпаривают досуха с HCl. Остаток обрабатывают 1—2 мл концентрированной HCl, разбавляют раствор до 200 мл водой. Нагревают раствор до кипения и осаждают гидраты окислов палладия, родия и иридия 10%-ым раствором гидрокарбоната в присутствии 20 мл 10%-ного раствора бромата натрия (см. гл. V). Осадок гидроокисей фильтруют через стеклянный фильтрующий тигель и переосаждают.

Фильтраты от первого и второго осаждения объединяют и после разрушения бромата соляной кислотой определяют в них платину гравиметрическими методами путем осаждения ее сероводородом или тиофенолом (см. гл. IV). Гидраты окислов растворяют в HCl. Добавляют несколько капель 10%-ного раствора H_2O_2 для окисления платины, и из нагретого до 60° C раствора осаждают палладий кипящим свежеприготовленным насыщенным водным раствором диметилдиокси-ма. Осадок прокаливают, восстанавливают в токе водорода и взвешивают.

Для разделения родия и иридия после разрушения органических веществ могут быть применены различные методы. Предпочитают разделение родия и иридия порошком металлической меди, который добавляют к 1 M (по HCl) раствору смеси хлоридов металлов (см. гл. V). Осажденный металлический родий вместе с медью растворяют в смеси HCl и HNO_3 и после перевода в хлориды пропускают через колонку с катионитом для отделения меди. Определяют родий гравиметрическим методом, осаждая его тиобарбитуровой кислотой [79, стр. 25; 985]. Фильтрат, содержащий иридий и медь, также пропускают через колонку с катионитом и определяют в растворе иридий гравиметрическим методом, используя для осаждения 2-меркаптобензотиазол (см. гл. IV).

Анализ оловосодержащих минералов платиновых металлов

Для анализа большого числа минералов, содержащих олово и платиновые металлы, предложен метод определения суммы платины, палладия и золота без их разделения, не сопровождающийся при этом потерями олова.

Метод основан на разложении минералов в смеси HCl, HNO_3 и H_2SO_4 , разбавлении раствора водой (1 : 1) при комнатной температуре, затем выпаривании до паров SO_3 и повторном разбавлении водой и HCl (1 : 5). Нерастворимый остаток, содержащий SiO_2 , AgCl и следы благородных металлов, отбрасывают. Из фильтрата выделяют платину, палладий и золото ртутью. Из раствора осаждают сульфиды IV аналитической группы.

Эмиссионный спектральный анализ концентратов и других «обогащенных» материалов

Эмиссионный спектральный анализ материалов со средней и высокой концентрацией платиновых металлов выполняют как прямыми спектральными методами [575, 576], так и применяя предварительную подготовку пробы. Цель такой подготовки — создание искусственной основы для образцов и эталонов путем разведения их другим материалом, например, сплавлением с медью [403], разбавлением порошком окиси меди [79, стр. 332]. Вещества основы берут на один-два порядка больше количества главных элементов в пробе. Использование искусственной основы позволяет добиться лучшего соответствия составов эталонов и анализируемых образцов.

Методики анализа растворов эмиссионным спектральным методом [403, 748] имеют большой недостаток — наличие трудоемких операций при подготовке пробы, так как на спектральный анализ поступает не раствор, а полученный из него твердый продукт. Анализ растворов может быть выполнен атомно-абсорбционным методом, который позволяет определять платиновые металлы непосредственно в растворе (см. атомно-абсорбционное определение платиновых металлов).

В табл. 95 приведены основные работы по эмиссионному спектральному анализу концентратов и других «обогащенных» материалов. Анализ расщепляющихся материалов описан в работах [1159, 1160, 1949].

Микрорентгеноспектральный анализ минералов

Микрорентгеноспектральный метод позволяет проводить локальный анализ отдельных участков и зерен в образцах. Определения выполняют на одном шлифе, который не разрушается в ходе анализа. Анализ девяти минералов этим методом на микроанализаторе УХА-3А описан в работе [640]. Содержание платины и палладия в минералах от 8 до 68%. Микроанализатор имеет сканирующий аппарат, который позволяет наблюдать одновременно четыре изображения поверхности образца: в лучах поглощенных электронов, в лучах отраженных электронов и два изображения — в рентгеновских лучах. Изображение в лучах поглощенных электронов позволяет судить о качественном составе образца; изображение в лучах отраженных электронов дает сведения главным образом о рельефе шлифа. Изображение в рентгеновских лучах позволяет судить о распределении химического элемента по поверхности образца.

Анализируемый участок образца выбирают с помощью микроскопа с 400-кратным увеличением. Минимальный достоверно анализируемый участок 10 мк^2 . В качестве эталонов используют полированные образцы химически чистых элементов. Различия состава эталонов и образцов учитывают рядом поправок к измеренной вели-

Эмиссионный спектральный анализ концентратов и других «обогащенных» материалов

Материал	Определяемый элемент	Концентрация, %	Погрешность, %	Методика	Литература
Полупродукты аффинажа, концентрат	Pt, Pd, Rh, Ru, Ir	0,01—0,1	7—16	Навески порошков, цементаты или серебряные корольки плавят в дуговой печи на медный или медно-серебряный королек, две половинки которого используют в качестве электродов дуги переменного тока (см. методику анализа медных и медно-серебряных сплавов в разделе «бедных» материалов)	[402, 403]
	То же	0,01—0,1		Подготовку проб к анализу проводят, как описано выше [402, 403], только полученные корольки не делят на две части, а используют целиком в качестве катода. Анодом является медный стержень или чистый медный королек	[238]
Концентрат	Os	0,001—0,05	23	В первом варианте определения осмия навески проб разбавляют медной губкой, смесь испаряют из кратера графитового электрода. Второй вариант предусматривает плавку определенных навесок проб на медный королек и определение осмия по единой методике с другими металлами платиновой группы [403]	[234]
	Pt	1,5—6,0	6,4	Пробы и эталонные образцы разбавляют окисью меди и графитовым порошком в 10 или 100 раз. Эту смесь прессуют в таблетки и анализируют в дуге постоянного тока	[79, стр. 332]
	Pd	2,0—10,0	3,8		
	Rh	2,5—7,0	6,0		
	Ru	2,5—6,0	6,7		
Ir	1,5—4,0	6,8			
Катализатор на окиси алюминия	Pd	0,0005—0,5	12	Размолотые образцы смешивают с угольным порошком (1:1), растирают с эталоном и высушивают. Спектр возбуждают в дуге между угольными электродами. Внутренний стандарт — алюминий	[575, 576]
	Ru	0,0025—0,1	9		
	Pt	0,33—0,56	5		

чине содержания элемента. Вводят поправки на поглощение, на атомный номер, на флуоресценцию и на различную степень отражения и торможения электронов атомами образца и эталона. Поправка на поглощение, связанная с тем, что различные химические элементы в неодинаковой степени ослабляют рентгеновское излучение, наиболее существенна. Ее величина находится в пределах 0,9—3,0. Остальные поправки колеблются от 0,8 до 1,2. Точность количественного анализа после введения всех поправок обычно находится в пределах от 1 до 10% и зависит, в частности, от полировки образца и эталонов (выступы микрорельефа по-разному экранируют рентгеновское излучение).

Рентгеноспектральный анализ концентратов и других «обогащенных» материалов

Концентраты и «обогащенные» материалы анализируют преимущественно флуоресцентным рентгеноспектральным методом. Вес пробы, используемой для анализа материала, может составлять всего сотни, десятки и даже единицы миллиграммов.

Способы и приемы подготовки проб к анализу зависят от характера анализируемого материала (порошки, растворы). Наиболее легко поддаются подготовке растворы. Анализируют либо непосредственно приготовленный раствор, либо из него осаждают определяемый элемент с каким-либо осадителем и анализируют осадок, либо раствор выливают на фильтровальную бумагу и после высушивания ее подвергают рентгеноспектральному анализу.

Анализ растворов выполняется с наименьшими погрешностями. Приготовление к рентгеноспектральному анализу порошков много сложнее, чем растворов. Приемы приготовления заключаются в получении однородного и представительного по химическому составу образца с минимальной микроабсорбционной неоднородностью. Пробы из порошков обычно готовят в виде брикетов прессовкой под давлением.

В табл. 96 приведены известные методы флуоресцентного рентгеноспектрального анализа концентратов и «обогащенных» платиновыми металлами материалов. Анализ сплавов и расщепляющихся материалов рентгеноспектральным методом описан в работах [1055, 1105, 1297, 1502, 1628].

АНАЛИЗ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ

Высокие требования к чистоте металлов, предъявляемые в настоящее время новой техникой, вызывают необходимость в использовании для определения примесей в чистых металлах весьма чувствительных физических методов анализа. Химические методы анализа применяются редко, главным образом для анализа аффинированных металлов, не отличающихся особой степенью чистоты. Наиболее широкое распространение получили спектральные и радиоактивные методы анализа чистых металлов.

Определение платиновых металлов в концентратах и других «обогащенных» материалах флуоресцентным рентгеноспектральным методом

Материал	Определяемый элемент	Концентрация	Аналитическая линия	Погрешность, %	Методика	Литература
Концентрат	Pd	0,01—60%	$K\alpha_{1,2}$	1,6	Пробу измельчают (крупность 50 мк), засыпают в алюминиевую лодочку, вручную пресуют и выравнивают. Лодочку вводят в спектрометр КРСФ-2	[138]
	Rh	0,01—20%	$K\alpha_{1,2}$	—		
	Ru	0,01—5%	$K\alpha_{1,2}$	—		
	Pd	0,38—7,61%	—	—	Для уменьшения влияния основы применяют метод разбавления образцов и эталонов кварцем и крахмалом. Полученную смесь брикетируют с целлюлозой и анализируют	[79, стр. 335]
	Rh	3,53—5,15%	—	—		
	Ru	2,68—6,04%	—	—		
	Pt	0,72—4,64%	$1,311 \text{ \AA}$	4,1		
	Pd	0,45—7,61%	$0,587 \text{ \AA}$	1,8		
	Rh	0,62—5,65%	$0,6145 \text{ \AA}$	0,8		
Ru	0,42—5,85%	$0,6445 \text{ \AA}$	1,0	Порошки проб и эталоны разбавляют окисью меди и брикетируют для анализа. Источник возбуждения флуоресценции — рентгеновская трубка с вольфрамовой мишенью		
Ir	0,24—2,90%	$1,350 \text{ \AA}$	3,9			
Pt	0,5%	$L\alpha_1$	1—3			
Пробириый сплав	Pt	0,5%	$L\alpha_1$	1—3	Серебряный сплав растворяют в разбавленной HNO_3 , добавляют Ta в качестве элемента сравнения, выпаривают раствор, прокалывают осадок и добавляют к нему основу	[371]
Катализатор	Pt	0,6%	$L\alpha_1$ $L\beta_1$	0,35	Рентгеновские трубки с вольфрамовой и молибденовой мишенями используют для возбуждения рентгеновской флуоресценции порошков проб и эталонов. Концентрацию платины определяют по эталонам, приготовленным аналогично катализатору, но с известным содержанием платины. При работе с молибденовой трубкой применяют метод внешнего стандарта (1% платины, 99% алюминия)	[1384]

Таблица 96 (окончание)

Материал	Определяемый элемент	Концентрация	Аналитическая линия	Погрешность, %	Методика	Литература
Раствор	Pt	—	$L \alpha_1$	—	Образцы анализируют на хроматографической бумаге, на которую наносят 1 мл раствора Ru и Os для отделения от Cu, Fe и Ni предварительно коллектируют на ионообменной бумаге, которую затем помещают между фильтрами, высушивают и передают на анализ	[1194]
	Pd	—	$K \alpha_1$	—		
	Rh	0,01—0,1 мг/мл	$K \alpha_1$	—		
	Ir	—	$K \alpha_1$	—		
	Ru	10—100 мг/мл	$K \alpha_1$	—		
	Os	17—85 мг/мл	$L \alpha_1$	—		
Раствор	Os	2,6—90 мг/мл	$L \beta_1$	5	Комплекс осмия осаждают на фильтре, пропитанном спиртовым раствором тетрафениларсонийхлорида, тетрафенилфосфонийбромида или бензилтрифенилфосфонийбромида и высушивают. Таблетки фильтра разрезают и анализируют. Определяют осмий в присутствии Ru, Ir, Rh, Pd, Na, K	[1516]
Штейн	Pt	250—300 ч. на млн.	$L \alpha_1$	0,6—1,0	Определение проводят в солянокислых растворах, содержащих, кроме определяемых элементов, Ni, Fe, Cu, Au. Источник возбуждения — трубка с молибденовой мишенью. Zn используется как внутренний стандарт при определении Pt; Pt — при определении Ir. Изучено влияние матрицы и находящихся в растворе элементов на определение платины	[1797]
	Ir	200—600 ч. на млн.	$L \alpha_1$	1,3—3,0		
	Pd	2300—2700 ч. на млн.	$K \alpha_1$	—	Условия анализа, как в [1797]. Pd используется в качестве внутреннего стандарта при определении Rh и Ru	[1935]
	Rh	300—500 ч. на млн.	$K \alpha_1$	—		
	Ru]	400—700 ч. на млн.	$K \alpha_1$	—		

Определение примесей спектральными методами

Существующие методы эмиссионного спектрального анализа благородных металлов высокой чистоты позволяют определять одновременно большое число элементов-примесей с чувствительностью 10^{-3} — 10^{-5} %.

Применяют различные способы введения проб в источник и испарения проб платиновых металлов в электрической дуге и искре: анализируемую пробу в виде солей платиновых металлов наносят на угольные электроды [37—39], смачивают угольные или серебряные электроды растворами платиновых металлов [627]; вводят пробу в разряд в виде таблеток, спрессованных из смеси графитового и металлического порошков [1213, 1382а, 1385]; сплавляют пробу с серебром и анализируют полученный королек [233, 282]; используют явление фракционного испарения [237]. Ряд методик собран в книге [79], где подробно описано определение примесей в пяти платиновых металлах, кроме осмия.

Анализ платины высокой чистоты

К наиболее чувствительным методикам анализа платины высокой чистоты следует отнести методику, использующую фракционное испарение примесей [237], и методику Линкольна и Колера [1385]. Они же являются и наиболее полными. Для рядового анализа может быть использован метод порошка [79], метод восстановления из раствора [1213], плавка на серебряный королек [233, 282]. В других работах определяют 24 элемента [1337], десять элементов [342, 1532, 1566, 1640]. Описан анализ отдельных элементов-примесей: палладия [38, 1867], иридия и родия [37], железа [39], бериллия [1212].

Метод фракционного испарения примесей [237]. Методика состоит в том, что спектр фотографируется только в те интервалы времени, когда происходит интенсивное поступление примесей в разряд, вследствие чего удастся значительно увеличить отношение интенсивности линии к интенсивности фона и тем самым повысить чувствительность спектрального анализа.

Навески эталонов и проб весом 200—250 мг испаряют из кратера (высота 2,0 мм, диаметр 4 мм) графитового электрода (анода) в дуге постоянного тока при силе тока 8—12 а. Противозлектродом служит графитовый стержень (диаметром 6 мм), заточенный на усеченный конус. Спектры для определения легколетучих элементов фотографируют в течение 30—45 сек. в начале горения дуги, затем при закрытой щели спектрографа в течение 3—5 мин. производят отгонку основы. Только после почти полного испарения основы фотографируют на новое место фотопластины (фотопленки) спектры для определения труднолетучих примесей:

Спектры эталонов и проб получают на спектрографе ДФС-8 (дифракционная решетка 600 или 1200 шт/мм) при ширине щели 0,010—0,015 мм с трехлинейной системой освещения. Излучение регистрируют с помощью пластинок «спектральные, тип СП-ЭС» чувствительностью 1,8—3,0 ед. ГОСТ и мелкозернистой, позитивной кинопленки МЗ-35 чувствительностью 0,7—1,0 ед. ГОСТ.

**Длины волн аналитических линий ($\lambda, \text{Å}$) и нижняя граница
количественного определения примесей ($C_{\min}, \%$) в платине,
палладии и родии методом фракционного испарения**

Определяемая смесь	Анализируемый металл					
	платина		палладий		родий	
	λ	C_{\min}	λ	C_{\min}	λ	C_{\min}
Платина	—	—	2705,9	$5 \cdot 10^{-4}$	2997,9	$5 \cdot 10^{-4}$
Палладий	3404,6	$(3 \cdot 10^{-5})$	—	—	3258,8	$1 \cdot 10^{-4}$
Родий	3396,8	$5 \cdot 10^{-4}$	3323,1	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
Иридий	2694,2	$5 \cdot 10^{-4}$	2664,8	$5 \cdot 10^{-4}$	3133,3	$1 \cdot 10^{-3}$
Рутений	3436,7	$1 \cdot 10^{-4}$	2678,7	$1 \cdot 10^{-3}$	2874,9	$5 \cdot 10^{-4}$
			3361,3			
Золото	2675,9	$5 \cdot 10^{-5}$	2675,9	$1 \cdot 10^{-4}$	3122,8	$1 \cdot 10^{-4}$
	3122,8					
Серебро	3280,7	$(2 \cdot 10^{-5})$	3280,7	$5 \cdot 10^{-5}$	3382,9	$5 \cdot 10^{-5}$
Железо	3020,6	$(6 \cdot 10^{-5})$	3020,6	$1 \cdot 10^{-4}$	2966,9	$(2 \cdot 10^{-4})$
Медь	3273,9	$(8 \cdot 10^{-6})$	3247,5	$5 \cdot 10^{-5}$	3273,9	$5 \cdot 10^{-5}$
Никель	3037,9	$5 \cdot 10^{-5}$	3414,7	$1 \cdot 10^{-4}$	3037,9	$1 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	3092,7	$(1 \cdot 10^{-4})$	3092,7	$1 \cdot 10^{-4}$	3082,1	$(4 \cdot 10^{-4})$
Кремний	2881,6	$(4 \cdot 10^{-5})$	2881,6	$(3 \cdot 10^{-4})$	2881,6	$(1 \cdot 10^{-4})$
Магний	2802,7	$(3 \cdot 10^{-5})$	2852,1	$(2 \cdot 10^{-4})$	—	—
Олово	2840,0	$1 \cdot 10^{-4}$	2840,0	$1 \cdot 10^{-4}$	—	—
Свинец	2802,0	$1 \cdot 10^{-4}$	2833,1	$5 \cdot 10^{-4}$	2833,1	$5 \cdot 10^{-4}$
					4057,8	
Сурьма	2598,0	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
Цинк	3345,0	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
Титан	—	—	—	—	3078,6	$1 \cdot 10^{-4}$
еллур	2385,7	$1 \cdot 10^{-3}$	2385,7	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—
Барий	—	—	—	—	4554,1	$5 \cdot 10^{-5}$

Примечание: В скобках указана минимальная концентрация для тех примесей, чувствительность определения которых лимитируется не методикой анализа, а чистотой основы, на которой изготовляли эталоны, или загрязнением электродов и воздуха.

В табл. 97 приведены длины волн аналитических линий примесей и указана нижняя граница количественного определения элементов-примесей. При фотометрировании спектров измеряют интенсивность аналитических линий относительно фона.

В [381] выбраны условия анализа еще для восьми элементов: Ti, Mo, Bi, Co, Mn, Cr, Os, Te с чувствительностью $5 \cdot 10^{-4} \%$. При использовании фтористого натрия в качестве носителя повышается чувствительность определения Pb, Ag, Sb, Bi, Sn, Ti, Mo, Co (в 2—10 раз) и составляет $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6} \%$.

Методика [1385] включает определение 27 элементов в следующих интервалах концентраций:

Элемент	Интервал концентраций, $\mu \cdot 10^{-4} \%$	Элемент	Интервал концентраций, $\mu \cdot 10^{-4} \%$	Элемент	Интервал концентраций, $\mu \cdot 10^{-4} \%$
Al	1—160	Si	5—160	Pd	1—400
B	4—100	Mg	0,1—160	Rh	0,6—80
Bi	5—40	Mn	0,5—40	Ru	5—800
Fe	2—160	Cu	0,1—20	Pb	5—400
Au	0,5—160	Mo	10—160	Ag	0,1—400
Ir	10—800	As	20—400	Sb	20—800
Cd	10—160	Ni	1—80	Te	40—800
Ca	0,1—80	Sn	2—100	Cr	0,5—80
Co	0,5—800	Os	8—800	Zn	10—800

Анализируемые пробы платиновой губки растирают в порошок, смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки. Эталоны готовят добавлением растворов с известным содержанием примесей к хлороплатинату аммония высокой чистоты. Последний восстанавливают до платиновой губки. Губку растирают и вместе с угольным порошком прессуют в таблетки. Спектры возбуждают в дуге постоянного тока в атмосфере смеси аргона с кислородом. Коэффициент вариации для всех определяемых элементов не превышает 10,1%.

Метод порошка [79, стр. 304]. Просеянные через нейлоновое сито порошки эталонов и проб смешивают с брикетирующим графитовым порошком и напрессовывают на графитовые стержни в виде таблеток. Эталоны готовят смешением выбранной основы (чистая платина или один из производственных образцов с наименьшей концентрацией примесей) с порошком определяемых элементов.

Этим методом измеряют содержание 11 элементов, в следующих интервалах концентраций (в %): Pd 0,005—0,025; Rh 0,003—0,040; Au, Ir, Ni 0,002—0,015; Ca, Fe 0,002—0,015; Mg 0,0015—0,010; Cu 0,0005—0,012; Si 0,0005—0,005; Ag 0,0002—0,005. Коэффициент вариации составляет 6—18%.

Метод с предварительным растворением и восстановлением до металла [1213]. Пробу растворяют в царской водке при нагревании под давлением. От раствора отбирают аликвотные части для приготовления губки и черни, из которых прессуют таблетки с графитовым порошком для спектрального анализа. Для приготовления эталонов аликвотные части растворов, содержащих известные концентрации примесей, добавляют к раствору платины, который затем упаривают и восстанавливают до платиновой губки и черни, из того и другого прессуют таблетки с графитовым порошком. По платиновой черни ведут определение железа и кремния.

С помощью этой методики определяют 10 элементов в интервале концентраций (в %): Pd 0,08—0,35; Rh 0,04—0,14; Au 0,02—0,12; 0,02—0,10; SiO₂ 0,02—0,05; Ir 0,02—0,04; Pb, Ni 0,005—0,015; Cu, Ag 0,002—0,012. Коэффициент вариации составляет 1—12%. См. также [79, стр. 310].

Метод сплавления с серебром [233, 282]. Платину сплавливают в дуговой печи с серебром (1,5 г платины, 0,5 г серебра). Корольки расплющивают и делят на две половины, которые используют в качестве электродов в спектральном анализе. Интервалы определяемых концентраций (в %): Rh, Ir, Ru, Pd 0,02—0,20; Au, Cu, Fe, Ni 0,005—0,050. Точность определения примесей в аффинированной платине 6—12%.

Анализ палладия высокой чистоты

Примеси в палладии определяются методом, основанным на фракционном испарении [237], методом порошка [1213, 1382a], восстановления из раствора [79, стр. 317], серебряного королька

[233, 282]. Определение 22 элементов-примесей описано в [1337]. В палладии определяют отдельные элементы: Ir, Pt, Rh [627], Fe [39], Pt [38].

Метод фракционного испарения примесей [237] (см. анализ платины высокой чистоты). Длины волн аналитических линий и нижняя граница количественного определения примесей приведены в табл. 97.

Метод порошка [1213, 1382a]. С помощью этого метода определяются 14 элементов-примесей в следующих интервалах концентраций в (%): Pt 0,002—0,150; Pb, Si 0,003—0,010; Co, Rh 0,002—0,010; Cr, Cu, Fe, Au, Mn, Ni 0,001—0,010; Ag 0,0005—0,010; Ca, Mg 0,0005—0,005.

При определении примесей в чистом палладии методом порошка используют такие же приемы, как при анализе платины методом порошка. Коэффициент вариации составляет 3—14% [79, стр. 316].

Метод с предварительным растворением и восстановлением до металла [79, стр. 317]. Образцы палладия растворяют в царской водке, затем выпаривают и восстанавливают осадок до палладиевой губки или черни. Для получения эталонных образцов аликвотные части растворов элементов-примесей добавляют к раствору палладия, который также выпаривают и восстанавливают до палладиевой губки и черни. Полученную губку или чернь измельчают, смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки для спектрального анализа.

С помощью методики восстановления из раствора можно определить 13 элементов в следующих интервалах концентраций (в %): Pt 0,065—0,70; Au 0,005—0,125; SiO₂ 0,04—0,10; Cu 0,003—0,04; Fe 0,01—0,03; Rh 0,005—0,025; Pb 0,003—0,02; Ru 0,005—0,02; Ir 0,005—0,015; Bi 0,003—0,01; Co, Ni, Ag 0,005—0,01.

Метод сплавления с серебром [233, 282]. Палладий сплавляют с серебром (1,5 г палладия; 0,5 г серебра) в дуговой печи до получения металлургических королек. Корольки используют в качестве электродов дуги переменного тока. Интервалы определяемых концентраций примесей (в %): Pt, Rh, Ir, Ru 0,02—0,2; Au, Cu, Fe, Ni 0,005—0,05. Точность количественного определения всех примесей в аффинированном палладии 6—12%.

Анализ родия высокой чистоты

Метод фракционного испарения примесей [237] (см. анализ платины высокой чистоты). Длины волн аналитических линий и нижняя граница количественного определения примесей в родии высокой чистоты приведены в табл. 97.

Метод с предварительным растворением и восстановлением до металла [1383]. Двенадцать элементов можно определить с помощью этой методики. Интервалы определяемых концентраций следующие (в %): Ir 0,05—1,50; Fe, Ni, Pd 0,02—0,10; Ru 0,01—0,05; Cu 0,005—0,03; Pb, Si, Ag 0,005—0,02; Pt 0,002—0,015; Co, Au 0,005—0,01. Коэффициент вариации при средней концентрации равен 3—13%.

Образцы квартуют, чтобы получить представительную пробу, и растворяют под давлением [1907]. Отбирают аликвотные части раствора для приготовления губки и черни. Смешивают с графитовым порошком и прессуют таблетки весом 40 мг из смеси губки или черни с графитом.

Эталонные образцы получают добавлением приготовленных заранее растворов элементов-примесей к аликвотным частям раствора родия и восстановлением до губки или черни. Ir, Pd, Cu, Fe, Ni, Si определяют в губке, а Co, Ag, Au, Pb, Ru и Pt — в черни. В эталоны добавляют графитовый порошок, смесь перетирают в ступке и прессуют в виде таблеток [1877]. Таблетки эталонов напрессовывают на концы стержней, как и пробы.

В качестве противоэлектрода используют стержень из графита высокой чистоты диаметром 6 мм. Для возбуждения спектра применяют как дугу постоянного тока, так и высоковольтную искру. Проба служит катодом в случае высоковольтной искры и анодом в дуге постоянного тока. Время экспозиции 29 сек. при ширине щели 0,050 мм. Экспозиция контролируется по линиям родия 3381,44 Å (искра) и 2892,22 Å (дуга). Для всех проб делают по три экспозиции в дуге и в искре, а также по две экспозиции для двух или более эталонов [79, стр. 321].

Метод порошка. В [79] указывается, что метод порошка, применяемый для анализа платины и палладия высокой чистоты, может быть рекомендован и для анализа родия высокой чистоты. Методика не приводится.

Анализ рутения высокой чистоты

Рутений анализируют [233, 420], запрессовывая его в смеси с графитовым порошком (соотношение 1 : 2 по весу) в графитовый электрод, методом фракционного испарения [237], методом восстановления из раствора [79, стр. 326]. Для повышения чувствительности определения примесей в рутении целесообразно предварительное их концентрирование путем удаления основы (рутения) окислением ее до четырехоксида и отгонки последней.

В [235] применяется иодная кислота, которая способна непосредственно окислять металлический рутений до четырехоксида без предварительного переведения его в раствор. В [79, стр. 326] предлагается отгонка рутения из серной или хлорной кислоты.

Метод фракционного испарения примесей. Анализ рутения выполняют при тех же условиях, что и анализ платины (см. анализ платины высокой чистоты). Отличие состоит только в том, что спектры эталонов и проб при анализе рутения фотографируют один раз в начальный период горения дуги. Обогащения проб испарением основы при анализе рутения не применяют, так как скорость испарения всех примесей, за исключением иридия, выше, чем скорость испарения основы.

Фракционность испарения платины и степень концентрирования иридия при выбранных условиях анализа незначительны, поэтому чувствительность определения платины и иридия в рутении при испарении навесок проб с анода графитовых электродов в дуге постоянного тока остается низкой. Для увеличения чувствительности определения платины, иридия, а также и других примесей проводят предварительное концентрирование. В табл. 98 приведены длины волн аналитических линий и нижняя граница количественного определения примесей в рутении высокой чистоты этим методом.

Метод с предварительным растворением и восстановлением до металла [79, стр. 326]. Этот метод позволяет определить 8 элемен-

Длины волн аналитических линий (λ , Å) и нижняя граница количественного определения примесей (C_{\min} , %) в рутении, иридии и осмии методом фракционного испарения

Определяемая примесь	Анализируемый металл					
	иридий		рутений		осмий	
	λ	C_{\min}	λ	C_{\min}	λ	C_{\min}
Платина	2702,4 2997,9	$1 \cdot 10^{-3}$	2830,3	$(2 \cdot 10^{-3})$	2659,5	$1 \cdot 10^{-4}$
Палладий	3404,6	$1 \cdot 10^{-4}$	3421,2	$(7 \cdot 10^{-4})$	3421,2	$1 \cdot 10^{-5}$
Родий	3396,8	$(3 \cdot 10^{-4})$	3323,1	$(4 \cdot 10^{-3})$	3396,8	$1 \cdot 10^{-5}$
Иридий	—	—	3220,8	$5 \cdot 10^{-3}$	2664,8	$1 \cdot 10^{-4}$
Рутений	2874,9 3428,3	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	2874,9 3428,3	$1 \cdot 10^{-4}$
Осмий	2909,0	$1 \cdot 10^{-3}$	—	—	—	—
Золото	2675,9	$1 \cdot 10^{-4}$	3122,8	$5 \cdot 10^{-4}$	2675,9	$1 \cdot 10^{-5}$
Серебро	3382,9	$1 \cdot 10^{-4}$	3382,9	$1 \cdot 10^{-4}$	3280,7	$1 \cdot 10^{-5}$
Железо	2994,4	$(5 \cdot 10^{-4})$	2906,9	$(4 \cdot 10^{-3})$	2599,6	$1 \cdot 10^{-4}$
Медь	3247,5	$(1 \cdot 10^{-4})$	3247,5	$(2 \cdot 10^{-4})$	3247,5 3273,9	$1 \cdot 10^{-5}$
Никель	3414,7	$5 \cdot 10^{-4}$	3050,8	$5 \cdot 10^{-4}$	3414,7	$1 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	3082,1	$(1 \cdot 10^{-4})$	3082,1	$(2 \cdot 10^{-4})$	3092,7	$1 \cdot 10^{-5}$
Кремний	2516,1 2881,6	$(8 \cdot 10^{-4})$	2881,6	$(3 \cdot 10^{-3})$	2881,6	$(2 \cdot 10^{-5})$
Магний	2802,7	$(6 \cdot 10^{-4})$	2852,1	$(5 \cdot 10^{-4})$	2852,1	$(5 \cdot 10^{-5})$
Олово	3175,0	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	—	—
Свинец	—	—	2833,1	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—
Барий	4554,1	$1 \cdot 10^{-4}$	6141,7	$(5 \cdot 10^{-4})$	4934,1	$1 \cdot 10^{-5}$
Натрий	—	—	—	—	5889,9	$1 \cdot 10^{-5}$

Примечание. В скобках указана минимальная концентрация для тех примесей, чувствительность определения которых лимитируется не методикой анализа, а чистотой основы, на которой изготовлены эталоны, или загрязнением графитовых электродов и воздуха.

тов в интервалах концентраций, приведенных ниже (в %): Pt 0,02—0,025; Ir 0,05—0,20; SiO₂ 0,03 — 0,15; Rh 0,02—0,15; Ni, Fe 0,02—0,10; Pd 0,005 — 0,05; Cu 0,005—0,03. Коэффициент вариации составляет 5—12%.

Предназначенную для анализа пробу растворяют под давлением. Затем соли рутения восстанавливают в кварцевой трубке при 680° С, пропуская через трубку ток водорода. Для определения кремния берут необработанную измельченную губку. Рутениевую губку смешивают с графитовым порошком в отношении 2:1, перетирают в ступке и прессуют таблетки для спектрального анализа. Эталоны получают введением аликвотных растворов элементов-примесей в рутениевый раствор и восстановлением до губки.

Эталоны для определения кремния готовят смешиванием стандартного порошка двуокиси кремния и графита с рутениевой губкой. Остаточную концентрацию кремния в эталоне находят по методу добавок.

Анализ иридия высокой чистоты

Примеси в иридии определяют в работах [233, 420]. Порошок иридия смешивали с графитом и смесь запрессовывали в графитовый электрод.

Применяли метод порошка [341, 557], метод фракционного испарения [237] и метод восстановления из раствора [79, стр. 324].

Метод фракционного испарения [237]. Анализ иридия этим методом выполняется так же, как и анализ рутения (см. анализ рутения высокой чистоты). Аналитические линии примесей приведены в табл. 98. В этой же таблице указана нижняя граница количественного определения примесей.

Метод с предварительным растворением и восстановлением до металла [79, стр. 324]. С помощью этой методики определяют 14 элементов в следующих интервалах концентраций (в %): Fe 0,015—0,03; SiO₂ 0,010—0,025; Rh 0,005—0,020; Cu, Au, Pb, Ag 0,005—0,015; Bi, Co, Ni, Pd, Pt, Ru, Zn 0,005—0,010. Коэффициент вариации равен 2—11%.

Пробы иридия растворяют под давлением. Иридиевую губку получают из раствора обычным для платиновых металлов способом, но температура полного восстановления должна составлять 1000° С. Полученную губку растирают, смешивают с графитовым порошком и прессуют в таблетки для спектрального анализа.

Эталоны готовят добавлением отмеренных количеств растворов элементов-примесей к иридиевой губке. После сушки под инфракрасной лампой при 100° С эталоны тщательно растирают и переносят в тигель для первичного восстановления при низкой температуре, а затем постепенно доводят температуру до 600° С в атмосфере водорода.

Методика получения эталонных образцов, применяемая для анализа других платиновых металлов, основанная на растворении, упаривании до сухого остатка и восстановлении до губки, неудовлетворительна в данном случае, так как хлориды таких элементов, как висмут, свинец и цинк, при 1000° С улетучиваются и частично теряются.

Анализ осмия высокой чистоты

В осмии высокой чистоты примеси определяют химико-спектральным методом [557], который основан на отгонке осмия в виде четырехоксида и последующем спектральном анализе концентрата, а также прямым спектральным методом [236].

Химико-спектральный метод. Подготовка проб к анализу. При подготовке проб осмий отгоняют по схеме [272]. Навеску металла весом 3 г, отобранную из различных мест аналитической пробы, помещают в платиновую лодочку, которую при помощи специальной платиновой вставки вдвигают в трубчатую электрическую печь. Один конец фарфоровой трубки электрической печи остается открытым для тока воздуха, другой герметически соединяется с колбой Бунзена, к которой присоединен вакуум-насос.

В колбу Бунзена вливают 500 мл 30%-ного раствора NaOH. Печь нагревается до 700—800° С при непрерывном токе воздуха, эта температура поддерживается 1,5—2 часа. Раствор осмиата натрия из колбы Бунзена сливают, вместо него наливают свежий раствор NaOH и продолжают нагревание. Если в течение 30 мин. щелочной раствор не окрашивается, окисление и отгон осмия считают законченным.

Концентрат, содержащийся в лодочке, восстанавливают в токе водорода и по охлаждению взвешивают. Осадок, оставшийся после отгонки осмия, поступает на спектральный анализ.

Приготовление эталонов. В качестве исходных материалов для приготовления эталонов берут графитовый порошок, не содержащий определяемых элементов, и мелкодисперсные порошки чистых металлов или их окислов. Путем разбавления готовят эталонные порошки с содержанием Pt, Ir, Ru, Fe и Ni от $5 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-1}\%$, Pd, Rh, Ag, Au, Cu, Si, Ba, Na, Al — от $5 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-2}\%$ и Mg — от $1 \cdot 10^{-4}$ до $4 \cdot 10^{-3}\%$. Каждый эталон тщательно перемешивают и хранят в эксикаторе.

Ход спектрального анализа. В каждую платиновую лодочку с осадком помещают по 20—50 мг чистого графитового порошка. Осадок вместе с графитовым порошком извлекают из лодочки и тщательно перетирают в агатовой ступке. Полученную смесь взвешивают и делят на две равные части. Одну часть добавлением графитового порошка доводят до веса 150 мг, а вторую таким же добавлением — до 50 мг. При исходной навеске 3,0 г это соответствует концентрации примесей, различающимся в 10 и 30 раз. В зависимости от веса осадка, оставшегося после отгонки осмия, количество графитового порошка можно менять в ту или иную сторону.

Навеску пробы перемешивают с графитовым порошком в агатовой ступке, а затем наполняют смесью электроды (диаметр кратера 3—4 мм и глубина 2—2,5 мм). Для каждого эталона и каждой навески анализируемой пробы наполняют по четыре электрода. В качестве источника возбуждения света используют дугу переменного тока (генератор ДГ-2). Спектры фотографируют при силе тока 6,5—7,0 а в течение 90 сек. Ультрафиолетовый участок спектра регистрируют на фотопластинке СП-1 чувствительностью 1,0—2,8 ед. ГОСТ или на позитивной киноплёнке чувствительностью 0,7—1,4 ед. ГОСТ. Видимый участок спектра регистрируют на негативной фотоплёнке чувствительностью 15—45 ед. ГОСТ. Ультрафиолетовый участок спектра снимают на кварцевом спектрографе ИСП-28 (ИСП-30), а видимый — на ИСП-51 с камерой 270 мм.

В табл. 98 приведены аналитические линии при определении примесей в осмии и нижняя граница количественного определения примесей, полученная на спектрографе ДФС-8 при разбавлении концентрата примесей графитовым порошком до массы 50 мг и величине исходной навески осмия 3,0 г.

Прямой спектральный метод [236]. Он менее чувствителен, чем химико-спектральный.

Подготовка проб. От каждой поступившей на анализ пробы осмия на аналитических весах берут три навески по 51 мг. Каждую навеску тщательно растирают с 100 мг спектрально чистого графитового порошка, периодически добавляя 2—3 капли спирта. Полученную смесь переносят в кратер тонкостенных графитовых электродов с глубиной кратера 2 мм и диаметром 3 мм. Для каждого эталона и каждой навески пробы набивают по четыре электрода (четыре параллельных).

Приготовление эталонов. Эталоны для анализа аффинированного осмия вначале готовят на основе спектрально чистого осмия, а затем в качестве основы используют пробы с минимальным содержанием примесей. Эталоны готовят путем механического перемешивания мелкодисперсных порошков осмия и примесей. Смесью тщательно растирают в агатовой ступке с добавлением нескольких капель спирта. Вначале готовят лигатурную смесь, содержащую: Pt, Rh, Ir, Ru, Fe и Si в количестве 1%, а Pd, Au, Ag и Cu — 0,2%. Полученный порошок затем разбавляют осмием (осмием) в 10; 20; 30; 50 и 100 раз для получения эталонов. Каждый эталон затем смешивают с чистым графитовым порошком в отношении 1:2 и снова тщательно растирают, добавляя две капли спирта. Полученные эталонные порошки помещают в бюксы и хранят в эксикаторе.

Ход анализа. Спектры эталонов и проб фотографируют на спектрографе ДФС-8. Щель спектрографа устанавливают шириной 0,01 мм и освещают трехлинзовой системой конденсоров. Источником возбуждения спектров служит дуга переменного тока (ДГ-2) при силе тока 6 а. Испарение порошков эталонов и проб

производят в штативе ШТ-9, который подключают к вытяжной вентиляции. Каждый спектр фотографируют в течение 2 мин. Расстояние между электродами 2—2,5 мм.

После фотографирования спектра штатив ШТ-9 открывают не сразу, а спустя 1,5—2 мин. Спектры фотографируют на позитивную киноплёнку типа МЗ-35 чувствительностью 1—5 ед. по ГОСТ или фотопластинки типа СП-ЭС чувствительностью 2,8 ед. по ГОСТ. Аналитические линии примесей приведены ниже:

Элемент	Длина волны, Å		Элемент	Длина волны, Å	
	определяемого элемента	элемента сравнения (осмий)		определяемого элемента	элемента сравнения (осмий)
Ru	3436,73	3439,48	Ir	3220,78	3219,13
Pd	3404,58	3401,17	Au	3122,78	3124,93
Rh	3396,85	3401,17	Pt	3064,71	3066,41
Ag	3280,68	3279,44	Fe	2966,90	2968,44
Cu	3273,96	3279,44	Si	2881,57	2968,44

Определение примесей радиоактивационными методами

В настоящее время разработаны γ -спектрометрические и радиохимические варианты методов определения примесей во всех металлах группы платины. В большинстве случаев используют радиохимический вариант нейтронно-активационного метода анализа, особенно при определении нескольких металлов в одной облученной пробе. В табл. 99 приведены радиоактивационные методы определения примесей в чистых платиновых металлах.

Наряду с определением примесей в самих платиновых металлах [1838] определяют последние в других благородных и неблагородных металлах.

Высокой чувствительностью отличается метод определения платины, палладия, иридия и золота в аффинированном серебре и катодном никеле ($6,8 \cdot 10^{-11}$ г Au, $1,1 \cdot 10^{-8}$ г Pt, $5 \cdot 10^{-10}$ г Pd, $3,9 \cdot 10^{-11}$ г Ir) [276]. Предложены методы определения платины в алюминии [809] и галлии [1361, 1362], золота и палладия в алюминии [809], палладия, рутения и платины в бериллии [270], платины и золота в галлии высокой чистоты [1362]. Перечисленные методы используют главным образом радиохимические варианты анализа с применением классических и современных методов радиохимической очистки изотопов определяемых элементов.

Радиоактивационный метод использован для определения примесей платиновых металлов в некоторых полупроводниковых материалах, например арсениде галлия [31]. Разработан инструментальный вариант определения микропримесей золота, иридия и других элементов в кремнии полупроводниковой чистоты без химического разрушения образца [1827]. Рассмотрены некоторые специальные случаи применения нейтронно-активационного анализа для определения следов отдельных элементов группы платины, например рутения в иодиде лития [1371], иридия в стехиометрической шпинели [953] и др.

Определение примесей в чистых металлах радиоактивным методом

Чистый металл	Определяемая примесь	Способ определения	Радиоизотоп	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность метода, г	Литература
Pt (Rh, Pd)	Ir	γ -Спектрометрический	^{192}Ir	2 часа, $3 \cdot 10^{11}$	Определяют по суммарному фотолику 300 кэв	$(1,18 \pm 0,34) \cdot 10^{-8}$	[809]
Pt, Pd	Ir	Радиохимический	^{192}Ir		Растворяют в смеси HCl+HNO ₃ , удаляют ^{199}Au экстракцией этилацетатом, осаждают IrO ₂ ·H ₂ O, пересаждают	$4,5 \cdot 10^{-6}$	[1291]
Pt	Ir, Os	То же	^{192}Ir , ^{194}Ir , ^{193}Os , ^{191}Os	7 дней, $9 \cdot 10^{11}$	Растворяют пробу в присутствии носителей, отгоняют OsO ₄ , в отгоние осаждают OsO ₂ ·H ₂ O. Растворяют остаток в перегонной колбе в HCl и экстрагируют Ir пиридином из щелочного раствора. Из экстракта выделяют IrO ₂ ·H ₂ O	Ir(0,09—11,1)· 10^{-6} ; Os(0,08— —1,0)· 10^{-6}	[1490]
Pt	Ru	"	^{103}Ru		Растворяют в смеси HCl + HNO ₃ в присутствии носителя. Отделяют Os экстракцией CCl ₄ , отделяют ^{213}Ru из водной фазы CCl ₄ после окисления окисью серебра, реэкстрагируют и осаждают RuO ₂ метанолом в присутствии Au в качестве осадителя	$(0,83—1,9) \cdot 10^{-6}$	[1327]
Pt	Ir, Pd, Ag	"	^{192}Ir , ^{109}Pd , ^{110}Ag	9—30 час., $4 \cdot 10^{13}$	Растворяют в HCl+HNO ₃ . В присутствии носителей осаждают на анионите Дауэкс -1×8. Последовательно элюируют Ir и Ag 8N HCl, затем Pd — конц. HCl. После радио-		[949]

Чистый металл	Специфическая примесь	Способ определения	Радиоизотоп	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность метода, г	Литература
Проволока Pt	Ir, Au	γ -Спектрометрический	$^{192}Ir, ^{198}Au$	6 час., $5 \cdot 10^{11}$	химической очистки определяют Pd в виде диоксимата, измеряя его активность при 22 кэв. Путем электролиза в растворе NaCN и NaOH осаждают Ag на электроде ($Ag + AgCl$), растворяют в HNO_3 и измеряют γ -активность Ag по пикам 0,685, 0,885 Мэв. В оставшемся растворе определяют Ir по γ -пикам 0,317, 0,468 и 0,604 Мэв	Ir 0,1-10, Au 0,06	[415a]
Чернь Pt	Os, Ru, Ir, Au	Радиохимический	$^{103}Ru, ^{191}Os, ^{198}Au, ^{192}Ir$	11 час., $4 \cdot 10^{11}$	Отгоняют RuO_4 и OsO_4 ($NaBrO_3$). В отгонах определяют γ -активность ^{103}Ru по γ -пику 498 кэв, отгоняют Os и определяют активность ^{191}Os по γ -пикам 65 и 129 кэв. Из остатка экстрагируют Au и определяют в экстракте ^{198}Au по γ -пику 411 кэв. В водной фазе определяют ^{192}Ir по γ -пику 317 кэв	Ru 0,5 ч. на млн. Os 0,2 ч. на млн. Ir, Au 0,1 ч. на млн.	[1133]
Pt	Pd	То же	^{106}Pd	10^{12}	Растворяют в смеси $HCl + HNO_3$. Выделяют Pd диметилдиоксимом, в виде гидроокиси	$(0,3-3) \cdot 10^{-6}$	[809]
Pt	Au	.	^{198}Au	$8 \cdot 10^{11}$	Растворяют в смеси $HCl + HNO_3$, экстрагируют Au эфиром, повторно осаждают в виде металла гидрохионом		[162]

Чистый металл	Определяемая примесь	Способ определения	Радиоизотоп	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность метода, г	Литература
Pd	Pt, Ir, Au, Cu	Радиохимический		8 час., $1,8 \cdot 10^{13}$	Растворяют в HCl+HNO ₃ ; отделяют Au экстракцией, Pd — диметилдиоксимом, Ir и Cu осаждают в виде гидроокисей, Pt — в виде металла восстановлением HCOOH; проводят дополнительную радиохимическую очистку выделяемых элементов и определяют их радиоактивности на торцовом β-счетчике СП-2Б	Pt 10^{-7} , Au 10^{-10} , Ir 10^{-9} , Cu 10^{-8}	[148]
Pd	Fe, Ga, Sb	γ-Спектрометрический		3 часа, $1,2 \cdot 10^{12}$	Растворяют в HCl + HNO ₃ , экстрагируют примеси из 11 N HCl хлорэксом ^{1*} . Измеряют активность органической фазы на γ-спектрометре	Au 10^{-8} , Ga 10^{-7} , Sb $6,4 \cdot 10^{-7}$, Fe $7 \cdot 10^{-6}$	[162]
Pd	Pt, Ir, Au, Ag, Cu	Радиохимический		$1,8 \cdot 10^{13}$	Растворяют в смеси HCl + HNO ₃ . Для радиохимической очистки используют экстракционную схему. Au экстрагируют хлорэксом ^{1*} , Ag и благородные металлы отделяют экстракцией из 0,01N HCl ДНБТФК ^{2*} в CCl ₄ . Cu и Ag определяют в органической фазе без разделения. Экстрагируют Pd из водной фазы (1 M HCl) ДНБТФК ^{2*} , экстрагируют Pt из 0,5 M HNO ₃ α-НПО ^{3*} , затем из 0,2 M HCl экстрагируют Ir ЧАО ^{4*}		[163]

Таблица 99 (продолжение)

Чистый металл	Определяемая примесь	Способ определения	Радиоизотоп	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность метода, г	Литература
Rh	Ir	γ -Спектрометрический	^{192}Ir	12 дней, 10^{12}	Определяют интенсивность фотопиков γ -активности образца и стандарта при 0,316 и 0,47 Мэв	$(3-170) \cdot 10^{-6}$	[149]
Rh (Ru)	Pt, Pd, Au	Радиохимический		8 час., $1,8 \cdot 10^{13}$	Растворяют в смеси $HCl+HNO_3$. Отделяют Au экстракцией этилацетатом и последующим восстановлением до металла. Отделяют Pd диметилиоксимом. Восстанавливают Pt до металла $HCOOH$	Au $1,8 \cdot 10^{-6}$, Pd $4,5 \cdot 10^{-6}$, Pt $4,3 \cdot 10^{-5}$	[150, 151]
Rh	Sb, Au, Mn, Cu, As	γ -Спектрометрический	$^{122}Sb, ^{198}Au, ^{56}Mn, ^{64}Cu, ^{76}As$	1 час., $1,2 \cdot 10^{12}$	Измеряют γ -активности при помощи 100-канального сцинтилляционного спектрометра	Au $1,2 \cdot 10^{-8}$, Zn $1,0 \cdot 10^{-7}$, Cu $2 \cdot 10^{-8}$, Mn $0,9 \cdot 10^{-6}$, Ir $3 \cdot 10^{-6}$	[147]
Rh	Ir	То же	^{192}Ir	$4 \cdot 10^{11}$	Используют метод добавок или в качестве стандарта чистый родий с известным содержанием Ir. Измеряют γ -активность при 317, 468, 615 кэв	10^{-6}	[1132]
Rh	Pt, Pd, Ir, Au, Ag	Радиохимический	$^{198}Au, ^{192}Ir, ^{109}Pd$	8 час., $1,8 \cdot 10^{13}$	Растворяют в смеси $HCl+HNO_3$. В осадке определяют активность Ir. Из фильтрата экстрагируют Au хлорэксом ^{1*} . Из водной фазы экстраги-	Au $2 \cdot 10^{-11}$, Ag $6 \cdot 10^{-9}$, Pt $5 \cdot 10^{-9}$,	[163]

Таблица 99 (продолжение)

Чистый металл	Определяемая примесь	Способ определения	Радиоизотоп	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность метода, г	Литература
Проволока Rh	Ir, Pt, Au	γ-Спектрометрический	^{194}Ir , ^{192}Ir , ^{199}Pt , ^{198}Au	10 час., $5 \cdot 10^{11}$	<p>ругают Pd в 10 N HCl при помощи ДНБТФК^{2*}, в оставшемся фильтрате из азотинокислого раствора экстрагируют Pt α-НПО^{3*}, из водной фазы— Ag диоктилсульфидом</p> <p>Используют для снятия γ-спектра полупроводниковый Ge(Li)-детектор. Определяют интенсивность γ-излучения ^{194}Ir (328 кэв), ^{192}Ir (468 кэв), ^{198}Au (411 кэв), ^{199}Pt (159 кэв) (^{104}Rh не мешает)</p>	<p>Pd $2 \cdot 10^{-9}$ Ir $1 \cdot 10^{-11}$</p> <p>Ir $1 \cdot 10^{-7}$, Pt $8 \cdot 10^{-5}$ Au $6 \cdot 10^{-8}$ Rh $1 \cdot 10^{-5}$</p>	[415a]
Ru(Rh)	Pt, Pd, Au	Радиохимический	^{199}Au , ^{198}Pd , ^{197}Pt	$1,8 \cdot 10^{13}$	<p>Растворяют в HCl + HNO₃ (Ru в осадке на фильтре). Осаждают Au нитритом натрия, затем проводят радиохимическую очистку экстракцией и выделение в виде металла гидразином. В фильтрате осаждают Pd диметилдиоксидом. Вводят обратные носители Au и Pd и отделяют их от Pt гидролизом. Из раствора восстанавливают Pt с помощью HCOOH. Измеряют γ-активности по пикам 0,41, 0,086 и 0,077 Мэв на γ-спектрометре</p>		[150, 151]

Чистый металл	Определяемая примесь	Способ определения	Радиоизотоп	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность метода, $г$	Литература
Ru (Pd)	Rh	γ -Спектрометрический	^{104}Rh ($T_{1/2}=4,4$ мин.)	4—5 мин., $1,2 \cdot 10^{12}$	1) Определяют по γ -пикам 0,055 и 0,077 Мэв при помощи 100-канального сцинтилляционного γ -спектрометра. 2) Определяют спад β -активности во времени в течение 1—1,5 час. при помощи пересчетной установки типа «Волна» со счетчиком СП-2Б	10^{-6} 10^{-5}	[146, 1785]
Ru	Os, Ir	Радиохимический	^{192}Ir , ^{193}Os	3—7 дней, $4 \cdot 10^{11}$	Сплавляют с Na_2O_2 , отгоняют OsO_4 , затем отделяют RuO_4 . Удаляют $NaBrO_3$, отгоняют Ir из $HClO_4$. Измеряют активности Os и Ir на γ -спектрометре	$Ir 5 \cdot 10^{-7}$	[1130]
Ru	Rh	γ -Спектрометрический	^{104}Rh	5 сек., $1,4 \cdot 10^{11}$	Измеряют активности в импульсном анализаторе в интервале 24 сек. при 550 кэв. При содержании Rh 31 мкг/мл ^{105}Ru предварительно отделяют отгонкой		[809]
Ru	Os	Радиохимический	^{193}Os	3—5 дней, $4,8 \cdot 10^{11}$	После «охлаждения» в течение 14 дней сплавляют с Na_2O_2 , отгоняют Os из раствора серной кислоты с помощью перекиси водорода		[809, 1130]
Os	Ir, Ru	То же	^{192}Ir ^{191}Os ^{103}Ru	3—7 дней, $4 \cdot 10^{11}$	Последовательно отгоняют без носителя OsO_4 (из сернокислого раствора с помощью H_2O_2) и RuO_4 ($NaBrO_3$). В остатке определяют γ -активность Ir		[1130]

Таблица 99 (окончание)

Чистый металл	Определяемая примесь	Способ определения	Радиоизотоп	Время облучения, поток нейтронов, $n/cm^2 \cdot сек$	Методика радиохимической очистки и определение активности	Чувствительность метода, $г$	Литература
Os	Ir	Радиохимический	^{192}Ir	2, 4, 6, 8 дней, $4 \cdot 10^{11}$	Устраняют мешающее влияние вторичной ядерной реакции ^{190}Os ($n\gamma$) $^{191}Os \rightarrow ^{191}Ir$ ($n\gamma$) ^{192}Ir путем облучения пробы в течение 2, 4, 6, 8 час. и построения графика зависимости «кажущегося» содержания Ir от времени облучения пробы. Сплавляют пробу с Na_2O_2 , отгоняют OsO_4 ($NaBrO_3$), затем отгоняют Ir ($HClO_4$) в воду. Измеряют γ -активность отгонов ^{192}Ir по пику 317 кэв	10^{-8}	[1130]
Os	Pt, Pd, Ir, Au, Fe	То же			Экстрагируют Pt и Pd в виде иодидных комплексов ТБФ в гексане и в виде диэтилдитиокарбаматов		[149]
Os	Ru	Инструментальный		1 час облучения тормозным γ -излучением с энергией 20 Мэв	Активность измеряют по γ -пику 0,340 Мэв для ^{96}Ru , образовавшегося по реакции ^{96}Ru ($n\gamma$) ^{95}Ru	0,01 %	[1536]

^{1*} хлорэкс — β , β' -дихлорэтиловый эфир.

^{2*} ДНБТФК — ди-*n*-бутилтиофосфорная кислота.

^{3*} α -НПО — α -*n*-пропилипиридин-N-оксид.

^{4*} ЧАО — хлорид диметилбевзилалкиламмония.

Химические методы анализа аффинированных металлов

В химических методах анализа аффинированных металлов используются схемы разделения и определения платиновых металлов, рассмотренные ранее в других разделах настоящей монографии.

Определение примесей платиновых металлов в аффинированном рутении

Метод [176, стр. 293] основан на отделении рутения и осмия от остальных металлов отгонкой их четырехокисей после растворения образца (см. стр. 398) и на последующем отделении осмия от рутения из отгонов путем повторной избирательной дистилляции одного осмия (см. стр. 402).

Определяют осмий спектрофотометрическими методами. Из раствора в перегонной колбе после отделения из него рутения и осмия осаждают остальные платиновые металлы тиомочевинной. Полученный осадок прокаливают, переводят в раствор обычными методами и определяют платиновые металлы по одной из рассмотренных в настоящей главе схем анализа.

Определение примесей в металлическом осмии

При прокаливании металлического осмия большая его часть улетучивается. В остатке остаются примеси. Сплавлением с бисульфатом калия отделяют железо и определяют его в водном растворе сплава. Нерастворимый остаток переводят в раствор после сплавления с перекисью натрия, отгоняют RuO_4 обычными методами (см. гл. IV). В растворе после отгонки рутения определяют иридий спектрофотометрическими или другими методами [656].

Определение примесей в губчатом родии

Родий переводят в раствор обычными методами. Отгоняют из раствора RuO_4 , затем выделяют платину восстановлением каломелью. Удаляют из раствора ртуть и осаждают родий меркаптобензотиазолом (см. гл. IV). Из фильтрата выделяют иридий тиомочевинной, осадок растворяют после прокаливания и определяют иридий полярографическим методом [176, стр. 292].

Определение примесей в губчатом иридии

Металлический иридий переводят в раствор обычными методами (см. гл. II). В растворе хлоридов восстанавливают $\text{Ir (IV)} \rightarrow \text{Ir (III)}$ сернистой кислотой и выделяют платину и родий фосфорноватистой кислотой в присутствии хлорной ртути (см. гл. V). После растворения осадка в соляной кислоте, насыщенной бромом, удаляют ртуть выпариванием раствора с серной кислотой, затем восстанавливают платину щавелевой кислотой и выпаривают раствор до паров SO_3 . Из фильтрата выделяют родий в виде гидроокиси (см. гл. IV).

Осмий и рутений определяют из отдельной навески после сплавления ее с перекисью натрия и отгонки в виде четырехокисей.

Для определения меди, никеля и железа растворяют иридий в HCl при помощи переменного тока (см. гл. II). Раствор хлоридов пропускают через катионит. Элюируют благородные металлы соляной кислотой. В аликвотной части раствора определяют железо спектрофотометрически при помощи сульфаниловой кислоты, медь и никель определяют в другой аликвотной части полярографическим методом [485].

Определение примесей в палладии

Палладий растворяют в смеси соляной и азотной кислот и отделяют в виде палладозамина (см. гл. IV). Оставшийся в растворе палладий выделяют диметилдиоксимом (см. гл. IV). В фильтрате, не содержащем палладия, после разрушения избытка реагентов определяют примеси благородных и неблагородных металлов в зависимости от их содержания методами, рассмотренными в настоящем разделе монографии.

Определение примесей в аффинированной платине

Определение палладия, родия и иридия в платине по методике [656] основано на растворении большой навески (20 г) платины в смеси соляной и азотной кислот, последующем выделении других благородных металлов гидролитическим методом (см. гл. V). После растворения осадка в соляной кислоте вначале отделяют палладий диметилдиоксимом, затем из раствора выделяют родий и оставшуюся платину восстановлением фосфорноватистой кислотой (см. гл. IV), осадок растворяют, и отделяют родий от платины гидролитическим методом. Из фильтрата после отделения родия осаждают иридий в виде гидроокиси (см. гл. IV). Неблагородные металлы определяют из отдельной навески.

Медь, никель, железо, свинец в аффинированной платине могут быть определены полярографическими методами [395]. Определению предшествует отделение платины при помощи каломели. Ртуть из раствора удаляют переводением ее в хлорамида и прокаливанием последнего.

Свинец определяют в аликвотной части раствора, железо, медь и никель — в другой. Железо отделяют, медь и никель определяют без разделения.

Теллур определяют полярографически на аммиачном фоне из отдельной навески, так как при растворении платины в смеси соляной и азотной кислот и выпаривании раствора с соляной кислотой он частично теряется. Отделение теллура от платины и других элементов производят хлорированием анализируемого образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абдусаломов Н., Ганиев А. Г., Назмитдинов М. Изв. АН УзССР, серия физ.-мат. № 4, 53 (1968).
2. Абдусаломов Н., Юлдашева К. Т., Ганиев А. Г., Бусев А. И. Ж. аналит. химии, 23, 65, 716 (1968).
3. Авдеев Д. К., Преловский В. В., Текстер Е. Н. Ж. аналит. химии, 24, 1188 (1969).
4. Автократова Т. Д. Аналитическая химия рутения. М., Изд-во АН СССР, 1962.
5. Агафонова В. И., Рязанов И. П. Зав. лаб., 35, 17 (1969).
6. Айнбиндер Н. Г., Веверис О. Э., Пелекис З. Э., Пелекис П. П., Таурс И. Я. Сб. «Методы и применение нейтронно-активационного анализа». Рига, «Зинатис», 1969, стр. 155.
- 6а. Акимов В. К., Бусев А. И. Ж. аналит. химии, 26, 134 (1971).
7. Александров В. А. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 59.
- 7а. Алексеева И. И., Жир-Лебедь Л. Н. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 9, 1260 (1970).
8. Алексеева И. И., Смирнова И. Б., Яцимирский К. Б. Ж. аналит. химии, 25, 539 (1970).
9. Алимарин И. П., Бирюков А. А., Тихвинская Т. И., Шленская В. И. Изв. АН СССР, серия хим., № 1, 45 (1969).
10. Алимарин И. П., Тихвинская Т. И., Шленская В. И., Бирюков А. А. Изв. АН СССР, серия хим., № 12, 2675 (1968).
- 10а. Алимарин А. П., Хвостова В. П., Шленская В. И. Ж. аналит. химии, 25, 2167 (1970).
11. Алимарин И. П., Шленская В. И., Бирюков А. А., Ефременко О. А., Хвостова В. П. Там же, стр. 1965.
12. Алимарин И. П., Шленская В. И., Ефременко О. А. Ж. неорганической химии, 15, 1040 (1970).
13. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В. Сб. «Современные методы анализа». М., «Наука», 1965, стр.
14. Алимарин И. П., Яковлев Ю. В., Шабий Л. И. Сб. «Применение меченых атомов в аналитической химии». М., Изд-во АН СССР, 1955, стр. 58.
15. Амирханова Г. Б., Подгорнова В. С., Шестерова И. П. Научн. труды Ташкентск. ун-та, вып. 286, 33 (1966).
16. Анисимов С. М. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Металлургиздат, 1960, стр. 7.
17. Анисимов С. М. Цветные металлы, № 10—11, 12 (1941).
18. Анисимов С. М., Карбовская И. Е., Алянчикова В. Н. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Металлургиздат, 1960, стр. 132.
19. Анисимов С. М., Карбовская И. Е., Горланов В. И., Оборенко З. Ф. Там же, стр. 33.
20. Анисимов С. М., Никитина Е. И., Алянчикова В. Н. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 115.

21. Анисимов С. М., Никитина Е. И., Роднова А. П. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Металлургиздат, 1960, стр. 151.
22. Анисимов С. М., Осипов А. П., Черкова А. И., Орехов М. А. Вопросы анализа благородных металлов. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 3.
23. Анисимов С. М., Петренко В. И. Сб. «Усовершенствование метода пробирного анализа благородных металлов». М., ЦНИИ информации цвет. мет., 1967, стр. 39.
24. Анисимов С. М., Помытов К. Л., Карбовская И. Е. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Металлургиздат, 1960, стр. 171.
25. Анисимов С. М., Семенова А. Я., Санько А. З., Горланов В. И. Там же, стр. 70.
26. Анисимов С. М., Фирсова И. Н., Шулаков П. Г., Цыбулевский Х. И. Там же, стр. 110.
27. Анисимов С. М., Шулаков П. Г., Алянчикова В. Н., Клыпенков В. М., Гурин П. А. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 88.
28. Анисимов С. М., Шулаков П. Г., Фирсова И. Н., Мартынова Г. И. Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Металлургиздат, 1960, стр. 183.
29. Ария С. М., Морозова М. П. Ж. общ. химии, **23**, 1455 (1953).
30. Артюхин П. И., Беззубенко А. А., Гильберт Э. Н., Пещевецкий Б. И., Пронин В. Н., Николаев А. В. ДАН СССР, **169**, 98 (1966).
31. Артюхин П. И., Гильберт Э. Н., Пронин В. А. Радиохимия, **9**, 341 (1967).
32. Асидзава Такаси. РЖХим, 1962, 8Д108.
33. Астахов К. В., Михалева С. В., Теслин В. Н. Радиохимия, **4**, 540 (1962).
34. Ашакс Я. В. Кандидатская диссертация. Рига, АН ЛатвССР, отд. хим. и биол. наук, 1968.
35. Ахрем А. А., Кузнецова А. И. Тонкослойная хроматография. М., «Наука», 1964.
36. Бабаева А. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **19**, 115 (1946).
37. Бабаева А. В., Белова В. И., Боровик С. А. Изв. Сектора платины, **20**, 168 (1947).
38. Бабаева А. В., Белова В. И., Назарова Л. А. Там же, стр. 172.
39. Бабаева А. В., Лапир Е. С. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **23**, 94 (1949).
40. Бабаева А. В., Рудый Р. И. Ж. неорган. химии, **1**, 92 (1956).
41. Бабаева А. В., Рудый Р. И. Ж. неорган. химии, **10**, 718 (1965).
42. Бабаева А. В., Рудый Р. И. Изв. АН СССР, серия физ., **18**, 729 (1954).
43. Бабаева А. В., Ушакова Н. И. Ж. неорган. химии, **7**, 487 (1962).
44. Бабаева А. В., Хананова Э. Ж. неорган. химии, **10**, 2579 (1965).
- 44а. Бабко А. К., Терлецкая А. В. Зав. лаб., **35**, 1046 (1969).
45. Багбанлы И. А., Албендов М. А. ДАН АзербССР, **24**, 24 (1968).
46. Багбанлы И. А., Рззев Б. З. Азерб. хим. ж., № 2, 117 (1967); № 2, 134 (1968); ДАН АзербССР, **23**, 19 (1967).
47. Багбанлы И. А., Элбэндюв Э. А. Азерб. хим. ж., № 4, 59 (1967).
- 47а. Багреев В. В., Золотов Ю. А., Курилина Н. А., Камина Г. Ф. Экстракция неорганических соединений. Библиографический указатель. М., «Наука», 1971.
48. Банковский Ю. А. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 11, 103 (1960).
49. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, **13**, 507 (1958).
50. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лиепиня Э. Э. Ж. аналит. химии, **15**, 4, (1960).
51. Банковский Ю. А., Межжараупс Г. П., Иевиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, **17**, 721 (1962).
52. Банковский Ю. А., Межжараупс Г. П., Иевиньш А. Ф. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 3, 323 (1962).
53. Банковский Ю. А., Чера Л. М., Иевиньш А. Ф., Лукша Э. А. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 2, 224 (1963).
54. Барановский И. Б. Ж. неорган. химии, **14**, 222 (1969).

55. Бардин М. Б., Баландина Н. С., Тодорова Г. И. Ж. аналит. химии, 19, 1228 (1954).
56. Бардин М. Б., Гончаренко В. П., Болоцкая Ф. З. Ж. аналит. химии, 25, 2160 (1970).
57. Бардин М. Б., Гончаренко В. П. Ж. неорган. химии, 15, 490 (1970).
58. Бардин М. Б., Гончаренко В. П. Ж. физ. химии, 38, 2626 (1964).
59. Бардин М. Б., Гончаренко В. П. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск 1969, стр. 97.
60. Бардин М. Б., Ляликов Ю. С. Ж. аналит. химии, 10, 305 (1955); 11, 67 (1956).
61. Бардин М. Б., Ляликов Ю. С. Там же, стр. 704.
62. Бардин М. Б., Ляликов Ю. С. Ж. аналит. химии, 12, 390 (1957).
63. Бардин М. Б., Мелека П. Д. Уч. записки Кишиневского ун-та, химия, 27, 87 (1957).
64. Бардин М. Б., Шапиро В. И. Ж. аналит. химии, 25, 1353 (1970).
65. Бардин М. Б., Шапиро В. И. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 96.
66. Бардин М. Б., Шапиро В. И. Уч. записки Кишиневского ун-та, химия, 68, 64 (1963—1964).
67. Барковский В. Ф. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 3, 52 (1958).
68. Барковский В. Ф., Кульберг Л. М. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 28, 235 (1954).
- 68а. Барковский В. Ф., Кульберг Л. М. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 29, 149 (1955).
69. Баюлеску Г., Лазар К., Криетеску К. Ж. аналит. химии, 15, 505 (1960).
70. Бейлар Д., Буш Д. Химия координационных соединений. М.—Л., 1960, стр. 9, 14, 107, 127.
71. Белов Н. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 18, 112 (1945).
72. Белова В. И., Сыркин Я. К. Ж. неорган. химии, 3, 2016 (1958).
73. Беляев А. В. Автореферат кандидатской диссертации. Новосибирск. ИОНХ СО АН СССР, 1967.
74. Беляев А. В., Птицын Б. В. Ж. неорган. химии, 11, 417, 717, 766, 1345, 1565 (1966).
75. Беляев А. В., Птицын Б. В. Ж. общ. химии, 35, 1887, 2124 (1965).
76. Беляев А. В., Птицын Б. В. Изв. СО АН СССР, серия хим., вып. 3, № 1, 130 (1966).
77. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования, т. 2, ч. 2. М.—Л., ГОНТИ, 1938.
78. Бетехтин Л. Г. Платина. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1935.
79. Бимиш Ф. Е. Аналитическая химия благородных металлов, ч. 1 и 2. М., «Мир», 1969.
80. Бирюков А. А. Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1966.
81. Бирюков А. А., Шленская В. И. Вестн. МГУ, серия хим., № 3, 65 (1964).
82. Бирюков А. А., Шленская В. И. Ж. неорган. химии, 9, 813 (1964).
83. Бирюков А. А., Шленская В. И. Ж. неорган. химии, 12, 2579 (1967).
84. Бирюков А. А., Шленская В. И., Алимарин И. П. Изв. АН СССР, серия хим., № 1, 3 (1966).
85. Бирюков А. А., Шленская В. И., Алимарин И. П., Тихвинская Т. И. Ж. неорган. химии, 11, 1679 (1966).
86. Бирюков А. А., Шленская В. И., Рабинович Б. С. Ж. неорган. химии, 14, 791 (1969).
87. Богданов С. Г., Красиков Е. Е. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 16, 77 (1939).
88. Богданович Л. И. Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1969.
89. Богоносцев А. С. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 6, 1046 (1963).
90. Бокий Г. Б. Кристаллохимия. М., изд-во МГУ, 1960.
91. Бокий Г. Б., Усиков П. И. ДАН СССР, 26, 789 (1940).
92. Большаков К. А., Синицын Н. М., Борбат В. Ф. Радиохимия, 11, 1 (1969).

93. Большая Советская Энциклопедия, т. 10. М., изд-во БСЭ, 1952, стр. 588.
94. *Борбат В. Ф., Коуба Э. Ф., Бобиков П. И., Плаксин И. П.* Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 4, 84 (1967).
95. *Брауэр Г.* Руководство по препаративной неорганической химии. М., ИЛ, 1956.
96. *Бударин П. И., Прик К. Е.* Зав. лаб., **26**, 1018 (1960).
- 96а. *Бурков А. В., Бусько Е. А., Калинин С. К., Лилич Л. С.* Изв. СО АН СССР, серия хим., вып. 4, № 9, 18 (1970).
97. *Бурмистров М. П., Недлер В. В.* Ж. аналит. химии, **20**, 1038 (1965).
98. *Бусев А. И.* Ж. аналит. химии, **4**, 49 (1949).
99. *Бусев А. И., Акимов В. К.* Анализ благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1965, стр. 61.
100. *Бусев А. И., Акимов В. К.* Ж. аналит. химии, **17**, 979 (1962); **18**, 610 (1963); *Talanta*, **11**, 1657 (1964).
101. *Бусев А. И., Акимов В. К.* Ж. неорган. химии, **7**, 2071 (1962).
102. *Бусев А. И., Акимов В. К.* Ж. неорган. химии, **8**, 302 (1963).
103. *Бусев А. И., Акимов В. К.* Ж. общ. химии, **12**, 2119 (1965).
104. *Бусев А. И., Акимов В. К., Гусев С. И.* Успехи химии, **34**, 565 (1965).
105. *Бусев А. И., Богданович Л. И.* Вестн. МГУ, серия хим., № 3, 101 (1968).
106. *Бусев А. И., Бырково В. М., Квеситадзе А. Г., Симонова Л. Н., Хоан Ким-Йен.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 60.
107. *Бусев А. И., Винь Д. Х.* Ж. аналит. химии, **20**, 976, 1208 (1965).
108. *Бусев А. И., Винь Д. Х.* Там же, стр. 1208.
109. *Бусев А. И., Гресль В. Г., Иванов В. М.* Зав. лаб., **34**, 388 (1968).
110. *Бусев А. И., Евсиков В. В.* Вестн. МГУ, серия хим., № 5, 96 (1969).
111. *Бусев А. И., Евсиков В. В., Хромова Ф. А.* Вестн. МГУ, серия хим., № 1, 99 (1969).
112. *Бусев А. И., Иванов В. М.* Ж. аналит. химии, **19**, 232 (1964).
113. *Бусев А. И., Иванов В. М., Богданович Л. И.* Вестн. МГУ, серия хим., № 3, 86 (1969).
114. *Бусев А. И., Иванов В. М., Богданович Л. И.* Сб. «Современные методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1969, стр. 253.
115. *Бусев А. И., Иванов В. М., Богданович Л. И.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **17**, 376 (1969).
116. *Бусев А. И., Иванов В. М., Гресль В. Г.* Ж. неорган. химии, **13**, 2518 (1968).
117. *Бусев А. И., Иванов В. М., Крысина Л. С.* Сб. «Современное состояние методов анализа материалов». М., «Металлургия», 1968.
118. *Бусев А. И., Иванов В. М., Крысина Л. С., Жолондковская Т. Н., Абрамова Т. Н.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **17**, 368 (1969).
119. *Бусев А. И., Иванов В. М., Талипова Л. А.* Ж. аналит. химии, **17**, 380 (1962).
120. *Бусев А. И., Иванов В. М., Хвостова В. П., Богданович Л. И.* Сб. «Современные методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1969, стр. 272.
121. *Бусев А. И., Иванютин М. И.* Ж. аналит. химии, **11**, 523 (1956); **13**, 18 (1958); Вестн. МГУ, серия хим., № 2, 177 (1957).
122. *Бусев А. И., Иванютин М. И.* Тезисы докладов 4-го Совещания по анализу благородных металлов. Москва — Свердловск, 1957, стр. 17.
123. *Бусев А. И., Иванютин М. И.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **11**, 172 (1960).
124. *Бусев А. И., Киселева Л. В.* Вестн. МГУ, серия хим., № 4, 179 (1958).
125. *Бусев А. И., Наку А.* Ж. аналит. химии, **18**, 500, 1233, 1479 (1963).
126. *Бусев А. И., Тенякова Л. А., Наплавкова Н. П.* Определение микропримесей, вып. 1. М., изд. ДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, стр. 21.
127. *Бусев А. И., Шишкова А. Н.* Ж. аналит. химии, **23**, 1675 (1968).
128. *Буфатин О. И., Зайдель А. Н., Калитеевский Н. И.* Ж. аналит. химии, **13**, 116 (1958).
129. *Бэзби Э. Е.* Пробирное искусство. М., ОНТИ, 1937.
130. *Варшал Г. М., Сычкова В. А., Шулик А. С.* Ж. аналит. химии, **25**, 2177 (1970).

131. *Варшал Г. М., Тихонова Л. П., Сычкова В. А., Шулик Л. С.* Там же, стр. 2427.
132. *Варшал Г. М., Шулик Л. С., Сычкова В. А.* Там же, стр. 2188.
133. *Васильева А. А., Гиндин Л. М., Иванова С. Н., Миронова Л. Я., Смирнова Г. И.* Изв. СО АН СССР, № 4, 174 (1967).
134. *Васильева А. А., Гиндин Л. М., Смирнова Г. И., Дубецкая Л. В., Шелпакова И. Р., Юделевич И. Г.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 204.
135. *Вдовенко М. Е., Каплан М. Л.* Зав. лаб., 35, 129 (1969).
136. *Вдовенко В. М., Лазарев Л. Н., Хворостин Я. С.* Радиохимия, 7, 232 (1965); 8, 637 (1965); Ж. неорганической химии, 10, 2793 (1969).
137. *Вдовенко В. М., Лазарев Л. Н., Хворостин Я. С.* Радиохимия, 9, 460, 464 (1967).
138. *Верховодов П. А.* Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа». М., Цветметинформация, 1967, стр. 3.
139. *Виноградов А. П.* Геохимия, № 7, 555 (1962).
140. *Воздвиженский В. Ф.* Кандидатская диссертация. Алма-Ата, 1968.
141. *Вольнец М. П., Гинзбург С. И., Ермаков А. Н., Дубровская Г. М., Фомина Т. В.* Ж. аналитической химии, 26, 354 (1971).
142. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н.* Успехи химии, 34, 934 (1970).
- 142а. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Гинзбург С. И., Фомина Т. В., Фомина Т. А.* Ж. аналитической химии, 27, 871 (1972).
143. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Никитина Л. П.* Ж. аналитической химии, 26, 294 (1970).
144. *Вольнец М. П., Ермаков А. Н., Никитина Л. П., Езерская Н. А.* Ж. аналитической химии, 25, 759 (1970).
145. *Вольхин В. В., Львович Б. И., Сальникова В. А., Науменко Л. В.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 36.
146. *Ганиев А. Г., Мухтаров Р. М., Янковская Т. А.* Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 45.
147. *Ганиев А. Г., Назмитдинов М. К., Сабиров С. С.* Там же, стр. 50.
148. *Ганиев А. Г., Рыбков В., Назмитдинов М.* Там же, стр. 41.
149. *Ганиев А. Г., Рыбков В. В., Якушева Л. М.* Ж. аналитической химии, 23, 918 (1968).
150. *Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Лобанов Е., Рыбков В.* Ядерная физика и ее применение. Ташкент, «Фан», 1966, стр. 131.
151. *Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Рыбков В.* Там же, стр. 119.
152. *Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Холматова Т.* Сб. «Активационный анализ элементарного состава геологических объектов». Ташкент, «Фан», 1967, стр. 121.
- 152а. *Ганиев А. Г., Сильванович Ю. А., Холматова Т., Рахимов Х., Рыбков В. В., Ризаева Ш. Ш.* Сб. «Активационный анализ благородных металлов». Ташкент, «Фан», 1970, стр. 3, 24.
153. *Ганиев А., Худайберганов У., Рахимов С., Московцева Г.* Активационный анализ элементарного состава геологических объектов. Ташкент, «Фан», 1967, стр. 127.
154. *Гельман В., Ниб Р.* Ж. аналитической химии, 152, 96 (1956).
155. *Гельман М. И., Киселева Н. В.* Ж. неорганической химии, 14, 502 (1969).
156. *Генкин А. Д.* Минералы платиновых металлов и их ассоциации в медно-никелевых рудах Норильского месторождения. М., «Наука», 1968.
157. *Генкин А. Д.* Труды ЦНИГРИ, 57, 99 (1963).
158. *Генкин А. Д., Муравьева И. В., Тронева Н. В.* Геология рудных месторождений, 8, 94 (1966).
159. *Герасимова М. С., Стрельникова Н. П., Карпова А. Ф., Кашилинская С. Э., Рылова Н. А.* Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов. М., Цветметинформация, 1967, стр. 29.
160. *Гиллебранд В. Ф., Лендель Г. Е., Брайд Г. А., Гофман Д. И.* Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Госхимиздат, 1957.
161. *Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Артюхин П. И., Николаев А. В.* ДАН СССР, 172, 853 (1967).

162. Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Сильванович Ю. А., Ганиев А. Г. Сб. «Активационный анализ чистых материалов». Ташкент, «Фан», 1968, стр. 38.
163. Гильберт Э. Н., Пронин В. А., Сильванович Ю. А., Иванов Г. В. Радиохимия, **10**, 748 (1968).
164. Гиндин Л. М. Ж. неорган. химии, **10**, 502 (1965).
165. Гиндин Л. М. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 6, 36 (1967).
166. Гиндин Л. М., Бобиков П. И., Коуба Э. Ф. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 10, 84 (1961).
167. Гиндин Л. М., Иванова С. И. Изв. СО АН СССР, № 7, № 2, 28 (1964).
168. Гиндин Л. М., Иванова С. И., Мазурова А. А., Миронова Л. Я. Ж. неорган. химии, **10**, 502 (1965).
169. Гиндин Л. М., Иванова С. И., Толокнова В. Н. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 7, 69 (1969).
170. Гиндин Л. М., Шульман Р. С., Лубошниковая К. С. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 6, 124 (1969).
171. Гинзбург В. Л., Граменицкий И. Н., Кашилинская С. Э., Лившиц Д. М. Изв. АН СССР, серия физ., **19**, 211 (1955).
172. Гинзбург В. Л., Лившиц Д. М., Сатарина Г. И. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 93.
173. Гинзбург В. Л., Лившиц Д. М., Сатарина Г. И. Ж. аналит. химии, **19**, 1089 (1964).
174. Гинзбург В. Л., Макаров Д. Ф., Сатарина Г. И. Ж. аналит. химии, **24**, 264 (1969).
175. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А., Прокофьева И. В. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 238.
176. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А., Ивонина О. М., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Федорова А. Н. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. М., «Наука», 1965.
177. Гинзбург С. И., Сальская Л. Г. Ж. аналит. химии, **17**, 492 (1962).
178. Гинзбург С. И., Софронкова Г. М. Ж. неорган. химии, **14**, 3337 (1969).
179. Гинзбург С. И., Софронкова Г. М. Ж. неорган. химии, **15**, 723 (1970).
180. Гинзбург С. И., Чалисова Н. Н. Ж. неорган. химии, **10**, 815, 2411 (1965).
181. Гинзбург С. И., Чалисова Н. Н., Евстафьева О. Н. Ж. неорган. химии, **11**, 142 (1966).
182. Гинзбург С. И., Чалисова Н. Н., Мирошниченко И. В., Ларин Г. М. Там же, стр. 259'.
183. Гинзбург С. И., Юзько М. И. Ж. аналит. химии, **21**, 79 (1966).
184. Гинзбург С. И., Юзько М. И. Ж. неорган. химии, **10**, 823 (1965).
185. Гинзбург С. И., Юзько М. И. Ж. неорган. химии, **15**, 2441 (1970).
186. Гинзбург С. И., Юзько М. И., Сальская Л. Г. Ж. неорган. химии, **8**, 839 (1963).
187. Гинзбург С. И., Юзько М. И., Фомина Т. А. Ж. неорган. химии, **11**, 2551 (1966).
188. Гинзбург С. И., Юзько М. И., Чалисова Н. Н. Ж. аналит. химии, **18**, 222 (1963).
189. Головна В. А., Сокол С. К. Ж. неорган. химии, **4**, 596 (1959).
190. Голодов В. А., Фасман А. Б., Воздвиженский В. Ф., Кушников Ю. А., Роганов В. В. Ж. неорган. химии, **13**, 3306 (1968).
191. Голуб А. М., Померанц Г. М. Ж. неорган. химии, **9**, 1624 (1964).
192. Голуб А. М., Померанц Г. М. Укр. хим. ж., **31**, 104 (1965).
193. Голубцова Э. Г., Лебедева Л. И., Мторачевский Ю. В. Ж. аналит. химии, **16**, 131 (1961).
194. Гольбрайх Э. Е. Ж. общ. химии, **14**, 810 (1944).
195. Горемыкин В. И., Автократова Т. Д. Изв. АН СССР, ОХН, № 5, 427 (1947).
196. Горемыкин В. И., Автократова Т. Д. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **25**, 124 (1950).
197. Горьковая Г. П., Талипов Ш. Т., Джилянбаева Р. Узб. хим. ж., № 3, 12 (1968).
198. Горюнов А. А., Мюллер Р. Л., Капустина Л. К. Вестн. МГУ, серия физ.-хим., № 10, 104 (1960).

199. Горюнов А. А., Рябов А. М. Ж. неорган. химии, **10**, 2596 (1965).
200. Горюшина В. Г., Гайлис Е. Я. Зав. лаб., **20**, 14 (1954).
201. Гринберг А. А. Введение в химию комплексных соединений. М.—Л., «Химия», 1966.
202. Гринберг А. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **11**, 95, 104 (1933).
203. Гринберг А. А., Гельфман М. И. ДАН СССР, **133**, 1081 (1960).
204. Гринберг А. А., Гельфман М. И. ДАН СССР, **137**, 87 (1961).
205. Гринберг А. А., Гельфман М. И., Киселева Н. В. ДАН СССР, **153**, № 6 (1963); Ж. неорган. химии, **12**, 1171 (1967).
206. Гринберг А. А., Гельфман М. И., Смоленская Д. Б. Ж. неорган. химии, **12**, 1588 (1967).
207. Гринберг А. А., Гольбрайх З. Е. Ж. общ. химии, **14**, 808 (1944).
208. Гринберг А. А., Доброборская А. И. Ж. неорган. химии, **1**, 2360 (1956).
209. Гринберг А. А., Дорфман Я. Т., Кикоин И. К. Изв. Ин-та платины АН СССР, **10**, 47 (1932).
210. Гринберг А. А., Карпенко Е. А., Максимюк Е. А. Ж. прикл. химии, **26**, 1105 (1953).
211. Гринберг А. А., Кац Н. Н. Изв. АН СССР, ОХН, № 4, 941 (1938).
212. Гринберг А. А., Киселева Н. В. Ж. неорган. химии, **3**, 1804 (1958).
213. Гринберг А. А., Киселева Н. В., Гельфман М. И. ДАН СССР, **153**, 1327 (1963).
214. Гринберг А. А., Киселева Н. В., Гельфман М. И. ДАН СССР, **172**, 856 (1967).
215. Гринберг А. А., Кукушкин Ю. А. Ж. неорган. химии, **2**, 2360 (1957); **4**, 319 (1959); **6**, 306, 1084 (1961).
216. Гринберг А. А., Лаврентьева В. Н., Птицын Б. В. ДАН СССР, **26**, 51 (1940); **35**, 230 (1942).
217. Гринберг А. А., Максимюк Е. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **20**, 149 (1947).
218. Гринберг А. А., Михелис Ю. Л. ДАН СССР, **2** (11), 177 (1936).
219. Гринберг А. А., Никольская А. Е. Ж. прикл. химии, **24**, 893 (1951).
220. Гринберг А. А., Никольская Л. Н., Шагисултанова Г. А. ДАН СССР, **101**, 1059 (1955).
221. Гринберг А. А., Орлова В. З. Ж. прикл. химии, **22**, 441 (1941).
222. Гринберг А. А., Птицын Б. В. ДАН СССР, **6**, 284 (1933); **51**, 687 (1946). Изв. Ин-та платины АН СССР, **11**, 77 (1933), Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **12**, 133 (1935).
223. Гринберг А. А., Птицын Б. В., Лаврентьев В. Н. Ж. физ. химии, **10**, 661 (1937).
224. Гринберг А. А., Смоленская Д. Б. Ж. неорган. химии, **6**, 95 (1961).
225. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А. Ж. неорган. химии, **5**, 280, 1895 (1960).
226. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А. Изв. АН СССР, серия хим., № 6, 981 (1955).
227. Гринберг А. А., Шагисултанова Г. А., Гельфман М. И. Svensk. Kemisk. Tidskrift, **73**, 18 (1961).
228. Гринберг А. А., Шамсиев А. И. Ж. общ. химии, **12**, 55 (1942).
229. Гринблат Д. Б., Братчикова И. И., Сагатина Л. И. Сб. «Усовершенствование метода пробирного анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 34.
230. Гринзайд Е. Л., Журин А. И., Надежина Л. С. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, **12**, 569 (1969).
231. Гусев С. И., Ванькова В. А. Ж. аналит. химии, **22**, 376, 552, 1039 (1967).
232. Гусев С. И., Кетова Л. Н. Ж. аналит. химии, **17**, 1018 (1962).
233. Гутько А. Д. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М., Металлургиздат, 1960, стр. 191, 208.
234. Гутько А. Д., Колесниченко Г. В., Гладкова Г. Ф., Попова Н. И. Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 36.
235. Гутько А. Д., Панкратова Н. И., Лабковская Д. Б., Козяева Э. Н., Шурова Е. И. Вопросы анализа благородных металлов. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 22.

236. Гутько А. Д., Пяткова Н. М. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 118.
237. Гутько А. Д., Шурова Е. И. Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 39.
238. Гутько А. Д., Шурова Е. И., Катамкина В. В., Воробьев Н. К. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 108.
239. Даванков А. Б., Лауфер В. М. Зав. лаб., 24, 788 (1958).
240. Даванков А. Б., Лауфер В. М., Ракитин С. В., Левина Л. Г., Чернобай А. И. Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, № 6, 134 (1959).
241. Данилова В. Н., Лисиченок С. Л. Ж. аналит. химии, 24, 1061 (1969); 25, 1154 (1970). Зав. лаб., 34, 1284 (1968).
242. Дедков Ю. М., Ермаков А. Н., Котов А. В. ДАН СССР, 185, 591 (1969).
243. Дедков Ю. М., Левина Г. П. Ж. аналит. химии, 26, 558 (1971).
244. Дзюмко В. М., Зеличенко Т. Б., Маркович И. С. Труды ИРЕА, вып. 28, 119 (1966).
- 244а. Дубинский В. И. Ж. неорган. химии, 16, 1145 (1971).
245. Дубинский В. И., Шультман В. М. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 3, 32 (1966).
- 245а. Дупов А. Г., Леушкина Г. В., Лобанов Е. М., Линкевич В. Т. Сб. «Активационный анализ благородных металлов». Ташкент, «Фан», 1970, стр. 110.
246. Душин И. М., Воронков М. П. Аффинаж платиновых металлов. М.—Л., ОНТИ, НКТП СССР, 1937, стр. 77.
247. Евстафьева О. Н., Барановский И. Б., Бабаева А. В. Ж. неорган. химии, 11, 1333 (1966).
248. Евстафьева О. Н., Чалисова Н. Н., Гинзбург С. И. Там же, стр. 2587.
249. Егизбаева Қ. Е. Труды первой республиканской конференции по вопросам общей и прикладной физики. Алма-Ата, 1969.
250. Егизбаева Қ. Е., Файн Э. И. Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 46.
251. Егоров Ю. А. Сцинтилляционный метод спектрометрии гамма-излучения и быстрых нейтронов. М., Госатомиздат, 1963.
252. Езерская Н. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 32, 38 (1955).
- 252а. Езерская Н. А. Изв. СО АН СССР, № 9, 21 (1971).
253. Езерская Н. А. Сб. «Современные методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1969, стр. 55.
254. Езерская Н. А., Қиселева И. Н. Ж. аналит. химии, 24, 1684 (1969).
- 254а. Езерская Н. А., Қиселева И. Н. Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 98.
255. Езерская Н. А., Қиселева И. Н., Жаданов Б. В. Ж. неорган. химии, 15, 1046 (1970).
256. Езерская Н. А., Пшеницын Н. К. Сб. «Спектральные и химические методы анализа материалов». М., «Металлургия», 1964, стр. 119.
257. Езерская Н. А., Соловых Т. П. Ж. аналит. химии, 24, 422 (1969); Ж. неорган. химии, 12, 2922 (1966).
258. Езерская Н. А., Соловых Т. П. Ж. неорган. химии, 11, 1463, 2569 (1966).
259. Езерская Н. А., Соловых Т. П. Там же, стр. 1855.
260. Езерская Н. А., Соловых Т. П. Изв. АН СССР, серия хим., № 5, 993 (1969).
- 260а. Езерская Н. А., Соловых Т. П., Шубочкин Л. К. Ж. неорган. химии, 17, 2227 (1972).
261. Езерская Н. А., Филимонова В. Н. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 50.
262. Езерская Н. А., Филимонова В. Н. Ж. аналит. химии, 17, 972 (1962).
263. Езерская Н. А., Филимонова В. Н. Ж. неорган. химии, 8, 830 (1963).
264. Езерская Н. А., Филимонова В. Н., Соловых Т. П. Ж. неорган. химии, 10, 2657 (1965).
265. Езерская Н. А., Чалисова Н. Н., Гинзбург С. И., Қиселева И. Н. Ж. аналит. химии, 24, 1554 (1969).

- 265а. *Елизарова Г. Л., Матвиенко Л. Г.* Ж. аналит. химии, **25**, 301 (1970).
266. *Ефременко О. А.* Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1969.
267. *Ефременко О. А., Шленская В. И., Алшмарин И. П.* Изв. АН СССР, серия хим., № 8, 1673 (1968); № 4, 740 (1969).
268. *Жемчужный С. Ф.* Изв. Ин-та платины АН СССР, **5**, 364 (1927).
269. *Жирова В. В., Жиров К. К., Кравченко Э. В., Гавриленко Б. В.* Ж. аналит. химии, **24**, 1381 (1969).
270. *Замятина В. Н., Чикишева Л. А.* Радиохимия, **5**, 284 (1969).
271. *Зайдель А. Н., Калитеевская Н. И., Липиц Л. В., Чайка М. П.* Эмиссионный спектральный анализ атомных материалов. Л.— М., Физматгиз, 1960.
272. *Звягинцев О. Е.* Аффинаж золота, серебра и металлов платиновой группы. М., Металлургиздат, 1945.
273. *Звягинцев О. Е.* Ж. прикл. химии, **4**, 1085 (1931).
274. *Звягинцев О. Е., Колбин Н. И., Рябов А. Н., Атократова Т. Д., Горюнов А. А.* Химия рутения. М., «Наука», 1965, стр. 53, 116.
275. *Звягинцев О. Е., Гинзбург С. И.* Труды ЦНИГРИ, вып. 57, 123 (1963).
276. *Звягинцев О. Е., Кулак А. И.* Ж. неорган. химии, **2**, 1687 (1957).
277. *Звягинцев О. Е., Плаксин Л. Д.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **24**, 121 (1949).
278. *Звягинцев О. Е., Сеницын Н. М., Пичков В. Н.* Сб. «Применение экстракции и ионного обмена в анализе благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 34.
279. *Звягинцев О. Е., Старостин С. М.* Ж. неорган. химии, **2**, 1284 (1957).
280. *Зозуля А. И.* Кулонометрический анализ. М.— Л., «Химия», 1968.
281. *Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М.* Экстракционное концентрирование. М., «Химия», 1971.
282. *Золотухин Г. Е., Недлер В. В., Гурко А. Н.* Сб. «Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра». М., Metallurgizdat, 1960, стр. 208.
283. *Иванов В. М.* Ж. аналит. химии, **22**, 763 (1967).
284. *Иванов В. М., Бусев А. И., Попова Л. В., Богданович Л. И.* Ж. аналит. химии, **24**, 1064, (1969).
285. *Иванов В. М., Бусев А. И., Эль Дбик-усам.* Вестн. МГУ, серия хим., № 2, 92 (1969).
286. *Иванкова А. И., Гладышева Г. П., Щербов Д. П.* Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов». Алма-Ата, ОНТИ КазИМС, 1969, стр. 64.
287. *Иванчев Г.* Дитизон и его применение. М., ИЛ, 1961, стр. 181.
288. *Иванютин М. И.* Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1958.
289. *Ивашенцев Я. И., Тимонова Р. И.* Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, **12**, 109 (1967).
290. *Ивашенцев Я. И., Тимонова Р. И.* Ж. неорган. химии, **11**, 2169 (1966); **12**, 592 (1967); **14**, 19 (1969).
291. *Ивошина О. М.* Ж. аналит. химии, **19**, 644 (1964).
292. *Ильинская Т. А., Солнцев В. М.* Сб. «Радиохимический анализ продуктов деления». М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 129.
293. *Кавосе Акира.* РЖХим, **1964**, 7Г20.
294. *Каданер Л. Я., Дик Т. Ж.* прикл. химии, **35**, 196 (1962).
295. *Казакова В. И., Птицын Б. В.* Ж. неорган. химии, **12**, 620 (1967).
296. *Казанцев Е. И., Давлетшин А. А.* Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 1, 59 (1966).
297. *Каковский И. А., Карасев К. А.* Цветные металлы, **4**, 16 (1959).
298. *Калинин С. К., Файн Э. Е.* Эмиссионный спектральный анализ минерального сырья. М., «Недра», 1969.
- 298а. *Калинин С. К., Яковлева Г. А.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 170.
299. *Калинина В. Е., Шведова Л. В., Яцимирский К. Б.* Ж. неорган. химии, **16**, 1377 (1971).
- 299а. *Калинина В. Е., Яцимирский К. Б., Зинина Т. С.* Ж. аналит. химии, **24**, 1178 (1969).
300. *Канаев Н. А., Трофимов И. В.* Ж. аналит. химии, **23**, 1851 (1968).

301. *Карабаш А. Г.* Сб. «Определение микропримесей», вып. 1. М., Изд. ДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, стр. 75.
302. *Карабаш А. Г.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, 5 (8) 279 (1954).
303. *Карасев К. А., Каковский И. А.* Цветные металлы, 31, 48 (1958).
304. *Карпов В. Г.*, Изв. Ин-та платины АН СССР, 6, 98 (1928).
305. *Карпов В. Г., Федорова А. Н.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 17, 139 (1940).
306. *Карпова Л. В., Алянчикова В. Н., Смирнов П. П., Гутько А. Д., Рысев Я. В., Морозов Н. Ф., Лабковская Д. Б.* Сб. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск, 1963, стр. 30.
307. *Карпова Л. В., Гутько А. Д.* Некоторые вопросы эмиссионной и молекулярной спектроскопии. Красноярск, 1960, стр. 220.
308. *Катыхин Г. С. Ж.* аналит. химии, 20, 615 (1965).
309. *Кашлинская С. Э., Литвинская И. И., Стрельникова Н. П.* Сб. «Усовершенствование метода пробирного анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 24.
310. *Ким Ня Су.* РЖХим, 1967, 5Г102.
311. *Ким Ня Су, Ли Су Сын.* РЖХим, 1967, 10Г81; 1968, 6Г91.
312. *Клаус К. К.* Избранные труды по химии платиновых металлов. М., Изд-во АН СССР, 1951.
313. *Кмент В., Кун А.* Техника измерения радиоактивного излучения. М., «Наука», 1964.
314. *Коварская Б. П.* Теоретическая и экспериментальная химия, 3, 687 (1967).
315. *Кодама К.* РЖХим, 1963, 9Г115, 9Г116.
316. *Колбин Н. И., Рябов А. Н.* Вестн. ЛГУ, серия физ.-хим., вып. 4, 121 (1959).
317. *Колбин Н. И., Семенов И. Н. Ж.* неорган. химии, 9, 203 (1964).
318. *Колбин Н. И., Семенов И. Н., Шутов Ю. М. Ж.* неорган. химии, 8, 1270 (1963).
319. *Колбин Н. И., Семенов И. Н., Шутов Ю. М. Ж.* неорган. химии 9, 108, 1029 (1964).
320. *Кононов Ю. С., Попов А. Н., Макаров М. К.* Изв. СО АН СССР, серия хим., № 2, 150 (1969).
321. *Кононова М. А.* Автореферат кандидатской диссертации. ЛГУ, 1966.
322. *Коренман И. М. Ж.* прикл. химии, 14, 669 (1941).
323. *Коробкин А. А., Плаксин И. Н.* Изв. высших учебных заведений. Цветная металлургия, № 5, 90 (1958); Научн. доклады высшей школы. Металлургия, № 1, 14 (1959).
324. *Корчемная Е. К., Наумова В. И., Ермаков А. Н. Ж.* аналит. химии, 25, 705 (1970).
325. *Кравцов В. И.* Электродные процессы в растворах комплексов металлов. Л., изд-во ЛГУ, 1969, стр. 48.
326. *Кравцов В. И., Зеленский М. И.* Электрохимия, 2, 1138 (1966).
- 326а. *Кравцов В. Н., Мартынова Л. Б. Ж.* неорган. химии, 16, 858 (1971).
327. *Кравцов В. И., Петрова Г. М. Ж.* неорган. химии, 9, 1010 (1964).
328. *Кравцов В. И., Симаков Б. В.* Вестн. ЛГУ, серия физ.-хим., № 10, 90 (1964).
- 328а. *Кравцов В. И., Смирнова Л. Я.* Электрохимия, 6, 1813 (1970).
329. *Кравцов В. И., Цветтарный Е. Г., Цаюн Г. П., Юсупова В. А. Ж.* неорган. химии, 15, 81 (1970).
330. *Красиков Б. С., Миленин А. М.* Сб. «Защитные металлические и оксидные покрытия, коррозия металлов и исследования в области электрохимии». М.—Л., «Наука», 1965, стр. 87.
331. *Красильников Л. Н., Ефимова М. Г., Пономарева Л. С.* Тезисы докладов 6-го Всесоюзного совещания по анализу благородных металлов. М., 1963, стр. 20.
- 331а. Краткая химическая энциклопедия. М., «Советская энциклопедия», 2, 326 (1963); 3, 791, 844 (1964); 4, 73, 688, 721 (1965).
332. *Креймер С. Е., Бутылкин Е. П., Стогова А. В. Ж.* аналит. химии, 15, 467 (1960).
333. *Кузнецов В. И.* ДАН СССР, 70, 629 (1950).

334. Кузнецов В. И., Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф. Ж. аналит. химии, **13**, 267 (1958).
335. Кузнецов В. И., Маругин В. А. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 80; Зав. лаб., **36**, 1318 (1970).
336. Кузьмин Н. М. Зав лаб., **34**, 395 (1968).
337. Кукушкин Ю. Н. Ж. неорган. химии, **7**, 7 (1962).
338. Кукушкин Ю. Н., Власова Р. А. Ж. прикл. химии, **41**, 2293 (1968).
339. Кукушкин Ю. Н., Симанова С. А., Федорова Г. И. Ж. прикл. химии, **7**, 1604 (1968).
340. Куранов А. А. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 143.
341. Куранов А. А., Пономарева В. Д., Ченцова Н. И. Ж. аналит. химии, **15**, 478 (1960).
342. Куранов А. А., Рукша Н. Р. Материалы 3-го Уральского совещания по спектральному анализу. Свердловск, 1960, стр. 91.
343. Курнаков Н. С. Собрание избранных работ, т. 1. Л., ОНТИ, 1938, стр. 6.
344. Лабковская Д. Б., Андреева Р. И. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 41.
345. Лазарев Л. Н., Хворостин Я. С. Ж. неорган. химии, **13**, 598 (1968).
346. Лазарев Л. Н., Хворостин Я. С. Там же, стр. 2512.
347. Лайтнинен Г. А. Химический анализ. М., «Химия», 1969, стр. 307.
348. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
349. Лебединский В. В., Головня В. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **20**, 95 (1947).
- 349а. Лебединский В. В., Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **17**, 81 (1940).
350. Лебединский В. В., Шендерецкая Е. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **29**, 61 (1955).
351. Леванда О. Г. Ж. неорган. химии, **13**, 3311 (1968).
352. Леванда О. Г., Моисеев И. И., Варгафтик М. Н. Изв. АН СССР, серия хим., № 10, 2368 (1968).
353. Левиан В. Г., Юфа Т. П. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 65.
354. Ледерер М. Ж. неорган. химии, **3**, 1799 (1958).
355. Ливитман Х. Я., Дейч Р. П. Сборник статей Белорусского политехнического ин-та, № 7, 27 (1967).
356. Лившиц Д. М. Сб. «Спектральный анализ в цветной металлургии». М., Металлургиздат, 1960.
357. Лившиц Д. М. Труды ЦНИГРИ, вып. 77, 176, 239 (1967).
358. Лившиц Д. М. Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 53.
359. Лившиц Д. М., Кашилинская С. Э. Ж. аналит. химии, **12**, 716 (1957).
360. Линь Хуэй Гуй, Гэнь Гуй И, Чень Янь Фань. РЖХим, **1967**, 7Г85.
361. Литвинская И. И., Стрельникова Н. П., Меркулова Т. И. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 54.
362. Лобанова О. А., Кононова М. А. Сб. «Проблемы современной химии координационных соединений», вып. 12. Л., Изд. ЛГУ, 1968, стр. 180.
363. Лобанов Е. М., Хуснутдинов Р. И. Ж. аналит. химии, **21**, 743 (1966).
364. Лобанов Е. М., Хуснутдинов Р. И. Изв. АН УзССР, серия физ.-мат., № 6, 72 (1965).
365. Ломакина Л. Н., Алимарин И. П. Вестн. МГУ, серия хим., № 1, 79 (1966); № 9, 109 (1966). Тезисы докладов 7-го совещания по анализу благородных металлов. М., 1966, стр. 27.
366. Ломакина Л. Н., Алимарин И. П. Ж. неорган. химии, **11**, 2084 (1966); **12**, 409 (1967).
367. Ломакина Л. Н., Тарасевич Н. И. Вестн. МГУ, серия хим., № 3, 217 (1957).
368. Ломакина Л. Н., Тарасевич Н. И. Вестник МГУ, серия хим., № 6, 149 (1958).

369. *Ломакина Л. Н., Яковская Е. К.* Ж. аналит. химии, **24**, 1172 (1969).
370. *Лосев Н. Ф.* Количественный рентгеноспектральный флюоресцентный анализ. М., «Наука», 1969.
371. *Лосев Н. Ф.* Сборник научных трудов Иркутского НИИ редких металлов, № 7. Иркутск, 1958, стр. 25.
372. *Луговой С. В., Темяко В. С.* Тезисы докладов 3-го Совещания по полярографии. Киев, 1965, стр. 50.
373. *Лысцова Г. Г.* Зав. лаб., **28**, 543 (1962).
374. *Лысцова Г. Г., Стрельникова Н. П.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 12.
375. *Львов Б. В.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М., «Наука», 1966.
376. *Льюкенс Г.* Физические методы анализа следов элементов. М., «Мир», 1967, стр. 241.
377. *Макаров Д. Ф.* Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 12.
378. *Макаров Д. Ф., Кукушкин Ю. Н.* Ж. аналит. химии, **24**, 1118, 1191 (1969).
379. *Макаров Д. Ф., Кукушкин Ю. Н., Ерошевич Т. А.* Там же, стр. 1436.
380. *Максимюк Е. А.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **30**, 180 (1955).
381. *Малахов В. Ф., Шурова Е. И., Гутько А. Д.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 126.
382. *Мартин Ф. С., Майлс Д. П.* Химическая переработка ядерного топлива. М., ИЛ, 1961.
383. *Масленицкий И. Н., Полиевский Л. Н.* Сб. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1963, стр. 39.
384. *Медведева Т. А.* Ж. аналит. химии, **3**, 103 (1942).
385. *Межраупс Г. П., Банковский Ю. А., Иевиньш Л. Ф.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 12.
386. *Межраупс Г. П., Банковский Ю. А., Иевиньш Л. Ф., Дзинтаришкс М. Я.* Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 3, 331 (1963).
387. *Михельсон Т. Б., Калабина Л. В.* Ж. аналит. химии, **24**, 261 (1969).
388. *Миямото М.* РЖХим, **1961**, 14Д94.
389. *Морачевский Ю. В., Новикова А. И.* Уч. записки ЛГУ, серия хим., вып. 18, 129 (1959).
390. *Морозова Р. П., Яцимирский К. Б.* Ж. аналит. химии, **24**, 1183 (1969).
391. *Моррисон Д., Фрейзер Г.* Экстракция в аналитической химии. Л., Госхимиздат, 1960, стр. 137.
392. *Мостович В. Я.* Пробирное искусство, изд. 2. М.— Л., Цветметиздат, 1932.
393. *Муравейская Г. С., Сорокина В. Д., Черняев И. И.* Ж. неорган. химии, **8**, 578, 583 (1963).
394. *Муравейская Г. С., Черняев И. И., Сорокина В. Д.* Тезисы докладов 9-го Всесоюзного совещания по химии координационных соединений. Ташкент, 1963, стр. 87.
395. *Муромцев Б. А., Ратникова В. Д.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **32**, 52 (1955).
396. *Мэн Янь-у, Лян Фан-у.* РЖХим, **1965**, 15Г61.
397. *Мюллер Л. Р., Афанасьева-Потепун Е. Я.* Ж. неорган. химии, **2**, 1306 (1957).
398. *Набиванец Б. И., Калабина Л. В., Кудрицкая Л. И.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 11.
399. *Надежина Л. С.* Научно-технич. бюллетень Ленингр. пед. ин-та им. М. И. Калинина, № 10, 99 (1961).
400. *Надежина Л. С., Гринзайд Е. Л.* Сб. «Передовые методы химической технологии и контроль производства». Изд-во Ростовского ун-та, 1964, стр. 285.
401. *Назарова Л. А., Черняев И. И., Колесникова А. И.* Ж. неорган. химии, **10**, 2828 (1965).
402. *Недлер В. В., Золотухин Г. В., Помытов К. А.* Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М., Metallurgizdat, 1960, стр. 218.
403. *Недлер В. В., Золотухин Г. Е., Синьков Н. А.* Там же, стр. 233.

404. Некрасов Б. В. Основы общей химии, т. 3. М., «Мир», 1970, стр. 175.
405. Никитина О. А. Нанесение жаростойких и износостойких родиевых покрытий. Куйбышев, 1969, стр. 29.
406. Николаева Н. М., Пастухова Е. Д. Ж. неорган. химии, **12**, 151, 1514 (1967).
407. Николаева Н. М., Птицын Б. В., Горбачев И. И. Ж. неорган. химии, **10**, 1051 (1965).
408. Николаева Н. М., Птицын Б. В., Пастухова Е. Д. Там же, стр. 1058.
409. Николаев А. В., Сицицын Н. М. ДАН СССР, **127**, 117 (1959).
410. Николаев А. В., Торгов В. Р., Гильберт Э. Н., Михайлов В. А., Пронин В. А., Стадников Л. Г., Котляревский И. Л. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 6, 129 (1967); Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 18.
411. Никольский А. Б. Ж. неорган. химии, **8**, 1045, 1289 (1963); **10**, 290 (1965).
412. Никольский Б. Н., Ильенко Е. И. Радиохимия, **8**, 189 (1966).
413. Новоселов Р. И. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 7, 77 (1968).
414. Нойес А., Брей В. Качественный анализ редких элементов. М., ОНТИ, 1936.
415. Ока Йосинага, Като-Толаки. РЖХим, **1967**, 7В108.
- 415а. Окамура Тотохико, Курихара Нидзэки. Radioisotopes, **18**, 221 (1969).
416. Оранская М. А., Михайлова М. А. Ж. неорган. химии, **5**, 12 (1960).
417. Ормонт Б. Ф. Структура неорганических веществ. М.—Л., Гостехиздат, 1950, стр. 483.
418. Оробинская В. А., Агапова З. В., Бутакова Г. Б. Тезисы докладов 6-го Совещания по анализу благородных металлов. М., 1963, стр. 26.
- 418а. Оробинская В. А., Чулкова Н. Е., Назаренко Р. М., Дмитриева Г. А., Иванова В. П., Шепетько И. Г., Роговин З. А., Мышевская М. О. Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 90.
419. Павлова В. К., Яцимирский К. Б. Ж. аналит. химии, **20**, 1106 (1965).
420. Панкратова Н. И., Гутько Д. А. Сб. «Анализ благородных металлов». Изд-во АН СССР, 1959, стр. 133.
421. Палекис Л. П. Сб. «Нейтронноактивационный анализ». Рига, «Знание», 1966.
422. Парамонова В. И., Латышева Е. Ф. Радиохимия, **1**, 458 (1959).
423. Пац Р. Г., Арефьева Т. В. Сборник научных трудов Гинцветмета, **18**, 83 (1961).
424. Перрин А. Органические аналитические реагенты. М., «Мир», 1967.
425. Песис А. С. Ж. аналит. химии, **16**, 253 (1961).
426. Пешкова В. М., Шленская В. И. Вестн. МГУ, серии физ-мат. и естеств. наук, № 2, 129 (1953).
427. Пешкова В. М., Шленская В. И., Ращевская А. И. Вестн. МГУ, № 5, 83 (1954); Изв. Сектора платины ИОНХ-АН СССР, **32**, 61 (1955).
428. Пешкова В. М., Шленская В. И., Соколов С. С. Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **11**, 328 (1960).
429. Пещевицкий Б. И., Птицын Б. В., Лескова Н. М. Изв. СО АН СССР, серия хим., № 11, 143 (1962).
430. Пилипенко А. Т., Середа И. П., Семчинская З. А. Изв. СО АН СССР, сер. хим., № 9, 91 (1970).
431. Пилипенко А. Т., Данилова В. Н., Лисиченок С. А. Там же, стр. 3.
- 431а. Пилипенко Л. Т., Маркова Л. В., Каплан М. Л. Ж. аналит. химии, **25**, 2414 (1970).
432. Пилипенко А. Т., Маслей Н. Н. Укр. хим. ж., **33**, 730 (1967).
433. Пилипенко А. Т., Маслей Н. Н., Каретникова Е. А. Ж. аналит. химии, **23**, 80 (1968).
434. Пилипенко А. Т., Ольхович П. Ф. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 40.
435. Пилипенко А. Т., Ольхович П. Ф. Укр. хим. ж., **34**, 83, 281 (1968).
436. Пилипенко А. Т., Середа И. П. Ж. аналит. химии, **16**, 73 (1961); Ж. неорган. химии, **6**, 413 (1961).
437. Пилипенко А. Т., Середа И. П. Укр. хим. ж., **27**, 257 (1961).
438. Пилипенко А. Т., Середа И. П. Там же, стр. 524.

439. *Пилипенко А. Т., Вдовенко М. Е., Каплан М. Л.* Тезисы докладов 8-го Сoвещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 76.
- 439а. *Пицко О. И., Усатенко Ю. И., Аришкевич А. М.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., Металлургия, 1971, стр. 112.
440. *Пичков В. Н., Звягинцев О. Е., Силицын Н. М.* Ж. неорган. химии, **11**, 2560 (1966).
441. *Пичков В. Н., Прокофьева И. В., Шубочкин Л. К., Моргунов А. Ф.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 37.
442. *Плаксин И. Н.* Опробование и пробирный анализ. М., Металлургиздат, 1947.
443. *Плаксин И. Н., Маренков Е. А.* Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 209 (1948).
444. *Плаксин И. Н., Семенова Н. Я., Саянко А. Э.* Сб. «Усовершенствование метода пробирного анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 8.
445. *Плаксин И. Н., Тэтару С. А.* Гидрометаллургия с применением ионитов. М., «Металлургия», 1964, стр. 149.
446. *Подгорнова В. С., Амирханова Т. Б.* Научн. труды Ташкентского ун-та, вып. 263, 77 (1964).
447. *Попа Г., Негошо Д., Байулеску Г. Ж.* аналит. химии, **14**, 322 (1959).
448. *Попель А. А., Требелева Т. И.* Уч. записки Казанского ун-та, **124**, 147 (1965).
449. *Попов А. Н., Қононов Ю. С., Макаров М. К.* Изв. СО АН СССР, № 11, серия хим., № 11, 50 (1966).
450. *Поповичева Н. К., Бирюков А. А., Шленская В. И.* Ж. неорган. химии, **9**, 1482 (1964).
451. *Прайс В.* Регистрация ядерного излучения. М., ИЛ, 1960.
452. *Пржевальский Е. С., Шленская В. И.* Вестн. МГУ, серия физ.-мат. и ест. наук, **3**, 61 (1952).
453. *Пржевальский Е. С., Шленская В. И., Матерных Л. Ф.* Вестн. МГУ, серия физ.-мат. и ест. наук, № 4, 71 (1954); № 1, 111 (1957).
454. *Пржевальский Е. С., Шленская В. И., Огаркова Е. Ф.* Вестн. МГУ, № 10, 59 (1954).
455. *Прокофьева И. В.* Автореферат кандидатской диссертации. М., ИОНХ АН СССР, 1958.
456. *Прокофьева И. В., Буканова А. Е.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 36.
457. *Прокофьева И. В., Буканова А. Е.* Ж. аналит. химии, **20**, 598 (1965).
458. *Прокофьева И. В., Буканова А. Е., Глуховецкая Н. П., Пичков В. Н.* Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 197.
459. *Прокофьева И. В., Гинзбург С. И., Федоренко Н. В., Пичков В. Н., Юзько М. И., Буканова А. Е., Чалисова Н. Н., Езерская Н. А., Фомина Т. А., Ивченко А. П.* Ж. аналит. химии, **26**, 348 (1971).
460. *Прокофьева И. В., Пичков В. Н., Буканова А. Е., Шубочкин Л. К.* РЖХим, **1970**, 19В71.
461. *Прокофьева И. В., Федоренко Н. В.* Ж. неорган. химии, **13**, 1348 (1968).
462. *Птицын Б. В.* Ж. общ. химии, **15**, 277 (1945).
463. *Птицын Б. В., Земсков С. В., Николаев А. В.* ДАН СССР, **167**, 112 (1966).
464. *Пушкарев В. В., Багратсов В. Ф.* Коллоидн. ж., **24**, 238 (1962).
465. *Пшеницын Н. К.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 7 (1948).
466. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И.* Ж. неорган. химии, **2**, 112 (1957).
467. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **24**, 100, 115 (1949).
468. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **25**, 192 (1950).
469. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **28**, 214 (1954).
470. *Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **32**, 20 (1955).

471. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 48; Ж. неорган. химии, 4, 301 (1959).
472. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г. Ж. неорган. химии, 5, 832 (1960).
473. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Сальская Л. Г. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 64 (1948).
474. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И., Прокофьева И. В. Ж. аналит. химии, 17, 343 (1962).
475. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 60 (1948).
476. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А., Ряхова Л. М. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 103.
477. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А., Ряхова Л. М. Сб. «Вопросы анализа благородных металлов». Новосибирск, 1963, стр. 72.
478. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А., Ряхова Л. М. Ж. неорган. химии, 2, 1057 (1957).
479. Пшеницын Н. К., Головня В. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 111 (1948).
480. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. Ж. аналит. химии 14, 81 (1959).
481. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. Ж. аналит. химии, 16, 196 (1961).
482. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. Ж. неорган. химии, 2, 172 (1957).
483. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. Ж. неорган. химии, 5, 1068 (1960); 6, 613 (1961).
484. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А., Бардин М. Б. Ж. аналит. химии, 14, 469 (1969).
485. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А., Ратникова В. Д. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 70.
486. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А., Ратникова В. Д. Ж. неорган. химии, 3, 1791 (1958).
487. Пшеницын Н. К., Ивоина О. М. Ж. неорган. химии, 2, 121 (1957).
488. Пшеницын Н. К., Ивоина О. М. Зав. лаб., 24, 1185 (1958).
489. Пшеницын Н. К., Красиков С. Е. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 14, 19 (1937).
490. Пшеницын Н. К., Муромцев Б. А., Сальская Л. Г. Сб. «Методы анализа платиновых металлов». М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 3.
491. Пшеницын Н. К., Некрасова Г. А. Ж. аналит. химии, 12, 205 (1957); Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 30, 126, 156 (1955).
492. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В. Ж. неорган. химии, 2, 569 (1957); 7, 258 (1962).
493. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В. Ж. неорган. химии, 3, 996 (1958).
494. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 30, 176 (1955).
495. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В., Буканова А. Е. Ж. аналит. химии, 16, 606 (1951).
496. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В., Буканова А. Е. Ж. аналит. химии, 18, 761 (1963).
497. Пшеницын Н. К., Прокофьева И. В., Калинина А. Е. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 15.
498. Пшеницын Н. К., Симановский П. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 17, 123, 135 (1940).
499. Пшеницын Н. К., Федоренко Н. В. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 23.
500. Пшеницын Н. К., Федоренко Н. В. Ж. аналит. химии, 14, 588 (1959).
501. Пшеницын Н. К., Федоренко Н. В. Ж. неорган. химии, 2, 2375 (1957).
502. Пшеницын Н. К., Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 22, 76 (1948).
503. Пшеницын Н. К., Федоров И. А., Симановский П. В. Там же, стр. 22.
504. Пшеницын Н. К., Юзько М. И. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 37.

505. *Пишеницын Н. К., Юзько М. И., Сальская Л. Г.* Там же, стр. 29.
506. *Пишеницын Н. К., Яковлева Е. А.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 43 (1948).
507. *Радушев А. В., Чечнева А. Н.* Сб. «Определение микропримесей», вып. 2. М., изд. ДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1968, стр. 43; Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 69.
508. *Радушев А. В., Чечнева А. И., Ковалев Е. Г.* Ж. аналит. химии, **23**, 1410 (1968).
509. *Раковский Э. Е., Хвостова В. П., Кореневская Н. Б., Любимова Л. Н.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 135.
510. Реакции и реактивы для качественного анализа неорганических соединений (под ред. Комаровского А. С.). М.—Л., Госхимиздат, 1950.
511. *Резник Б. Е., Бедняк Н. А.* Ж. аналит. химии, **23**, 1502 (1968).
512. *Реми Г.* Курс неорганической химии. М., «Мир», 1966.
513. *Репин С. А.* Ж. прикл. химии, **20**, 46 (1947).
514. *Речниц Г. А.* Электроанализ при контролируемом потенциале. Л., «Химия», 1964, стр. 61.
515. *Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я.* Тезисы докладов Всесоюзного симпозиума по спектральному анализу. Тбилиси, 1969, стр. 64.
516. *Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я.* Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов». М. Цветметинформация, 1967, стр. 68.
517. *Рубинович Р. С., Золотарева Н. Я., Шпидлер А. З.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 78; Уч. записки НИИ геологии Арктики. Региональная геология, вып 14, 168 (1969).
518. *Рубинович Р. С., Эпштейн Р. Я., Социальская О. Н.* Ж. аналит. химии, **18**, 216 (1963).
519. *Рубинштейн А. М., Сокол С. К.* Ж. прикл. химии, **32**, 930 (1959).
520. *Руденко Н. П., Кордюкевич В. О.* Ж. аналит. химии, **23**, 1061 (1968); Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 32.
521. *Руднев Н. А., Малофеева Г. И.* Ж. аналит. химии, **18**, 859 (1963); сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 27.
522. *Ружников М. С., Шеина К. С.* Сб. «Анализ благородных металлов». М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 184.
- 522а. *Рябов А. Н., Житникова В. М.* Ж. неорган. химии, **14**, 1871 (1969).
523. *Рябов А. Н., Семенов И. Н., Кожин И. И.* Ж. неорган. химии, **13**, 1701 (1968).
524. *Рябчиков Д. И.* Ж. аналит. химии, **1**, 47 (1946).
525. *Рябчиков Д. И.* Ж. прикл. химии, **17**, 326 (1944).
526. *Рябчиков Д. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 33 (1948).
527. *Рябчиков Д. И.* Сб. «Исследование в области хроматографии». М., Изд-во АН СССР, 1952, стр. 178.
528. *Рябчиков Д. И., Вольнец М. П.* Ж. аналит. химии, **21**, 1348 (1966); **23**, 521, 947 (1968); **24**, 72, 1211, 1477 (1969).
529. *Рябчиков Д. И., Нерсесова С. В.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **18**, 100 (1945).
530. *Савада Тосио, Като Саказ.* РЖМет, **1963**, ЗК104; РЖХим, **1963**, 10Г120; 11Г137.
531. *Саввин С. Б.* Арсеназо III. М., Атомиздат, 1966.
532. *Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф.* Ж. аналит. химии, **23**, 813 (1968).
533. *Саввин С. Б., Прописцова Р. Ф., Оханова Л. А.* Ж. аналит. химии, **24**, 1634 (1969); Talanta, **16**, 423 (1969).
534. *Саввин С. Б., Розовский Ю. Г., Прописцова Р. Ф., Лихонина Е. А.* Ж. аналит. химии, **25**, 423 (1970).
535. *Саввин С. Б., Соколовская Л. А., Оханова Л. А., Прописцова Р. Ф.* Труды Комиссии по аналит. химии АН СССР, **17**, 187 (1969).

536. Сачкова Н. Д., Чайковская Л. П. Тезисы докладов 6-го Всесоюзного совещания по анализу благородных металлов. Красноярск, 1963, стр. 37.
537. Сегада А. С. Ж. аналит. химии, **24**, 1058 (1969).
538. Селиверстов Н. С. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 80 (1948).
539. Семенов И. Н., Колбин Н. И. Ж. неорган. химии, **7**, 219 (1962).
540. Семенова Н. Я. Тезисы докладов 6-го Всесоюзного совещания по анализу благородных металлов. Красноярск, 1963, стр. 30.
541. Семенова Н. Я., Санько А. Э. Сб. «Анализ благородных металлов». М., Цветметинформация, 1965, стр. 169.
542. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. М., «Мир», 1964.
543. Середа И. П., Маслей Н. Н. Укр. хим. ж., **32**, 755 (1966).
544. Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Д. Таблица изотопов. М., ИЛ, 1956.
545. Сиенко М., Плейн Р., Хестер Р. Структурная неорганическая химия. М., «Мир», 1968.
546. Сильванович Ю. А. Автореферат кандидатской диссертации. Ташкент, Институт ядерной физики АН УзССР, 1969.
547. Сильванович Ю. А., Ганиев А. Г., Холмарова Т. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 135.
548. Сильниченко В. Г., Долянина Ю. В. Зав. лаб., **35**, 1159 (1969).
549. Синицын Н. М., Звягинцев О. Е., Травкин В. Ф. ДАН СССР, **160**, 370 (1965).
550. Синицын Н. М., Пичков В. Н. Экстракция платиновых металлов в гидрометаллургии. М., ЦНИИ информации и технико-экономических исследований цветной металлургии, 1967.
551. Синицын Н. М., Пичков В. Н., Звягинцев О. Е. Радиохимия, **8**, 545 (1966).
552. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. М., «Наука», 1964.
553. Скворцов Н. П., Мехрушева Л. И., Бузланова М. М. Зав. лаб., **32**, 808 (1966).
554. Смирнов С. М. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 62.
555. Сонгина О. А., Османов Х. К., Рожественская Э. Б., Гутермахер Т. К. Ж. аналит. химии, **22**, 1170 (1967).
556. Сонгина О. А., Пащенко А. И., Маслова П. И. Зав. лаб., **31**, 661 (1965).
557. Спектральный анализ в геологии и геохимии. М., «Наука», 1967, стр. 243.
558. Стенина Н. И., Агасян П. К. Ж. аналит. химии, **20**, 196 (1965); **21**, 1223 (1966).
- ✓ 559. Стенина Н. И., Агасян П. К. Ж. аналит. химии, **20**, 351 (1965).
560. Стенина Н. И., Агасян П. К. Ж. аналит. химии, **21**, 965 (1966).
- ✓ 561. Стенина Н. И., Агасян П. К., Беренцвейг Г. А. Ж. аналит. химии, **22**, 91 (1967).
562. Стенина Н. И., Крылов Ю. А., Агасян П. К. Ж. аналит. химии, **21**, 1319 (1966).
563. Стрельников Н. П., Кашлинская С. Э., Литвинская И. И., Рылова Н. А. Зав. лаб., **34**, 926 (1968).
564. Стрельникова Н. П., Лыцова Г. Г. Зав. лаб., **26**, 142 (1960).
565. Стрельникова Н. П., Ткаченко Л. А. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 61.
566. Стыркас А. Д. Там же, стр. 149.
567. Сухоручкина А. С., Усатенко Ю. И. Труды Днепропетровского хим.-технол. ин-та, **16**, 35 (1963).
568. Сырокомский В. С. ДАН СССР, **46**, 280, 307 (1945).
569. Сырокомский В. С. Изв. АН СССР, ОХН, **46**, 280 (1945).
570. Сырокомский В. С., Губельбанк С. М. Ж. аналит. химии, **4**, 146 (1949).
571. Сырокомский В. С., Прошенкова Н. Н. Ж. аналит. химии, **1**, 85 (1946).
572. Сырокомский В. С., Прошенкова Н. Н. Ж. аналит. химии, **2**, 247 (1947).
573. Сырцова Г. П., Болгарь Г. С. Ж. неорган. химии, **14**, 2425 (1969).
574. Сырцова Г. П., Чан-Тхи Там Дан, Болгарь Г. С. Там же, стр. 2429.
575. Талалаев В. М. Ж. аналит. химии, **19**, 1163 (1964).

576. *Галалаев В. М. Ж.* Аналит. химии, **21**, 1443 (1966).
577. *Тананаев И. В.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **21**, 203 (1948).
578. *Тананаев И. В., Левина М. И.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 114 (1948).
579. *Тананаев Н. А.* Бесстружковый метод анализа черных, цветных и драгоценных сплавов. Свердловск — Москва, Металлургиздат, 1948, стр. 180.
580. *Тананаев Н. А., Михалчишин С. Т. Ж.* прикл. химии, **7**, 613 (1934).
581. *Талипов Ш, Т., Нигай К. Г., Хакимходжаев Н.* Научн. труды Ташкентского ун-та, вып. 288, 100 (1967).
582. *Темкин О. Н.* Кинетика и катализ, **5**, 192 (1964).
583. *Терехович С. Л.* Вопросы общей и прикладной физики (Труды первой республиканской конференции по вопросам общей и прикладной физики. Алма-Ата, 1969, «Наука», стр. 218).
584. *Терехович С. Л.* Зав. лаб., **34**, 426 (1968).
585. *Терехович С. Л.* Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 79.
586. *Тихвинская Т. И.* Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1969.
587. *Тихонова Л. П., Яцимирский К. Б. Ж.* аналит. химии, **23**, 1413 (1968).
- 587а. *Тихонова Л. П., Яцимирский К. Б., Сварковская И. П. Ж.* аналит. химии, **25**, 1766 (1970).
588. *Толумбара А. И., Усатенко Ю. И.* Зав. лаб., **32**, 807 (1966).
589. *Торопова В. Ф., Яковлева Г. С. Ж.* аналит. химии, **1**, 290 (1946).
590. *Тредвелл Ф. Р., Голл В. Г.* Курс аналитической химии. М.—Л., Госхимиздат, 1940, стр. 14.
591. *Тронев В. Г., Бондин С. М.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **17**, 143, 153 (1940).
592. *Тронев В. Г., Бондин С. М.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 194 (1948).
593. Труды института по изучению платины и других благородных металлов. Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, **4**, 339, 347, 356 (1926).
594. *Тулгога Ф. М., Усатенко Ю. И., Гарус З. Ф., Ткачева Д. М.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 44.
595. *Уварова К. А., Усатенко Ю. И.* Труды Днепропетр. хим.-техн. ин-та, **12**, 22, 177 (1961); Укр. хим. ж., **29**, 2 (1963).
596. *Уманский Я. С.* Рентгенография металлов и полупроводников. М., «Металлургия», 1969.
597. *Уно Г., Акихама С.* РЖХим, **1961**, 15Д8.
598. *Усатенко Ю. И., Заморская Т. В.* Зав. лаб., **29**, 291 (1963); Сб. «Новые методы анализа на металлургических и металлообрабатывающих заводах». М., «Металлургия», 1964, стр. 124.
599. *Усатенко Ю. И., Супрунович В. И.* ДАН СССР, **153**, 622 (1963); Изв. АН ЛитовССР, серия хим., № 1, 18 (1963).
600. *Усатенко Ю. И., Супрунович В. И.* Изв. АН СССР, серия хим., № 2, 4 (1963).
601. *Усатенко Ю. И., Толумбара А. И.* Зав. лаб., **31**, 34 (1965).
602. *Усова М. С., Гаева Н. Ф.* Труды Уральского политехнич. ин-та им. С. М. Кирова, **57**, 201 (1956).
603. *Усова М. С., Пушкарева З. В., Левченко О. И.* Там же, стр. 192.
604. *Фалеев П. В.* Зав. лаб., **14**, 1422 (1948).
605. *Фасман А. В., Кутюков Г. Г., Сокольский Д. В. Ж.* неорган. химии, **10**, 1338 (1965).
606. *Федоренко Н. В.* Автореферат кандидатской диссертации. М., ИОНХ АН СССР, 1960.
607. *Федоренко Н. В., Иванова Т. И. Ж.* неорган. химии, **10**, 721 (1965).
608. *Федоренко Н. В., Филимонова В. Н.* Зав. лаб., **4**, 402 (1964).
609. *Федоров И. А.* Родий. М., «Наука», 1966.
610. *Федорова Т. И., Яцимирский К. Б. Ж.* аналит. химии, **20**, 283 (1967).
611. *Ферсман А. Е.* Геохимия, т. 1, Л., ОНТИ, 1933, стр. 19.
- 611а. *Филиппов А. П., Зятковский В. М., Яцимирский К. Б. Ж.* аналит. химии, **25**, 1769 (1970).

612. Филиппов М. П., Гущина А. Ф. Ж. аналит. химии, **19**, 480 (1964).
613. Фирсова И. Н., Рысева Т. В. Сб. «Анализ благородных металлов.» М., Цветметинформация, 1965, стр. 206.
614. Фирсова И. Н., Рысева Т. В., Савчукова М. Г., Потылица И. Г. Сб. «Анализ благородных металлов.» М., Цветметинформация, 1965, стр. 199.
615. Флетчер Д. М., Мартин Ф. С. Сб. «Химия ядерного горючего.» М., Госхимиздат, 1956, стр. 385.
616. Фридман И. Д. Сб. «Материалы совещания по применению ионного обмена в цветной металлургии.» М., Цветметинформация, 1957, стр. 88.
617. Фридман И. Д., Попова Н. Н. Труды научно-исслед. горноразвед. ин-та Нигризолото, **23**, 105 (1957).
618. Фролова З. С., Шлеина Т. Т., Бузланова М. М. Зав. лаб., **34**, 412 (1968).
619. Фрумина Н. С., Горюнова Н. Н., Мустафин И. С. Сб. «Применение органических реактивов в анализе.» Изд-во Саратовского ун-та, 1966, стр. 68.
620. Хадеев В. А., Глазунова Л. А. Узб. хим. ж., **3**, 24 (1959).
621. Хаситани Хироси, Иосида Хидзё, Мотадзима Кэидзи РЖХим, **1969**, 20Г129.
622. Хвостова В. П. Автореферат кандидатской диссертации. М., МГУ, 1968.
623. Хвостова В. П., Шленская В. И. Сб. «Инструментальные методы анализа благородных металлов.» М., Цветметинформация, 1967, стр. 51; Труды Центрального научно-исслед. горноразвед. ин-та, вып. 86, часть 2, 154 (1959).
624. Хвостова В. П., Шленская В. И. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 70.
625. Хвостова В. П., Шленская В. И., Годлевский М. Н. Сб. «Инструментальные методы анализа благородных металлов.» М., Цветметинформация, 1967, стр. 41.
626. Хвостова В. П., Шленская В. И., Годлевский М. Н. Труды ЦНИГРИ, вып. 77, 206 (1967).
627. Хейфиц А. Л., Катченков С. М. Изв. АН СССР, серия физ., **11**, 301 (1947).
628. Хейфиц А. Л., Катченков С. М. Там же, стр. 696.
- 628а. Хитров В. Г., Белоусов Г. Е. Ж. прикл. спектроскопии, **14**, 5 (1971).
629. Ходашева Т. С. Ж. структурн. химии, **6**, 678 (1965).
630. Ходашева Т. С., Бокий Г. Б. Ж. структурн. химии, **1**, 138 (1960).
631. Цируле Я. А., Банковский Ю. А., Ивиньш А. Ф., Атакс Я. В. Изв. АН ЛатвССР, серия хим., № 2, 135 (1963).
632. Цюе Чень-хуань, Ян Ло-линь. РЖХим, **1964**, 14В108.
633. Чалисова Н. Н., Гинзбург С. И. Ж. неорганич. химии, **14**, 216 (1969).
634. Чапракова Л. В., Талипов Ш. Т., Джиянбаева Р. Х. Научные труды Ташкентского ун-та, вып. 284, 76 (1967).
635. Ченцова М. А., Юфа Т. П., Левин В. Г. Сб. «Анализ благородных металлов.» М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 181.
636. Черкашевич К. В. Аптечное дело, **9**, 32 (1960).
637. Черняев И. И. Избранные труды, т. 1. М., «Наука» (в печати).
638. Черняев И. И., Бобков А. В. Ж. неорганич. химии, **9**, 2253 (1964).
639. Черняев И. И., Земсков С. В., Птицын Б. В. Ж. неорганич. химии, **10**, 1309, 2404 (1965).
640. Черняев Л. А. Сб. «Усовершенствование методов спектрального анализа благородных металлов.» М., Цветметинформация, 1967, стр. 22.
641. Чечнева А. Н., Подчайнова В. Н. Труды Уральского политехнич. ин-та им. С. М. Кирова, **163**, 47 (1967).
642. Чечнева А. Н., Радущев А. В. Ж. аналит. химии, **23**, 1059 (1968).
- 642а. Чиж Н. Ф., Карасев К. А., Кузьмичев Г. В. Сб. «Поведение благородных металлов в некоторых металлургических процессах», вып. 1. Красноярск, 1969, стр. 68.
643. Чугаев Л. А. Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, **7**, 138 (1929).
644. Чугаев Л. А. Там же, стр. 205.
645. Чугаев Л. А. Избранные труды, т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1954.
646. Чугаев Л. А. J. Chem. Soc., **105**, 2192 (1914); Z. anorg. Chem., **46**, 144 (1905).

647. Чугаев Л. А. *Compt. rend.*, **167**, 235 (1918).
648. Чулкова Н. Е., Оробинская В. А., Дмитриева Г. А., Иванова В. П., Назаренко Р. М., Шепетько И. Г. Тезисы 8-го Совещания по химии, технологии и анализу благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 77.
649. Шарипова Ш. Т., Джилянбаева Р. Х., Талипов Ш. Т. ДАН УзбССР, № 12, 24 (1967); Труды Ташкентского ун-та, вып. 323, 39 (1968).
650. Шарона Р. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **14**, 165 (1937).
651. Шафран И. Г., Бажанова Л. А., Морозова Л. А. Зав. лаб., **35**, 557 (1969).
652. Шахова П. Г. Зав. лаб., **32**, 1201 (1966).
653. Шашкин М. А. Автореферат кандидатской диссертации. Свердловск, Уральский политехнический институт им. С. М. Кирова, 1956.
654. Шварц Д. М., Аброскина Л. П. Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 130.
655. Шейнцис О. Г. Ж. общ. химии, **8**, 596 (1938).
- 655а. Швыдка Л. Ф., Тулюпа Ф. М., Толумбара А. И., Усатенко Ю. И. Сб «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 102.
656. Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1962.
657. Шестерова И. П., Костылев Н. Ф., Талипов Ш. Т. Сб. «Применение органических реагентов в аналитической химии». Саратов, изд. Саратовск. ун-та, 1966, стр. 60.
658. Шилов А. Е., Шилова А. К., Бородко Ю. Г. Кинетика и катализ, **7**, 786 (1966).
659. Шленская В. И. Вестн. МГУ, серия хим., № 2, 69 (1960).
660. Шленская В. И., Бикбулатов А. Б. Вестн. МГУ, серия хим., № 6, 51 (1961).
661. Шленская В. И., Бирюков А. А. Вестн. МГУ, серия хим., № 4, 75 (1963).
662. Шленская В. И., Бирюков А. А. Вестн. МГУ, серия хим., № 3, 65; № 5, 81 (1964).
663. Шленская В. И., Бирюков А. А. Ж. неорган. химии, **11**, 54 (1966).
664. Шленская В. И., Бирюков А. А., Кадомцева В. М. Ж. неорган. химии (в печати).
665. Шленская В. И., Бирюков А. А., Морякова Л. Н. Ж. неорган. химии, **14**, 496 (1969).
666. Шленская В. И., Бирюков А. А., Московкина Е. М. Ж. неорган. химии, **11**, 600 (1966).
667. Шленская В. И., Бирюков А. А., Тихвинская Т. И., Воронина Л. Н. Ж. неорган. химии, **14**, 3331 (1969).
668. Шленская В. И., Бирюков А. А., Шумкова Н. Г. Ж. аналит. химии, **21**, 702 (1966).
669. Шленская В. И., Ефимова В. Г. Вестн. МГУ, серия хим., **4**, 56 (1962).
670. Шленская В. И., Ефременко О. А., Олейникова С. В., Алимарин И. П. Изв. АН СССР, серия хим., № 8, 1648 (1969).
671. Шленская В. И., Пискунов Е. М. Вестн. МГУ, серия хим., № 18, 35 (1963).
672. Шленская В. И., Пискунов Е. М., Хвостова В. П. Вестн. МГУ, серия хим., № 4, 62 (1964).
673. Шленская В. И., Тихвинская Т. И., Бирюков А. А., Алимарин И. П. Изв. АН СССР, серия хим., № 10, 2141 (1967).
674. Шленская В. И., Хвостова В. П. Ж. аналит. химии, **23**, 237 (1968).
675. Шленская В. И., Хвостова В. П. Сб. «Инструментальные методы анализа благородных металлов». М., Цветметинформация, 1967, стр. 51.
676. Шленская В. И., Хвостова В. П., Пешкова В. М. Ж. аналит. химии, **17**, 598 (1962).
677. Шленская В. И., Шумкова Н. Г., Бирюков А. А. Ж. аналит. химии, **25**, 2155 (1970).
678. Шмеляковский Я. Е. Химия и технология топлив и масел, **3**, 56 (1958).
679. Шубочкин Л. К., Прокофьева И. В., Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Буканова А. Е., Юзько М. И., Чалисова Н. Н., Дьяконова Т. И. Сб. «Анализ и технология благородных металлов». М., «Металлургия», 1971, стр. 26.
680. Шубочкин Л. К., Шубочкина Е. Ф., Голубничая М. А., Сорокина Л. Д. Ж. неорган. химии, **16**, 1659 (1971).

681. *Шугам Е. А., Школьниковая Л. М.* Кристаллохимия, 1965. Итоги науки. М., ВНИИТИ, 1967, стр. 5.
682. *Шулаков П. Г., Алянчикова В. Н., Морозова Н. Ф., Семенова Н. Я.* Тезисы докладов 8-го Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов. Новосибирск, 1969, стр. 129.
683. *Шульман В. М., Дубинский В. И.* Изв. СО АН СССР, серия хим., № 3, 25 (1966).
684. *Шустер Я. А., Зайцев П. М., Актотенко Н. С.* Ж. апалит. химии, 22, 1388 (1967).
685. *Штокало М. И.* Зав. лаб., 34, 19 (1969).
686. *Штокало М. И.* Укр. хим. ж., 35, 839 (1969).
687. *Щекоцихина Р. Л., Моторкина Р. К.* Ж. аналит. химии, 17, 604 (1962).
688. *Щекоцихина Р. Л., Пешкова В. М., Шленская В. И.* Вестн. МГУ, серия хим., 38 (1962).
689. *Щербов Д. П., Гладышева Г. П., Иванкова А. И.* Сб. «Исследование цветных и флуоресцентных реакций для определения благородных металлов». Алма-Ата, 1969, стр. 74.
690. *Щербов Д. П., Иванкова А. И., Введенская И. Д., Гладышева Г. П.* Там же, стр. 79, 85.
691. *Щукарев С. А., Лобанева О. А., Иванова М. А., Кононова М. А.* Вестн. ЛГУ, серия физ.-хим., № 10, 152 (1961); № 6, 140 (1964).
692. *Щукарев С. А., Лобанева О. А., Иванова М. А., Кононова М. А.* Ж. неорган. химии, 9, 2791 (1964).
693. *Щукарев С. А., Лобанева О. В., Кононова М. А.* Вестн. ЛГУ, серия физ.-хим., № 4, 149 (1965).
694. *Щукарев С. А., Колбин Н. И., Рябов А. Н.* Ж. неорган. химии, 5, 1900, 1931, (1960).
695. *Юрист И. М., Тюкова З. В.* Зав. лаб., 28, 798 (1962).
696. *Юшко-Захарова О. Е., Иванов В. В., Разина И. С., Черняев Л. А.* Геохимия, минералогия и методы определения элементов платиновой группы. М., «Недра», 1970.
697. *Якиманец Е. М., Тананаев А. Н., Шабашова Н. В.* Применение трилона Б в анализе цветных сплавов. Свердловск, изд-во Уральского политехнического ин-та, 1963, стр. 58.
698. *Яковлев П. Я., Малинина Р. Д.* Тионалид в анализе металлов. М., «Металлургия», 1969.
699. *Яковлев Ю. В.* Ж. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 9, 162 (1964).
700. *Якшин М. М., Езучевская В. М.* Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 21, 187 (1948).
701. *Якшин М. М., Палкина Н. А.* Там же, стр. 175.
702. *Яцимирский К. Б.* Кинетические методы анализа. М., «Химия», 1967.
703. *Яцимирский К. Б., Калинина В. Е.* Изв. высших учебных заведений. Химия и хим. технология, 7, 385 (1965).
704. *Яцимирский К. Б., Калинина В. Е., Морозова Р. П., Федорова Т. И.* Труды Ивановск. химико-технолог. ин-та, юбилейный выпуск. Иваново, 1968, стр. 68.
705. *Яцимирский К. Б., Павлова В. К., Скуратов В. И.* Зав. лаб., 31, 525 (1965).
706. *Яцимирский К. Б., Пархоменко Н. В.* Ж. аналит. химии, 18, 229 (1963).
707. *Ackerman G., Köthe J. Z.* analyt. Chem., 231, 252 (1967).
708. *Adámek A., Obrusnik J., Kukula F., Krivanek M.* Nucl. Activat. Techn. Life Sci., 1967, 189.
709. *Adams G. E., Broszkiewicz R., Michael B.* Trans. Faraday Soc., 64, 1256 (1968).
710. *Adams D. M., Chandler P. J.* Chem. and Ind., N 6, 269 (1965).
711. *Adams D. M., Chandler R. J., Churchill R. G. J.* Chem. Soc. (A), 1967, 1272.
712. *Adams D. M., Gebbie H. A.* Spectrochim. Acta, 19, 925 (1963).
713. *Adams D., Mellor D. P.* Austr. J. Sci. Res., 5, (A), 577 (1952).
714. *Adamson M. G.* Austr. J. Chem., 20, 2517 (1967).
715. *Adamson M. G. J.* Chem. Soc. (A), 1968, 1370.
716. *Adamson A. W., Grunland J. M. J.* Am. Chem. Soc., 73, 5508 (1951).

717. Addison C. C., Ward B. G. Chem. Comm., London, **6**, 155 (1966).
718. Afgan B., Dagnall R., Thomson K. Talanta, **14**, 715 (1967).
719. Agarwall K. Z. anorg. allgem. Chem., **307**, 205 (1961).
720. Agarwall K., Beamish F. E. Z. analyt. Chem., **211**, 265 (1965).
721. Agarwall K. P., Ghos S. K. Chim. analyt., **48**, 264 (1966).
722. Alcock C. B., Hooper G. W. Proc. Roy. Soc. (London), **254A**, 551(1960).
723. Alikhan M., Morris D. F. J. Less-Common Met., **13**, 53 (1967).
724. Allan J. Spectrochim. acta, **18**, 259 (1962).
725. Allan W. J., Beamish F. E. Anal. Chem., **22**, 451 (1950); **24**, 840, 1569 (1952).
726. Allan W., Beamish F. Anal. Chem., **24**, 1608 (1952).
727. Alvarez R. Anales dir. gen. ofic. quim. nacl. Buenos Aires, **2**, 88 (1949); C. A., **45**, 63f (1951).
728. Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, Norwalk USA, Perkin-Elmer, 1968.
729. Anderson C. J., Del Grosso R., Ortner M. H. Anal. Chem., **33**, 646 (1961).
730. Anderson C. J., Keeler R. A. Anal. Chem., **26**, 213 (1954).
731. Anderson J. S., Mc Connell J. J. Inorg. Nucl. Chem., **1**, 371 (1955).
732. Anderson L. H., Yost D. M. J. Am. Chem. Soc., **60**, 1822 (1938).
733. Anderson S. N., Basolo F. Inorg. Synt., **7**, 214, 216 (1963).
734. Anil de K., Chittaranjan S. Separat. Sci., **2**, 11 (1967).
735. Anil de K., Rahaman S. M. Analyst, **89**, 795 (1964).
736. Aoyama S., Watanabe K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **76**, 597 (1955).
737. Aprile F., Martin D. S. Inorg. Chem., **1**, 551 (1962).
738. Archibald E., Gale W. J. Chem. Soc., **121**, 2849, 2852 (1922).
739. Ashizawa T. Japan Analyst., **10**, 449, 555 (1961).
740. Attack F. J. Chem. Soc., **103**, 1317 (1913).
741. Athavale V., Karnik M., Sathe R., Venkatasubramanian V. Indian J. Chem., **5**, 585 (1967).
742. Atkinson R. Analyst, **79**, 368 (1954).
743. Atwell M., Heberl J. Appl. Spectroscopy, **23**, 480 (1969).
744. Atwood D., De-Vries T. J. Am. Chem. Soc., **83**, 1509 (1961).
745. Atwood D., De-Vries T. J. Am. Chem. Soc., **84**, 2659 (1962).
746. Ayres G. Anal. Chem., **25**, 1622 (1953).
747. Ayres G., Alsop J. Anal. Chem., **31**, 1135 (1959).
748. Ayres G., Berg E. Anal. Chem.; **24**, 465 (1952).
749. Ayres G., Bolleter W. Anal. Chem., **29**, 72 (1957).
750. Ayres G., Briggs T. Analyt. chim. acta, **26**, 340 (1962).
751. Ayres G., Forrester I. J. Inorg. Nucl. Chem., **3**, 365 (1957).
752. Ayres G., Johnson F. Analyt. chim. acta, **23**, 448 (1960).
753. Ayres G., Maddin C. Anal. Chem., **26**, 671 (1954).
754. Ayres G., Martin J. Analyt. chim. acta, **35**, 181 (1966).
755. Ayres G., Mc Clory R. W. Anal. Chem., **36**, 133 (1964).
756. Ayres G., Mc Donald C. W. Analyt. chim. acta, **30**, 40 (1964).
757. Ayres G., Meyer A. Anal. Chem., **23**, 299 (1951).
758. Ayres G., Narang B. Analyt. chim. acta, **24**, 241 (1961).
759. Ayres G., Tuffly B. Anal. Chem., **24**, 949 (1952).
760. Ayres G., Tuffly B., Forrester J. Anal. Chem., **27**, 1742 (1955).
761. Ayres G., Quick Q. Anal. Chem., **22**, 1403, 1501 (1950).
762. Ayres G., Wells W. Ibid., p. 317.
763. Ayres G., Yanota H. Anal. Chem., **31**, 1985 (1959); **36**, 138 (1964).
764. Ayres G., Young F. Anal. Chem., **22**, 1277, 1281 (1950).
765. Ayres G., Young F. Anal. Chem., **24**, 165 (1952).
766. Babel D., Deigner P. Z. anorg. allgem. Chem., **339**, 57 (1965).
767. Backhouse J., Dwyer F. J. J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, **83**, 134, 146 (1949).
768. Baedeker P. A., Ehmann W. D. Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 329 (1965).
769. Bagliano G., Ossicini L. J. Chromatogr., **19**, 412 (1965).
770. Baulescu Gh., Greef C., Danet F. Analyst, **94**, 354 (1969).

771. *Baiulescu Gh., Greef C., Danet F., Moldevenanu S.* An. Univ. Bucuresti, ser. stiint. natur., Chim., **16**, 151 (1967).
772. *Baiulescu Gh., Lazar C., Cristescu C.* Analyt. chim. Acta, **24**, 463 (1961).
773. *Baiulescu Gh., Popa Gh. M.* Rev. chim. (RPR), **10**, 12, 710 (1959).
774. *Vajzang B., Jaraguš M.* Гласник Хем. друштва, Београд, **31**, 409 (1966); РЖХим, 1969, 5Г84.
775. *Balchok A. S., Drichamer H. G. J.* Chem. Phys., **35**, 356 (1961).
776. *Banerjca D., Basolo F., Pearson R. G., J.* Am. Chem. Soc., **79**, 4055 (1957).
777. *Banerje S. K., Garg M. Z.* anorg. allgem. Chem., **325**, 6, 315 (1963).
- 777a. *Banks C., Barnum D. J.* Am. Chem. Soc., **80**, 3579, 4767 (1958).
778. *Banks C., O'Laughlin J.* Anal. Chem., **29**, 1412 (1957).
779. *Banks C., Smith R.* Analyt. chim. acta, **21**, 308 (1959).
780. *Banks C., Uooker D.* Anal. Chem., **28**, 79 (1956).
781. *Banks C., Vander Haas R., Wander Val. R. J.* Am. Chem. Soc., **77**, 324 (1955).
782. *Barabos S., Vinoric J.* Z. analyt. Chem., **36**, 2365 (1964).
783. *Bard A.* Anal. Chem., **32**, 623 (1960).
784. *Bardocz A., Varsanyi W.* Magyar Kem. Folyoirat, **60**, 292 (1954).
785. *Barefoot R. R., Beamish F. E.* Anal. Chem., **22**, 451 (1950); **24**, 840 (1952).
786. *Barefoot R. R., Donnell W. J., Beamish F. E.* Anal. Chem., **23**, 514 (1951).
787. *Bark L. S., Brandon D.* Talanta, **10**, 1189 (1963).
788. *Bark L. S., Brandon D.* Talanta, **12**, 781 (1965); **16**, 497 (1969).
789. *Bark L. S., Duncan G., Graham R.* Analyst., **92**, 31, 347 (1967).
790. *Bark L. S., Griffin D.* Ibid., p. 162.
791. *Barnighausen H., Handa K. B. J.* Less-Common Met., **6**, 226 (1964).
792. *Baruett W. B.* Atomic Abs. Newsletter, **8**, 46 (1969).
793. *Basch H., Gray H. B.* Inorg. Chem., **6**, 365 (1967).
794. *Basset J., Leton G., Vogel A.* Analyst, **92**, 279 (1967).
795. *Bate G. L., Huizenga J. R.* Geochim. Cosmochim. Acta, **27**, 345 (1963).
796. *Bate G. L., Huizenga J. R.,* Ibid., p. 962.
797. *Batlett N., Rao P. R.* Chem. Comm., 1965, 253; Angew Chem., **80**, 453 (1968).
798. *Banbury L. M., Beamish F. E.* Z. analyt. Chem., **211**, 178 (1965).
799. *Bavay J. C., Nowogrocki G., Tridot G.* Bull. Soc. chim. France, No 6, 2026, 2030 (1967).
800. *Beamish F. E.* Analyt. chim. Acta, **44**, 253 (1969).
801. *Beamish F. F.* Mikrochim. Acta, 1964, 349.
802. *Beamish F. E.* Talanta, **1**, 3 (1958).
803. *Beamish F. E.* Talanta, **2**, 258 (1959).
804. *Beamish F. E.* Talanta, **5**, 1 (1960).
805. *Beamish F. E.* Talanta, **12**, 739 (1965).
806. *Beamish F. E.* Talanta, **13**, 773 (1966).
807. *Beamish F. E.* Talanta, **14**, 991 (1967).
808. *Beamish F. E.* Ibid., p. 1133.
809. *Beamish F. E., Chung K. S., Chow A.* Ibid., p. 1.
810. *Beamish F. E., Mc Bryde W. A.* Anal. Chem., **25**, 16 (1953).
811. *Beardeley D. A., Briscoe G. B., Ruzicka J., Williams M.* Talanta, **13**, 328 (1966).
812. *Belcher R.* Analyst, **88**, 749, 1051 (1963).
813. *Belew W. L., Wilson G. R., Corbin L. T.* Anal. Chem., **33**, 886 (1961).
814. *Bell C. F., Rose D. R.* Talanta, **12**, 696 (1965).
815. *Bell W., Tagami M. J.* Phys. Chem., **70**, 640 (1966).
816. *Bell W., Tagami M., Inyard R.* Ibid., p. 2048.
817. *Bendilo D., Casillas J., Pino F.* Inform. quim. analit., **20**, 69 (1966).
818. *Benedetti-Pichler A., Rochele J.* Mikrochim. Acta, **24**, 16 (1938).
819. *Benrath A.* Z. anorg. Chem., **135**, 233 (1924).
820. *Bera B., Chakrabartty M.* Anal. Chem., **38**, 1419 (1966); Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 383 (1969).
821. *Bera B., Chakrabartty M.* Analyt. chim. acta, **33**, 564 (1965).
822. *Bera B., Chakrabartty M.* Indian J. Appl. Chem., **29**, 75 (1966).
823. *Bera B., Chakrabartty M.* Mikrochim. Acta, **6**, 1094 (1966).
824. *Bera B., Chakrabartty M.* Mikrochem. J., **11**, 420 (1966).

825. *Bera B., Chakrabartty M.* Talanta, **13**, 1186 (1966).
826. *Beran P., Burian M., Dolezal J. J.* Electroanal. Chem., **4**, 105 (1962).
827. *Beran P., Cihalik J., Dolezal J., Simon V., Zýka J.* Chem. listy, **47**, 1309, 1315 (1953).
828. *Beran P., Dolezal J.* Chem. listy, **50**, 349 (1956); Coll. Czech. Chem. Comm., **21**, 808 (1956).
829. *Beran P., Dolezal J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 608, 1472, 1481 (1958).
830. *Beran P., Dolezal J.* Coll. Czech. Chem., Comm., **24**, 1341 (1959).
831. *Berecki-Biedermann C.* Arkiv Kemi, **19**, 35 (1962); **20**, 437 (1963).
832. *Berecki-Biedermann C.* Arkiv Kemi, **26**, 391 (1967).
833. *Berecki-Biedermann C.* Proc. 7 ICCS, **161**, 4A9 (1962).
834. *Berg E., Joumans H.* Analyt. chim. acta, **25**, 366 (1961).
835. *Berg E., Joumans H.* Ibid., p. 470.
836. *Berg E., Law E.* Analyt. chim. Acta, **24**, 248 (1962).
837. *Berg E., Moseley H.* Anal. Letters, **2**, 259 (1969).
838. *Berg E., Sanders J.* Analyt. chim. acta, **38**, 377 (1967).
839. *Berg E., Senn W.* Anal. Chem., **27**, 1255 (1955).
840. *Berg E., Senn W.* Analyt. chim. acta, **19**, 109 (1958).
841. *Berge H., Jeroschewski P.* Z. analyt. Chem., **210**, 167 (1965).
842. *Berger W., Elvers H.* Z. analyt. Chem., **171**, 185 (1959).
843. *Berka A., Dvořák V., Nêmes I., Zýka J.* Analyt. chim. acta, **23**, 380 (1960).
844. *Berka A., Zýka I.* Chem. listy, **50**, 829 (1956).
845. *Berman S., Beamish F., Mc Bryde W.* Analyt. chim. acta, **15**, 363 (1956).
846. *Berman S., Goodhue E.* Canad. J. Chem., **37**, 370 (1959).
847. *Bernard H., Grass F.* Mikrochim. Acta, 1956, 426.
848. *Berman S., Ironside R.* Canad. J. Chem., **36**, 1151 (1958).
849. *Berman S., Mc Bryde W. A.* Analyst., **81**, 566 (1956).
850. *Berman S., Mc Bryde W. A.* Canad. J. Chem., **36**, 835 (1958).
851. *Beyermann K.* Z. analyt. Chem., **200**, 161, 183 (1964).
852. *Bezdek M., Menel J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **30**, 711 (1965).
853. *Binkman U. A. T., de Vries G., Van Dalen E. J.* Chromatogr., **25**, 447 (1966), **31**, 182 (1967).
854. *Biswas S. R., Mukerji I. A.* Indian J. Chem., **6**, 51 (1968).
855. *Blasius E.* Chromatographic methods in analytical and preparative inorganic chemistry. Stuttgart, 1958, p. 283.
856. *Blasius E., Fischer M.* Z. analyt. Chem., **177**, 412 (1960); **178**, 28 (1960).
857. *Blasius E., Gottling W.* Z. analyt. Chem., **162**, 423 (1958).
858. *Blasius E., Preetz W.* Chromatogr. Rev., **6**, 191 (1964); Z. anorg. allgem Chem., **335**, 16 (1965).
859. *Blasius E., Preetz W., Schmitt R. J.* Inorg. Nucl. Chem., **19**, 115 (1961).
860. *Blasius E., Rexin D.* Z. analyt. Chem., **179**, 105 (1961).
861. *Blasius E., Wachtel U.* Z. analyt. Chem., **142**, 341 (1954).
862. *Bobtelsky M., Cohen M.* Analyt. chim. acta, **22**, 485, 532 (1960); **23**, 42 (1960).
863. *Bobtelsky M., Eisenstadter J.* Analyt. chim. acta, **16**, 479 (1957).
864. *Bobtelsky M., Eisenstadter J.* Analyt. chim. acta, **17**, 579 (1957).
865. *Bobtelsky M., Eisenstadter J.* Analyt. chim. acta, **20**, 352 (1959).
866. *Bobtelsky M., Mayer B.* Analyt. chim. acta, **15**, 164, 373 (1956).
867. *Bode H.* Z. analyt. Chem., **133**, 95 (1951).
868. *Bode H.* Z. analyt. Chem., **143**, 182 (1954).
869. *Bode H.* Z. analyt. Chem. **144**, 165 (1955).
870. *Bode H., Arnsward W.* Z. analyt. Chem., **185**, 179 (1962).
871. *Bode H., Arnsward W.* Z. analyt. Chem., **193**, 415 (1963).
872. *Bognár J., Jellinek O.* Magyar Kém. Folyóirat, **67**, 143 (1961); Ibid., p. 195.
873. *Bognár J., Sarosi S.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **29**, 131, 251, 383, 395, 472 (1961).
874. *Bognár J., Sarosi S.* Acta Chim. Acad. Scient., **35**, 23 (1963).
875. *Bognár J., Sarosi S.* Magyar Kém. Folyóirat, **67**, 143, 147, 193, 198 (1961).
876. *Bognár J., Sarosi S.* Z. analyt. Chem., **187**, 457 (1962).
877. *Bognár J., Sipas L.* Mikrochim. Ichnoanal. Acta, **1963**, 1066.

878. *Boni A. L.* Anal. Chem., **32**, 599 (1960).
879. *Box W. D.* Nucl. Applic., **2**, 259, 299 (1966).
880. *Brandstetr J., Křivánek M., Vřeštal J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 2596 (1961).
881. *Brandstetr J., Vřeštal J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **26**, 392 (1961); **27**, 1798 (1962).
882. *Branica M., Mesaric S.* Croatica Chem. Acta, **30**, 81, 89 (1958).
883. *Brauer J.* Handbook of Preparative Inorganic Chemistry. N. Y., Academic Press, 1965, p. 1597.
884. *Breckenridge J., Singer S.* Canad. J. Res., **25B**, 49 (1947).
885. *Brémard C., Nowogrocki G., Tridot G.* Bull. Soc. chim. France, No. 5, 1961 (1968).
886. *Brewer L.* Chem. Rev., **52**, 1 (1953).
887. *Bridges K. L., Chang J. C.* Inorg. Chem., **6**, 619 (1967).
888. *Briggs S. H. J.* Am. Chem. Soc. **48**, 2127 (1926).
889. *Brito F., Lewis D.* Arkiv Kemi, **26**, 391, 401 (1967).
890. *Brodersen K.* Angew. Chem. **73**, 437 (1961).
891. *Brodersen K., Machmer P.* Z. Naturforsch., Ser. B, **17**, 127 (1962).
892. *Brodersen R., Moers F., Schnering H.* Naturwissenschaften, **52**, 205 (1965).
- 892a. *Brodersen K., Thiele G., Holle B.* Z. anorg. allgem. Chem., **369**, 154 (1969).
893. *Brooks R. R., Ahrens L. H.* Spectrochim. Acta, **16**, 783 (1960) (1969).
894. *Brooks R. R., Ahrens L. H., Taylor S. R.* Geochim. Cosmochim. Acta, **18**, 162 (1960).
895. *Brown D. R., Russell D. R., Sharp D. W. A.* J. Chem. Soc., Ser. A., **1966**, 18.
896. *Buchtela K., Lesigang M.* Radiochim. Acta, **1**, 208 (1963).
897. *Buckingham D., Dwyer I., Sargeson A.* Inorg. Chem., **5**, 1243 (1966).
- 897a. *Buckley J.* Analyt. chim. acta, **52**, 379 (1970).
898. *Budesinsky B., Menclova B.* Talanta, **15**, 986 (1968).
899. *Buvidaiite M.* Z. anorg. Chem., **230**, 286 (1937).
900. *Bunting Th. G., Meloan C. E.* Anal. Chem., **40**, 435 (1968).
901. *Burger K.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **40**, 261 (1961).
902. *Burger K.* Talanta, **8**, 77 (1961).
903. *Burger K., Dyrssen D.* Acta Chem. Scand., **17**, 1489 (1963).
904. *Burger K., Dyrssen D.* Acta Chem. Scand., **40**, 261 (1964).
905. *Burger K., Korecz L., Tóth A.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **55** (1), 1 (1968).
906. *Burger K., Ruff I.* Acta Chim. Acad. Scien. Hung., **41**, 75 (1964).
907. *Burger K., Ruff I. J.* Inorg. Nucl. Chem., **27**, 179 (1965).
908. *Burger K., Ruff I., Papp-Molnar E.* Ann. Univ. Scien. Budapest. de Rólando Eötvös Nominata, Sec. chim., **7**, 49 (1965).
909. *Burke K. W., Yoe J. H.* Talanta, **10** (12), 1267 (1963).
910. *Burriel F., Pino-Perez F.* An. Real Soc. españ. Física Quim., Ser. B, **47**, 261 (1951).
911. *Burriel F., Pino-Perez F.* Ibid., **47**, 653, 657 (1951).
912. *Burstall F., Davies G., Linstead R., Wells R. A. J.* Am. Chem. Soc., **72**, 516 (1950).
913. *Burstall F., Forrest P., Kember N., Welles R.* Ind. Eng. Chem., **45**, 1648 (1953).
914. *Buscarons F., Afello J.* Inform. Quim. Anal., **20**, (2), 31 (1966); Zbl., **44**, 1830 (1968).
915. *Buscarons F., Buscarons S.* Analyt. chim. acta, **32**, 568 (1965).
916. *Buscarons F., Espinos J.* Chim. Anal., **48** (6), 336 (1966).
917. *Briscol G., Humphries S.* Talanta, **16**, 1403 (1969).
918. *Busch D., Bailar J. J.* Am. Chem. Soc., **78**, 716 (1956).
919. *Busch D., Prospero J. M., Naumann R.* Anal. Chem., **31**, 885 (1959).
920. *Busch M., Densen P.* Anal. Chem., **20**, 121 (1948).
921. *Busch R. H.* Z. Naturforsch., **56**, 130 (1950).
922. *Buschabeck C., Hartmann H.* Z. phys. Chem. (Frankfurt), **11**, 120 (1957).
923. *Cabral P. J.* Inorg. Nucl. Chem., **26**, 1637 (1964).

924. *Cady H. H.* U. S. Atomic Energy Com., UCRL — 3757, 81 (1957); C. A., 51, 13629 (1957).
925. *Cady H. H., Connick R. E.* J. Am. Chem. Soc., 79, 4242 (1957).
926. *Campbell P. F., Ortner M. J., Anderson C. J.* Anal. Chem., 33, 58 (1961).
927. *Carlton J. K.* Anal. Chem., 22, 1072 (1950).
928. *Carrington A., Jorgensen C. K.* Met. Phys., 4, 395 (1961).
929. *Carrington A., Symons M. C. R.* J. Chem. Soc., 1960, 284.
930. *Cartledge G. J.* Phys. Chem., 60, 1468 (1956).
931. *Casassas E., Eek L., Rosal J.* Inform. quim. analit., 19, 135 (1965); PЖХИМ, 1966, 11Г98.
932. *Casey A., Robb W.* Nature, 198, 581 (1963).
933. *Caton R., Freund H.* Anal. Chem., 36, 15 (1964).
934. *Cerco E., Markham J.* Anal. Chem., 38, 1426 (1966).
935. *Champ P., Fauconnier P., Duval C.* Analyt. chim. acta, 10, 443 (1954).
936. *Chang J., Garner C. S.* Inorg. Chem., 4, 209 (1965).
937. *Charronat R.* Ann. de chim. (Paris), 16 (10), 1 (1931).
938. *Chaston J. C.* Platinum Metals Rev., 13, 28 (1969).
939. *Chatt J., Gamlen G. A., Orgel Z. E.* J. Chem. Soc., 1958, 486.
940. *Chawba R. S., Dutt Y., Singh P. R.* Talanta, 16, 119 (1969).
941. *Cheneley R. B., Osmond R. G.*, U. S. Atomic Energy Res. Establ., C/S 1870, 10 (1956).
942. *Cheng K.* Anal. Chem., 26, 1894 (1954).
943. *Cheng K., Bray R. H.* Anal. Chem., 27, 782 (1955).
944. *Cheng K., Goydich B. L.* Microchem. J., 10, 158 (1966).
945. Chromatographic and electrophoretic techniques (Ed. by G. Smith), vol. 2. Zone electrophoresis. London, 1960.
946. *Chung K. S., Beamish F. E.* Analyt. chim. acta, 43, 357 (1968).
947. *Chung K. S., Beamish F. E.* Talanta, 15, 823 (1968).
948. *Cihalik J., Dolezal J., Simon W., Žyka J.* Chem., listy, 48, 28 (1954).
949. *Cilindro L. G., Martin D. C. J.* Radioanal. Chem., 3, 195, 2743 (1969).
950. *Claassen H. H., Selig H., Malm J. G., Chernick C. L., Weinstock B.* J. Am. Chem. Soc., 83, 2390 (1961).
951. *Clem R., Hoffman E.* Anal. Chem., 40, 945 (1968).
952. *Clem R., Hoffman E.* Anal. Chem., 37, 86 (1965); 38, 926 (1966).
953. *Cloete F. L. D., Ortage R. F., White E. A. D.* J. Mater. Sci., 4, 21 (1969).
954. *Cluett M. L., Berman S. S., Mc Bryde W. A. E.* Analyst, 80, 204 (1955).
955. *Coburn H. G., Beamish F. E., Lewis C. L.* Anal. Chem., 28, 1297 (1956).
956. *Cola M.* Gazz. chim. ital., 90, 1037 (1960).
957. *Cola M., Perotti A.* Gazz. chim. ital., 94, 191 (1964).
958. *Cola M., Perotti A.* Rend. Inst. Lombardo Sci. e Letter., Sci. mat., fis., chim. e geol., 98, 554 (1964).
- 958a. *Colton R., Farshing R. H.* Austr. J. Chem., 21, 589 (1968).
959. *Comeron A. J., Cibson N. A.* Analyt. chim. acta, 40, 413 (1968).
960. *Connery J., Cover R.* Anal. Chem., 40, 87 (1968).
961. *Connick R. E.* Advances in the Chemistry of the coordination compounds. Ed. by Stanley Kirschner. N. Y., 1961, p. 15.
962. *Connick R. E., Fine D. A.* J. Am. Chem. Soc., 82, 4187 (1960); 83, 3414 (1961).
963. *Connick R. E., Hurley C. R.* J. Am. Chem. Soc. 74, 5012 (1952).
964. *Connick R. E., Hurley C. R.* J. Phys. Chem., 61, 1018 (1957).
965. *Cock G. B., Srespi M. B. A., Minczewski J.* Talanta, 10, 917 (1963).
966. *Corain B., Poe A. J.* J. Chem. Soc. (A), 1967, 1318.
967. *Cotton F. A., Mague J. T.* Inorg. Chem., 5, 317 (1966).
968. *Cotton T., Woolf A.* Anal. Chem., 31, 176 (1959).
969. *Coufalik F., Svach M.* Z. analyt. Chem., 173, 113 (1960).
970. *Cover R., Meites L.* J. Am. Chem. Soc., 83, 4706 (1961).
971. *Cozzi D., Pantani F. J.* Electroanal. Chem., 2, 72 (1961).
972. *Cozzi D., Pantani F.* Ibid., p. 230.
973. *Cozzi D., Pantani F. J.* Inorg. Nucl. Chem., 8, 385 (1958).
974. *Craig J. C., Post O.* Anal. Chem., 21, 500 (1949).

975. *Cramer R. D., Wilkinson G., Young J. F. J.* Am. Chem. Soc., **87**, 658 (1965).
976. *Croceş T. H., Keays R. R., Hsieh S. J.* Radioanalyt. Chem., **1**, 487 (1968).
977. *Croitoru V., Popa Gr.* An. Univ. Bucureşti, Ser. ştiinţ. natur., Chim., **15** (1), 119 (1966); **15** (2), 23 (1966); C. A., **68**, 9076r (1968).
978. *Croitoru V., Popa Gr.* An. Univ. Bucureşti, Ser. ştiinţ. natur., Chim., **16**, 9, 35 (1967); **17**, 67 (1968).
979. *Crouch E. A. C., Cook G. G. J.* Inorg. Nucl. Chem., **2**, 223 (1956).
980. *Crowell W., Baumbach H. J.* Am. Chem. Soc., **57**, 2607 (1935).
981. *Crowell W., Brinton R., Evanson R. J.* Am. Chem. Soc., **60**, 1105 (1938).
982. *Crowell W., Heyrowsky J., Engelmeir D.*, J. Am. Chem. Soc., **63**, 2888 (1941).
983. *Crowell W. R., Kirschman H. D. J.* Am. Chem. Soc., **51**, 175, 1695 (1929); **54**, 1324 (1932).
984. *Crowell W., Jost D. J.* Am. Chem. Soc., **50**, 374 (1928).
985. *Currah J. E., Mc Bryde W. A. E., Cruikshank A. J., Beamish F. E.* Ind. Engng Chem., Anal. Ed., **18**, 120 (1946).
986. *Currah J. E., Fischel A., Mc Bryde W. A. E., Beamish F. E.* Anal. Chem., **24**, 1980, (1952).
987. *Dahn T., Viguie J.* Analyt. chim. acta, **33**, 532 (1965).
988. *Dalziel J. A. W., Kealey D.*, Analyst, **89**, 411 (1964).
989. *Das M. K., Chakrabartty M. M.*, Microchem. J., **11**, 13 (1966).
990. *Das M. K., Majumdar A. K., Chakrabartty M. M.*, Mikrochim. Acta, **1965**, 1124.
991. *Datta R. L. J.* Am. Chem. Soc., **35**, 1186 (1913); **36**, 1017 (1914); J. Chem. Soc., **103**, 426 (1913).
992. *Datta S. K. J.* Indian Chem. Soc., **32**, 785 (1955).
993. *Datta S. K. Z.* analyt. Chem., **148**, 259 (1955).
994. *Datta S. K. Z.* analyt. Chem., **155**, 241 (1957).
995. *Dave J. S., Talati A. M. J.* Indian Chem. Soc., **36**, 735, 838 (1959).
996. *Davidson C., Jameson R. F.* Trans. Faraday Soc., **61**, 133 (1965).
997. *Davidson C. M., Jameson R. F.* Ibid., p. 2462.
998. *Day P., Smith M. F., Williams R. T. P. J.* Chem. Soc. (A), 1968, 668.
999. *De A. K., Rahaman M.* Analyst, **89**, 795 (1964).
1000. *Dean J.* Analyst, **85**, 621 (1960).
1001. *Deily J. R.* Atomic Abs. Newsletter, **6**, 1 (1967).
1002. *Delépine M.* Ann. de chim., **4**, 115 (1959).
1003. *Delépine M.* Bull. Soc. chim. France, No. 5, 350 (1938).
1004. *Delépine M.* Compt. rend. Acad. Sci., **251**, 2633 (1960).
1005. *Delépine-Tard M.* Ann. de chim., **4**, 282 (1935).
1006. *Dema J., Voici V.*, Studii şi cercetări de chim. Acad. R. P. R., **8**, 323 (1960).
1007. *Dema J., Voici V.* Ibid., p. 173.
1008. *Desideri P., Pantani F.* Ric. sci., **2**, 265 (1961).
1009. *Desideri P., Pantani F.* Talanta, **8**, 235 (1961).
1010. *Dickinson J. R., Johnson K. E.* Canad. J. Chem., **45**, 1631, 2457 (1967).
1011. *Dinnin J.* Anal. Chem., **39** (12), 1491 (1967).
1012. *Dinstl G., Hecht F.* Mikrochim. Ichmoanal. Acta, **1963**, 895.
1013. *Dognal R. M., El Ghamry M. T., West T. S.*, Talanta, **15**, 1353 (1968).
1014. *Doht R. Z.* analyt. Chem., **64**, 37 (1924).
1015. *Domingos A. J., Domingos A. M., Cabral J. M. J.* Inorg. Nucl. Chem., **31**, 2563 (1969).
1016. *Dornay J. D. H., Nowacki W.* Crystal Data N. Y., 1954.
1017. *Donou T., Nakagawa G., Hayashi M. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **81**, 1703 (1960); PЖХим, **1961**, 15Д91.
1018. *Douglas W., Magee R. J.* Electroanal. Chem., **5**, 171 (1963).
1019. *Dreyer R.* Kernenergie, **5**, 559, 618 (1962).
1020. *Dreyer R., Dreyer J. Z.* Chem., **3**, 151 (1963).
1021. *Dreyer R., Dreyer J. Z.* Chem., **4**, 106 (1964).
1022. *Dreyer R., Dreyer J., Kettin D.* Z. phys. Chem. (Leipzig), **224**, 199 (1963).

1023. *Droll N. A., Block B. P., Fernelius W. E.* Z. phys. Chem. (Frankfurt), **61**, 1000 (1957).
1024. *Drouggl Z., Elding L. J., Gustafson L.* Acta Chem. scand., **21**, 1647 (1967).
1025. *Drudiny L. F., Shupack S. J.* J. Chromatogr., **24**, 491 (1966).
1026. *Dubrisay R.* Compt. rend., **225**, 300 (1947).
1027. *Duke J. F., Stawpert W.* Analyst, **85**, 671 (1960).
1028. *Dutt N. K., Sanayal G. S., Nag K.* Analyt. chim. acta, **41**, 331 (1968).
1029. *Dutt N. K., Sen Sarma K. P.* Analyt. chim. acta, **23**, 531 (1960); J. Indian Chem. Soc., **39**, No. 1, 20 (1962).
1030. *Dutt N. K., Sen Sarma K. P.* Sci. and Cult., **23**, 249 (1957).
1031. *Dutt N. K., Seshadri T.* Analyt. chim. acta, **47**, 571 (1969).
1032. *Duval C., Champ P., Fanconnier P.* Analyt. chim. acta, **12**, 138 (1955).
1033. *Duval C., Champ P., Fanconnier P.* Analyt. chim. acta, **20**, 152 (1959).
1034. *Duval R.* Analyt. chim. acta, **3**, 21 (1943).
1035. *Dwyer F. P., Backhouse A.* J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **83**, 138 (1949).
1036. *Dwyer F. P., Garvan F.* J. Am. Chem. Soc., **82**, 4823 (1960).
1037. *Dwyer F. P., Gibson N.* Nature, **165**, 1012 (1950).
1038. *Dwyer F. P., Gibson N.* Analyst, **76**, 104 (1951).
1039. *Dwyer F. P., Guarfas E. C.* J. Proc. Roy. Soc. N. S., Wales, **84**, 123 (1950).
1040. *Dwyer F. P., Hogarth S.*, Inorg. Synt., **5**, 204, 206 (1957).
1041. *Dwyer F. P., Hogarth J. W. J.* Am. Chem. Soc., **77**, 6152 (1955).
1042. *Dwyer F. P., Hogarth S. W. J.* Proc. Soc. N. S. Wales, **84**, 194 (1950).
1043. *Dwyer F. P., Humpoletz J., Nyholm R. J.* Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **80**, 183, 242 (1947).
1044. *Dwyer F. P., Mc Kenzie H., Nyholm R. J.* Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **81**, 216 (1947).
1045. *Dwyer F. P., Mellor D. J.* Am. Chem. Soc., **57**, 605 (1935); J. Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **68**, 107 (1935).
1046. *Dwyer F. P., Nyholm R. S. J.* Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **75**, 122 (1941); **78**, 266 (1946); **79**, 126 (1946).
1047. *Dwyer F. P., Nyholm R. S., Rogers L. J.* Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **81**, 267 (1948).
1048. *Dybczynski R., Maleszewska H.* Analyst, **94**, 527 (1969).
1049. *Dyke J. F., Stawpert W.* Analyst, **85**, 671 (1960).
1050. *Dyrssen D., Svensk Kem. Tidskr.*, **75**, 618 (1963).
1051. *Earshaw A., Figgs B. H., Lewis J., Nyholm R. S.* Nature, **179**, 1121 (1957).
1052. *Earshaw A., Figgs B. N., Lewis J., Peacock R. D.* J. Chem. Soc., **1961**, 3132.
1053. *Egli A. K.*, Z. analyt. Chem., **194**, 401 (1963).
1054. *Eichner P.* Bull. Soc. chim. France, No. 6, 2051 (1967).
1055. *Eick J. D., Caul H. J., Smith D. L., Rasberry S. D.* Techn. News Bull., Natl. Bur. Stand. U. S., June (1966).
1056. *El-Awady A. A., Bounsall E. J., Garner C. S.*, Inorg. Chem., **6**, 79 (1967).
1057. *Elding L. I.* Acta chem. scand., **20**, 2559 (1966); **24**, 2546 (1970).
1058. *Elding L. I., Leden I.* Acta Chem. scand., **20**, 706 (1966).
1059. *El Ghaniry M., Frei R.* Talanta, **16**, 235 (1969).
1060. *El Guebely M. J.* Chim. Phys., **53**, 751 (1956).
1061. *El Guebely M.* Analyt. Chim. acta, **15**, 580 (1956).
1062. *El Guebely M., Haissinsky M. J.* Chim. Phys., **51**, 6, 290 (1954).
1063. *El Guebely M., Hallaba E., Azzam R. U. N.* International Conference on Peaceful Uses of Atomic Energy, 3d. Geneva, 1964, Proc. No. 823.
1064. *Elliott D. E., Banks C. V.* Analyt. chim. acta, **33**, 237 (1963).
1065. *Embry W., Ayres G.* Anal. Chem., **40**, 1499 (1968).
1066. *Emschwiller J.* Compt. rend. acad. sci., **248**, 959 (1959).
1067. *Endicott J., Taube H.* Inorg. Chem., **4**, 437 (1965).
1068. *English F.* Anal. Chem., **22**, 1501 (1950).
1069. *Englmann R.* Molec. Phys., **6**, 345 (1963).
1070. *Erch-Kang Wang., Wei-chin Sung.* Hua Hsueh Hsueh Pao, **31** (5), 384 (1965); C. A., **64**, 7360 (1966).
1071. *Erch-Kang Wang., Wei-chin Sung.* Scientia Sinica **15**, 645 (1966).

1072. *Erinc G., Magee R. J.* *Analyt. chim. acta*, **31**, 197 (1964).
1073. *Eshelman H. C., Dyer J., Armentor J.* *Analyt. chim. acta*, **32**, 411 (1965).
1074. *Eskonazi R., Backovan J., Levitis R. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 521 (1966).
1075. *Evans H. B., Bloomquist C. A., Hughes J. P.* *Anal. Chem.*, **34**, 1692 (1962).
1076. *Faris J. P.* *Anal. Chem.*, **32**, 520 (1960).
1077. *Fassel V.* *Analyt. Chem.*, **39**, 466 (1967).
1078. *Faye G. H.* *Anal. Chem.*, **37**, 259, 296, 696 (1965).
1079. *Faye G. H., Inman N. R.* *Anal. Chem.*, **33**, 278 (1961).
1080. *Faye G. H., Inman W. R.*, *Anal. Chem.*, **34**, 972 (1962).
1081. *Faye G. H., Inman W. R.*, *Anal. Chem.*, **35**, 985 (1963).
1082. *Faye G. H., Inman W. R.* *Talanta*, **3**, 277 (1960).
1083. *Federico M., Taube U. J.* *Am. Chem. Soc.*, **90**, 7361 (1968).
1084. *Feigl F.* *Chemistry of specific, selective and sensitive reactions*. N. Y., Academic Press, 1949, p. 250.
1085. *Feigl F.* *Spot tests*. Amsterdam, Elsevier, 1954.
1086. *Feigl F., Fränkel E.* *Ber.*, **65**, 540 (1932).
1087. *Feigl F., Suter U. J.* *Chem. Soc.*, **1948**, 378.
1088. *Fenn E., Nyholm R. S., Owston P. G., Turco A. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 387 (1961).
1089. *Fergusson J. E., Robinson B. H., Roper W. R.* *J. Chem. Soc.*, **1962**, 2113.
1090. *Fernandes F.* *Atomic Abs. Newsletter*, **8**, 90 (1969).
1091. *Fetscher C. A. C. A.*, **61**, 4972f (1964).
1092. *Fine D. J.* *Inorg. Chem.*, **8**, 1014 (1969); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2731 (1970).
1093. *Firsching F. H.* *Adv. Analyt. Chem. and Instrument*, **4**, 1 (1965).
1094. *Flashka H.* *Mikrochim. Acta*, **1953**, 226.
1095. *Flashka H., Hiske J.* *Microchem. J.*, **11**, 517 (1966).
1096. *Fleischer D., Freiser H. J.* *Phys. Chem.*, **66**, 389 (1962).
1097. *Fletcher J. M. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 277 (1958).
1098. *Fletcher J. M., Brown P. G. M., Gardner E. R., Hardy C. J., Weein A. G., Woodhead J. L. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 154 (1959).
1099. *Fletcher J. M., Gardner W. E., Hooper E. W., Hyde K. P., Moore F. H., Woodhead J. L.* *Nature*, **199**, 1089 (1963).
1100. *Fletcher J. M., Greenfield B., Hardy C., Scargill D., Woodhead J. J.* *Chem. Soc.*, 1961, **2000**.
1101. *Fletcher J. M., Jenkins J. L., Lever F. M., Martin F. S., Powell A. P., Todd R. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 138 (1955).
1102. *Fletcher J. M., Woodhead J. L.* *Proc. 7, ICCO*, 164 (1962).
1103. *Fletcher J. M., Woodhead J. L.* *At. Energ. Res. Estab. Harwell, Berkshira, Chem. Rept.* 41237 (1962).
1104. *Fletcher J. M., Woodhead J. L. J.* *Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1517 (1965).
1105. *Flükkeema D. S., Schablaske R. V.* *Proc. Conf. Ind. Appl. X-ray Anal.*, Denver, 1957, p. 387.
1106. *Forscheri S., Lungagnani V., Martini S., Scibona G.* *Energia nucl.*, No. 7—8, 537 (1960).
1107. *Ford de D., Davidson W.* *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1469 (1951).
1108. *Forrester J. S., Ayres G. H. J.* *Phys. Chem.*, **63**, 1979 (1959).
1109. *Fortsythe J. H. M., Magee R. J., Wilson C. U.* *Talanta*, **3**, 324, 330 (1960).
1110. *Fournier R.* *Rev. met.*, **52**, 596 (1955).
1111. *Fraser J. G., Beamish F. E.* *Anal. Chem.*, **26**, 1474 (1954).
1112. *Fraser J. G., Beamish F. E., Mc Bryde W. A. E.* *Ibid.*, p. 495.
1113. *Frasson E., Pannatoni C., Zannetti C.*, *R. Acta Crystallogr.*, **12**, 1027 (1959).
1114. *Fu-Hai Tang, Shu-Tao-Tang, Wei-Chêng Li.*, *Wu-Li Hsueh Pao*, **15**, 331 (1959).
1115. *Fülöp K., Csanyi L.* *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **38**, 193 (1963).
1116. *Furman D. L.* *Atomic. Abs. Newslettér*, **8**, 105 (1969).
1117. *Furlani C., Zinato E.* *Atti Acad. Nat. Lincei Rendicoti. Cl. Sci fis. mat. e natur.*, **41**, 69 (1966).
1118. *Furlani C., Zinato E., Furlani F.*, *Atti. Accad. Naz. Lincei Rendicotti mat. e natur.*, **38**, 517 (1965).

1119. *Gabbe D., Hume N.* *Analyt. chim. acta*, **30**, 308 (1964).
1120. *Gagliardi E., Hohn P.* *Mikrochim Acta*, **1965**, 852.
1121. *Gagliardi E., Pietsch R.* *Monatsh. f. Chemie*, **82**, 432 (1951); **83**, 487 (1952).
1122. *Galloni E. E., Busch R. H.* *J. Chem. Phys.*, **20**, 198 (1952).
1123. *Garcica C. F., Carrido L. M.* *An Real. Soc. esp. fis y guim*, **58**, 397 (1962).
1124. *Gardner R. D., Hues A. D.* *Anal. Chem.*, **31**, 1488 (1959).
1125. *Gardner R., Ward C., Ashley W.* *U. S. Atomic Energy Comiss. Rept.*, 3176 (1965).
1126. *Gatehouse B. M., Willis J. B.* *Spectrochim. Acta*, **17**, 710 (1961).
1127. *Geilmann W., Neeb R.* *Z. anal. Chem.*, **152**, 96 (1956).
1128. *Geilmann W., Neeb R.*, *Z. Anal. Chem.*, **156**, 411, 420 (1957).
1129. *Gheorghiu C., Costea R.* *An. Univ. C. J. Parhon, Ser. stiint. natur.*, **9**, 69 (1960).
1130. *Gijbels R., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **29**, 289 (1963); **32**, 17 (1965).
1131. *Gijbels R., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **36**, 230 (1966).
1132. *Gijbels R., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **39**, 89 (1967).
1133. *Cijbels R., Hoste J.* *Analyt. chim. acta*, **41**, 419 (1968).
1134. *Gilbert H., Ayres G. H., Berg E. W.* *Anal. Chem.*, **25**, 980 (1953).
1135. *Gilchrist R.* *Chem. Revs.*, **32**, 277 (1943).
1136. *Gilchrist R.* *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **3**, 993 (1929).
1137. *Gilchrist R.* *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **6**, 421 (1931).
1138. *Gilchrist R.* *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **9**, 282 (1932).
1139. *Gilchrist R.*, *Ibid.*, p. 547.
1140. *Gilchrist R.* *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **12**, 283, 291 (1934).
1141. *Gilchrist R.* *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **20**, 745 (1938).
1142. *Gilchrist R.* *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **30**, 89 (1943); *Anal. Chem.*, **2**, 145 (1942).
1143. *Gilchrist R., Wichers E.* *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 2565 (1935).
1144. *Gillard R., Osborn J., Wilkinson G.* *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 4107 (1965).
- 1144a. *Gillet A. S.* *Mikrochim. Acta*, **1970**, 855.
1145. *Ginstrup O., Leden J.* *Acta chem. scand.*, **22**, 1163 (1968).
1146. *Gistin V. K., Sweet T. R.*, *Anal. Chem.*, **35**, 44 (1963).
1147. *Glemser O., Penschel G.* *Z. anorg. allgem. Chem.*, **28**, 44 (1955).
1148. *Glemser O., Roesly H. W., Hellberg K. H., Werther H.* *U. Ber.* **99**, 2652 (1966).
1149. *Gleu K., Hubolt R.* *Z. anorg. Chem.*, **223**, 305 (1935).
1150. *Gleu K., Schwab R.* *Angew. Chem.*, **62**, 320 (1950).
1151. *Gmelin's* *Handbuch der anorganische Chemie*, 8 Aufl. Verlag Chemie., Weinheim., **63**, **64** (1939); **65** (1940); **66**, **67**, **68** (1957).
1152. *Goemine A., Herman M., Eeckhaut Z.* *Analyt. chim. acta*, **28**, 512 (1963).
1153. *Godicki L., Rundle R.* *Acta Crystallogr.*, **6**, 487 (1953).
1154. *Goeb D. F., Trikha K. C., Sihgh K. P.* *Current Sci.*, **36**, 517 (1967).
1155. *Goldberg R., Helper L.* *Chem. Rev.*, **68**, 229 (1968).
1156. *Goldberg E., Uchogama A., Brawn H.* *Geochim. Cosmochim Acta*, **2**, 1 (1951).
1157. *Goldstein G.* *U. S. Atomic Energy Com. ORNL 2862*, 1960, p. 71.
1158. *Goldstein G., Manning D. L., Menisand O., Dean J. A.* *Talanta*, **7**, 269, 301 (1961).
1159. *Goleb J. A.* *Appl. Spectry*, **15**, 57 (1961).
1160. *Goleb J. A., Brody J. K.* *Ibid.*, p. 166.
1161. *Good M. L., Srevasitava S. C.*, *Talanta*, **12**, 181 (1965).
1162. *Gordon L., Ellefsen P. R., Wood G.* *Talanta*, **13**, 551 (1966).
1163. *Gorisema F. P., Cobble J. W.*, *J. Am. Chem. Sos.*, **81**, 5516 (1959); **83**, 4317 (1961).
1164. *Gothard E., Lenk M.* *Metall. u. Erz*, **32**, 95 (1935).
1165. *Graham R. J. T., Barh L. S., Tinsley D. A.*, *J. Chromatogr.*, **35**, 416 (1968).
1166. *Grantham L. R., Elleman T. S., Martin D. S.* *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2965 (1955).
1167. *Gregorowicz Z., Kilma Z.* *Z. analyt. Chem.*, **239**, 87 (1968).
1168. *Gregorowicz Z., Supwinska S.* *Mikrochim Acta*, **1967**, 546.
1169. *Griffith W.* *J. Chem. Soc.*, **1964**, 245.
1170. *Griffith W.* *The chemistry of the platinum metals. osmium, iridium, rhodium.* N. Y., Wiley, 1967.

1171. *Griffith W.* Quart. Rev., **19**, 254 (1965).
1172. *Griffith W., Wilkinson G. J.* Chem. Soc., **1959**, 1775, 2757.
1173. *Grimly R. T., Burns R. P., Inghram M. G. J.* Chem. Phys., **33**, 308 (1960).
1174. *Grimaldi F., Schnepfe M. C. A.*, **69**, 24256p (1968).
1175. *Grimaldi F. S., Schnepfe M. U. S. Geol. Surv. Prof. Pap.* No. 575 — C 141 (1967); *C. A.*, **67** 113439b (1967).
1176. *Grube G., Autenrieth H. Z.* Electrochem., **43**, 880 (1937).
1177. *Grube G., Autenrieth H. Z.* Electrochem., **44**, 296 (1938).
1178. *Grube G., Gu B. T. Z.* Electrochem., **43**, 297, 397, 400 (1937).
1179. *Grube G., Kesting E. Z.* Electrochem., **39**, 308, 948 (1933).
1180. *Grube G., Meyer K. Z.* Electrochem., **43**, 404 (1937).
1181. *Grube G., Nann H. Z.* Electrochem., **45**, 874 (1939).
1182. *Gueden de Carvalho R. A.* Analyt. chim. acta, **16**, 555 (1957).
1183. *Gupta H. K. L., Bhaudare M. A., Sogani N. C.* Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 215 (1967).
1184. *Gupta H. K. L., Jain T. S., Sogani N. C. J.* Indian Chem. Soc., **37**, 531 (1960).
1185. *Gupta H. K. L., Sogani N. C. J.* Indian. Chem. Soc., **38**, 771 (1961).
1186. *Gureshi M., Israil A. H.* Analyt. chim., acta, **41**, 523 (1968).
1187. *Gustin K. K., Sweet Th. R.* Anal. Chem., **35**, 44 (1963).
1188. *Hafem S.* Compt. rend. acad. sci., **240**, 977 (1955).
1189. *Haffty L., Riley L.* Talanta, **15**, 111 (1968).
1190. *Hagen S. Z.* Mikrochemie, **20**, 180 (1936).
1191. *Hahn-Weinheimer P. Z.* analyt. Chem., **162**, 161 (1958).
1192. *Haines R., Ryan D.* Canad. J. Res., **27B**, 72 (1949).
1193. *Hair M., Robinson P. J.* Chem. Soc., **1960**, 2775.
1194. *Hakkila E.* Talanta, **16**, 22 (1969).
1195. *Hallaba E., Azzam R., Anissa M. Z.* anorg. allgem. Chem., **324**, 233 (1963).
1196. *Halpern J., Pribanic M. J.* Am. Chem. Soc., **90**, 5942 (1968).
1197. *Handley T.* Anal. Chem., **35**, 991 (1963).
1198. *Handley T., Dean J.* Anal. Chem., **34**, 1312 (1962).
1199. *Hansen N.* Constitution of binary alloys. 2nd ed. N. Y., 1958.
1200. *Hanus J., Jilev A., Lukas J.* Chem., News, **131**, 401 (1925); **132**, 1 (1926).
1201. *Hara T., Sandell E.* Analyt. chim. acta, **23**, 65 (1960).
1202. *Hargeaves G. Peacock R. J.* Chem. Soc., **1960**; 2618; Proc. Chem. Soc. (London) **1959**, 85.
1203. *Harrar J., Shain I.* Anal. Chem., **38**, 1149 (1966).
1204. *Harris C.* Austral. J. Chem., **10**, 282 (1957).
1205. *Harris C., Livingstone S., Stephenson N. J.* Chem. Soc., **1958**, 3697.
1206. *Harris C., Livingstone S., Reech J. J.* Chem. Soc., **1959**, 1505.
1207. *Harrod J., Ciccone S., Halpern J.* Canad. J. Chem., **39**, 1372 (1961).
1208. *Hashitani H., Katsuyama K., Motojima K.* Talanta, **16**, 1553 (1970).
1209. *Hashmi M., Adil A.* Mikrochim. Acta, **1968**, 947.
1210. *Hashmi M., Adil A. Z.* analyt. Chem., **227**, 170 (1967).
1211. *Hashmi M., Rashid A., Ali S., Ehsau S.* Mikrochim. Acta, **1968**, 608.
1212. *Hauser A., Degensa G.* Metal-Ber., **1**, 210 (1941).
1213. *Hawley J., Wark W., Lewis C., Ott W.* Trans. Canad. Inst. Mining Met., **54**, 669 (1951).
1214. *Hayashi K., Hikime S., Uzumasa J.* Japan Analyst, **3**, 821 (1959).
1215. *Heath R.* Handbook of chemistry and physics. Cleveland, Ohio, Chem. Rubber Publ. Co., 1964.
1216. *Heit M., Ryan D.* Analyt. chim. acta, **34**, 407 (1966).
1217. *Hell A., Ulrich W., Shifrin W., Ramirez-Munoz J.* Applied Optics, **7**, 1317 (1968).
1218. *Hendra P., Park P.* Spectrochim. Acta, **A23** (6), 1635 (1967).
1219. *Heneage P.* Atomic Abs. Newsletter, **5**, 64 (1966).
- 1219a. *Henkel H., Hoppe R. Z.* anorg. allgem. chem., **359**, 160 (1968).
1220. *Hepworth M., Peacock R., Robinson P. J.* Chem. Soc., **1954**, 1197.
1221. *Hepworth M., Robinson P. J.* Inorg. Nucl. Chem., **4**, 24 (1957).
1222. *Hepworth M., Robinson P. J.* Chem. Soc., **1963**, 3330.

1223. *Hepworth M., Robinson P., Westland G. J.* Chem. Soc., 1954, 4269; 1958, 611.
1224. *Herak M., Morris D.* Croat. Chem. Acta, 36, 67 (1964).
1225. *Herberlin F., Herberlin J., Mathieu J., Poulet H.* Spectrochim. Acta, 22, 1515 (1966).
1226. *Herr W., Hoffmeister W., Langhoff J. Z.* Naturforsch., 15A, 99 (1960).
1227. *Hewkin D., Griffith W. J.* Chem. Soc. (A), 1966, 472.
1228. *Hill M., Beamish F.* Anal. Chem., 22, 590 (1950).
1229. *Hiraishi J., Nakagawa J., Shimanochi T.* Spectrochim. Acta, 20, 819 (1964).
1230. *Hiroshi J., Yaczo K.* Nippon Kagaku Zasshi (J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.), 86 (8), 827 (1965).
1231. *Hoare J. J.* Electrochem. Soc., 111, 988 (1964).
1232. *Hofer A. Z.* analyt. Chem., 238, 183 (1968).
1233. *Hoffman J., Beamish F.* Anal. Chem., 28, 1188 (1956).
1234. *Hoffman J., Schweitzer J., Ryan D., Beamish F.* Anal. Chem., 25, 1091 (1953).
1235. *Hoffman J., Westland A., Lewis C., Beamish F.* Anal. Chem., 28, 1174 (1956).
1236. *Holland W., Bozic J.* Anal. Chem., 40, 433 (1968).
1237. *Holland W., Gerard J.* Anal. Chem., 38 (7), 919 (1966).
1238. *Holland W., Soules D.* Anal. Letters, 2, 167 (1969).
1239. *Holland W., Stupavsky S.* Ibid., p. 71.
1240. *Holloway J. H., Rao P., Bartlett N.* Chem. Comm., N 14, 306 (1965).
1241. *Holloway J. H., Peacock R. J.* Chem. Soc., 1963, 3892.
1242. *Holm C., Ibers J. J.* Chem. Phys., 30, 885 (1959).
1243. *Holzer H., Zaussinger E. Z.* analyt. Chem., 111, 321 (1938).
1244. *Hopkins T., Zalkin A., Templeton H., Adamson M.* Inorg. Chem., 5, 1427, 1431 (1966).
1245. *Hoore de H.* Ing. chimiste, 35, 83 (1953).
1246. *Howarth O., Richards R., Venanzi L. J.* Chem. Soc., 1964, 3335.
1247. *Hu Z. T.* Koxue tongbao, 17, 23 (1966); ПЖХИМ, 17, Г59 (1966).
1248. *Hu Z. T., Liu C. Z.* Acta Chim. Sinica, 31, 267 (1965); ПЖХИМ, 13Г50 (1966).
1249. *Hubbard A., Anson F.* Anal. Chem., 38, 1337 (1966).
1250. *Huff E. A.* Anal. Chem., 36, 1921 (1964).
1251. *Hyde K., Hooper E., Waters J., Fletcher J. J.* Less-Common Met., 8, 428 (1965).
1252. *Hranisavljević-Jakovljević M., Pejkočić-Tadić I., Meljković-Stojanović J.* Mikrochim. Acta, 1965, 141.
1253. *Iharpe J., Wakefield C. J.* Chem. Soc., 1957, 282.
1254. *Iida J., Mizuike A.* Bunseku Kagaku (Japan Analyst), 13, 68 (1964).
1255. *Ishida K., Kiriyama T., Kuroda R.* Analyt. chim. acta, 41, 537 (1968).
1256. *Ito H., Fujita J., Saito K.* Bull. Chem. Soc. Japan, 40, 2584 (1967).
1257. *Izatt R., Eatough D., Christensen J. J.* J. Chem. Soc. (A), 1967, 1301.
1258. *Izatt R. M., Watt G. D., Eatough D., Christensen J. J.* Ibid., p. 1304.
1259. *Jackson D., Beamish F.* Anal. Chem., 22, 813 (1950).
1260. *Jackson E.* Analyst, 84, 106 (1959).
1261. *Jackson J., Pantony D.* Talanta, 14, 973 (1967).
1262. *Jackwerth E., Graffmann G., Lohmar J. Z.* analyt. Chem., 247, 149 (1969).
1263. *Jacobs W. D.* Anal. Chem., 32, 512 (1960); 33, 1279 (1961).
1264. *Jacobs W. D., Wheeler C. M., Waggoner W. H.* Talanta, 9, 243 (1962).
1265. *Jacobs W., Yoe J.* Talanta, 2, 270 (1959).
1266. *Jaffe R., Voigt A. J.* Am. Chem. Soc., 74, 2503 (1952).
1267. *Jamasaki K., Matsumoto C.* J. Chem. Soc., Japan, 78, 126 (1957).
1268. *James B. R., Rempel G. L.* Canad. J. Chem., 44, 233 (1966).
1269. *James G. S.* Afr. Ind. Chem., 15, 62 (1961).
1270. *Jamieson A. R., Watson R. S.* Analyst., 63, 702 (1938).
1271. *Janota U. F., Ayres G. H.,* Anal. Chem., 36, 138 (1964).
1272. *Jasim F., Magge R. J., Wilson C. L.* Microchim Acta, 1962, 160; Rec. Trav. Chim., 79, 541 (1960).
1273. *Jeliart G.* Nature, 182, 600 (1958).

1274. *Jenkins E. N., Smales A. A.* Quart. Rev. (London), **10**, 83 (1956).
1275. *Jezowska-Trzebiatowska B., Ostern M., Wronska M.* Bull. Acad. Polon. Sci., ser. sci. chim., **14**, 807 (1966).
1276. *Joe J. H.* Anal. Chem., **29**, 1246 (1957).
1277. *Johannessen R. B., Candela G. A.* Inorg. Chem., **2**, 67 (1964).
1278. *Johnson L. D., Ayres G.* Anal. Chem., **38**, 1218 (1966).
1279. *Johnson R.* Analyst, **86**, 185 (1961).
1280. *Jørgensen C. K.* Absorption Spectre and chem. bounding in complexes. London — Oxford, Pergamon Press, 1962.
1281. *Jørgensen C. K.* Acta chem. scand., **10**, 500, 518 (1956).
1282. *Jørgensen C. K.* Acta chem. scand., **13**, 196 (1959).
1283. *Jørgensen C. K.* Acta chem. scand., **16**, 793 (1962); **17**, 1043 (1963).
1284. *Jørgensen C. K. J.* Inorg. Nucl. Chem., **24**, 1587 (1962).
1285. *Jørgensen C. K.* Mol. Phys. **2**, 309 (1959); **4**, 235 (1961); **5**, 335 (1962).
1286. *Jørgensen C. K.* Techn. Rep. DA-91, 508-EUC-247 (1958).
1287. *Jørgensen C. K., Brinen J. S.*, Mol. Phys., **5**, 535 (1962).
1288. *Jørgensen C. K., Orgel L. E.* Mol. Phys. **4**, 215 (1961).
1289. *Joung J. F., Gillard R. D., Wilkinson G. J.* Chem. Soc., **1964**, 5176.
1290. *Joung R. S.* Analyst, **76**, 49 (1951).
1291. *Jowanovitz L. S., McNatt F. B., McCarley R. E., Martin D. S.* Anal. Chem., **32**, 1270 (1960).
1292. *Jueve E.* Electroplating and Metal Finish, **16**, 51 (1963).
1293. *Juza R., Huismann O., Meisel K., Biltz W.* Z. anorg. allgem., Chem., **225**, 390 (1935).
1294. *Kambara T.* Japan Analyst, **5**, 222 (1956); **6**, 278 (1957); **7**, 89, 439 (1958).
1295. *Kao Chia-Yung, Chang-Jao-Jnan.* Acta Chim. sinica, **30**, 418 (1964).
1296. *Karim S. M., Samuel R.* Bull. Acad. Sci. Allahabad, **3**, 166 (1933).
1297. *Karttunen J. O.* Anal. Chem., **35**, 1044 (1963).
1298. *Karttunen J. O., Evans H. B.* Anal. Chem., **32**, 917 (1960).
1299. *Kato T.* Bull. Chem. Soc. Japan, **37**, 1453 (1964).
1300. *Kato T. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **86**, 1054 (1965).
1301. *Kauffman G. B., Isai J. H.* Inorg. Synt. **8**, 217 (1966).
1302. *Kavanagh J. M., Beamish F. E.* Anal. Chem., **32**, 490 (1960).
1303. *Kawahata M., Mochizuki M., Misaki T.* Japan Analyst, **76**, 49 (1951).
1304. *Kawahata M., Mochizuki H., Misaki T.* Japan Analyst, **11**, 819 (1962).
1305. *Kawase A.* Japan Analyst, **12**, 714 (1963).
1306. *Kazumasa Ueda, Yoshikazu Yamamoto, Shunzo Ueda.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **88**, 1177 (1967).
1307. *Kazunobu Kodama.* Res. Repts Nagoya Min. Ind. Res. Inst., **19**, 1 (1958).
1308. *Kazunobu Kodama.* Ibid., p. 4.
1309. *Kazunobu K.* Res. Repts. Nagoya Mun. Ind., Res. Inst., **20**, 6 (1959).
1310. *Kazunobu K.* Res. Repts. Nagoya Mun. Ind. Res. Inst., **24**, 30 (1960); **26**, 29 (1961); **27**, 29 (1962).
1311. *Keatch G. J., Redfern J. P. J.* Less-Common Met., **4**, 460 (1962).
1312. *Kember N., Wells R.* Analyst, **80**, 735 (1955).
1313. *Kemula W., Brachaczek W., Hulanicki A.* Z. analyt. Chem., **171**, 52 (1959/1960).
1314. (*Kenneth Jenseu.* Anal. Chem. **37**, 1430 (1965).
1315. *Kertes S., Lederer M.* Anal. chim. acta, **15**, 543 (1956).
1316. *Kesser G., Meyer R. J., Larsen R. P.* Anal. Chem., **38**, 221 (1966).
- 1316a. *Khalifa H., Barsoum B.* Microchem. J., **15**, 224 (1970).
1317. *Khalifa H., Khater H.* Z. analyt. Chem., **191**, 339 (1962).
1318. *Khattak M. A., Magee R. J.* Analyt. chim. acta, **35**, 17 (1966).
1319. *Khattak M. A., Magee R. J.* Analyt. chim. acta, **45**, 279 (1969).
1320. *Khattak M. A., Magee R. J.* Chem. Comm., No 17, 400 (1965).
1321. *Khattak M. A., Magee R. J.* Rec. trav. chim., **88**, 584 (1969).
1322. *Khattak M. A., Magee R. J.* Talanta, **12**, 733 (1965).
1323. *Khopkar S.* Anal. Chem., **38**, 360 (1966).
1324. *Kiba T., Miura A., Sugioka Y.* Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 663 (1963).
1325. *Kienitz H., Rombock L.* Z. analyt. Chem., **117**, 241 (1939).

1326. *Kiese W., Seitner H., Kluger F., Hecht F.* Monatsh. f. Chem., **98**, 972 (1967).
 1327. *Killick R. A., Morris R. F. C.* Talanta, **9**, 349 (1962).
 1328. *Kimberlin J., Charoonrafana Ch., Wasson J. T.* Radiochim Acta, **10**, 69 (1968).
 1329. *Kinunen J., Merikanto B.* Chemist. Analyst, **44**, 11 (1955).
 1330. *Kirk P. L., Danielson M.* Anal. Chem., **20**, 1122 (1948).
 1331. *Kirkbright G.* Lab. Practice, **17**, 906 (1968).
 1332. *Kirkland J., Yoe J.* Anal. Chem., **26**, 1340 (1954).
 1333. *Kirkland J., Yoe J.* Analyt. chim. acta, **9**, 441 (1953).
 1334. *Kitahara S.* Bull. Inst. Phys., chem. Res. Tokyo, **25**, 165 (1949).
 1335. *Kivalo P., Ulmanen P.* Suomen Kemistilehti, **35B**, 192 (1962).
 1336. *Knight S., Parks R., Leight S., Parks K.* Anal. Chem., **29**, 571 (1957).
 1337. *Kocher W.* Spectrochim. Acta, **4**, 209, 229 (1950).
 1338. *Koji Jshikawa.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect, **86**, 1166 (1965).
 1339. *Kolthoff I., Langer S.* J. Am. Chem. Soc., **62**, 3172 (1940).
 1340. *Kolthoff I., Parry E.* Anal. Chem., **25**, 188 (1953).
 1341. *Komatsu S., Ichiraki I.* Nippon Kagaku Zasshi, **81**, 1623 (1960).
 1342. *Komatsu S., Kamiyama S.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **81**, 1094 (1960).
 1343. *Komatsu S., Kida T., Hiroaki Z.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., **77**, 1437 (1956).
 1344. *Komatsu S., Nishimura H., Htroaki Z.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Soc., **79**, 895 (1958).
 1345. *Komatsu S., Onishi K.* J. Chem. Soc. Japan. Pure. Chem. Sec., **76**, 561 (1955).
 1346. *Komatsu S., Taki Kazuo.* J. Chem. Japan Pure Chem. Sect., **80**, 397 (1959).
 1347. *Kanečny C.* Coll. Czech. Chem. Comm., **23**, 1999 (1958); **27**, 2596, 2878 (1962); **28**, 340 (1963).
 1348. *Konecny C.* Radiochim. Acta, **2**, 188, 192 (1964).
 1349. *Kozawa S.* J. Electroanal. Soc. Japan (Eng. Ed.), **37**, 24 (1969).
 1350. *Konnick R., Fine D. A.* J. Am. Chem. Soc., **82**, 4187 (1960).
 1351. *Korkisch J.* Modern Methods for the separation of rarer metal ions. Oxford—London—Edinburg—New York, Pergamon press, 1969, p. 526.
 1352. *Korkisch J., Klakl H.* Talanta, **15**, 339 (1968).
 1353. *Koster G., Schmuckler G.* Analyt. chim. acta, **38**, 179 (1967).
 1354. *Kralyic I.* Croat. chem. Acta, **33**, 65 (1961).
 1355. *Krauss F., Wilkin D.* Z. anorg. Chem., **137**, 360 (1924).
 1356. *Kraus L., Nelson F. C. A.* **63**, p. 7945g (1965).
 1357. *Kraus K. A., Nelson F., Smith G. W.* J. Phys. Chem., **58**, 11 (1954).
 1358. *Krauzmann M.* Compt rend., Ser. B., **262**, 765 (1966).
 1359. *Krier C. A., Jaffe R. J.* J. Less-Common Metals, **5**, 411 (1963).
 1360. *Kristiansen A. M., Lederer M. J.* Less-Common Metals, **1**, 245 (1959).
 1361. *Krivánek M., Kukula F.* Isotopenpraxis, **3**, 441 (1967).
 1362. *Krivánek M., Kukula F., Vinš V. J.* Radioanalyt. Chem., **1**, 219 (1968).
 1363. *Kruse F. H.* Acta Crystallogr., **14**, 1035 (1961).
 1364. *Lamb A. B., Fairhall L. T.* J. Am. Chem. Soc., **45**, 378 (1923).
 1365. *Larsen F. J.* Chem. Educ., **4**, 435 (1964).
 1366. *Larsen L. L., Garner C. S. J.* Am. Chem. Soc., **76**, 2180 (1950).
 1367. *Larsen R., Ross L.* Anal. Chem., **31**, 176 (1959).
 1368. *Lathe F. E.* Canad. J. Res., **18**, 178 (1940).
 1369. *Lazár C., Popa G., Ciurea J.* Rev. chim. Acad. R. P. R., **7**, 1161 (1962); An. Univ. Bucuresti, ser. stiint natur, Chim., **15**, 182 (1964).
 1370. *Lazar C., Popa Gr., Critescu C.* Analyt. Chim. acta, **47**, 166 (1969).
 1371. *Leddicotte G. W., Mullins W. T., Bate L. C., Emery J. F., Druschel R. E.* Brooksbank W. A. Progr. in Nuclear Energy, Series IX, **1**, 123 (1959).
 1372. *Lederer M.* Analyt. chim. acta, **4**, 629 (1950).
 1373. *Lederer M.* Analyt. chim. acta, **5**, 185 (1951).
 1374. *Lederer M.* Introduction to Paper Electrophoresis and Related Metods. Amsterdam, Elsevier Publishong Co., 1957.
 1375. *Lederer M. J.* Chromatogr., **1**, 279, 284 (1958).

1376. Lederer M. *Nature*, **162**, 776 (1948); **163**, 598 (1949).
1377. Lederer M., Shukla S. K. *J. Chromatogr.*, **6**, 429 (1961); **9**, 255 (1962).
1378. Lee A. S., Beamish F. E., Bapuf M. G. *Mikrochim Acta*, **2**, 1969, 329.
1379. Leidie E. *Ann. Chim. phys.*, **26**, 468, 479, 483 (1902).
1380. Lever B. *Platinum Metals Rev.*, **13**, 151 (1969).
1381. Lewandowski A., Szczepaniak W. *Z. analyt. Chem.*, **202**, 321 (1964).
1382. Lewis C. L. *Can. Mining. Net. Bull.*, No. 539, 163, (1957).
- 1382a. Lewis C. L., Ott W. L., *Trans. Can. Inst. Mining Met.*, **56**, 17 (1953).
1383. Lewis C. L., Ott W. L. *Trans. Can. Inst. Mining Met.*, **58**, 208 (1955).
1384. Lincoln A. I., Davis E. N. *Anal. Chem.*, **31**, 1317 (1959).
1385. Lincoln A. I., Kohler I. C. *Anal. Chem.*, **34**, 1247 (1963).
1386. Linder M. U. S. Atomic Energy Comiss Rept. UCRL-4377.
1387. Linhart F. *Chem. listy*, **46**; 482, 485 (1952).
1388. Livingstone S. E. *J. Chem. Soc.*, **1957**, 5091.
1389. Lloyd K. W., Morris D. F. C. *Talanta*, **7**, 117 (1960).
1390. Lloyd K. W., Morris D. F. C. *Talanta*, **8**, 16 (1961).
1391. Locker R., Hames I. E. *Analyst*, **84**, 385 (1959).
1392. Lott K. A. K., Symons M. R. C. *J. Chem. Soc.*, **1960**, 973.
1393. Lourdes M., Simó S. *Rev. partng. quim.*, **6**, 29 (1964).
1394. Love G., Greendale A. *Anal. Chem.*, **32**, 780 (1960).
1395. Lunde G., Johnson M. *Z. anorg. allgem. Chem.*, **172**, 167 (1928).
1396. Luoma E., Brubaker C. *Inorg. chem.*, **5**, 1637 (1966).
1397. Lux H., Renauer E., Betz E. *Z. anorg. Chem.*, **310**, 305 (1961).
1398. Mach M. U. N. Intern. Conf. on peaceful uses Atomic Energy, 2-nd Geneva (1958), Rept. A (conf. 15), p. 2109.
1399. Mach W., Schmid H. *Ber.*, **64**, 2673 (1931); *Z. anorg. allgem. Chem.*, **216**, 104 (1934).
1400. Magee R., Beattie J. *Analyt. chim. acta*, **28**, 253 (1966).
1401. Magee R., Douglas W. J. *Elektroanal. Chem.*, **6**, 261 (1963).
1402. Magee R., Douglas W. *Microchem. J. Symp. Ser.*, **2**, 853 (1962).
1403. Magee R., Khatlak M. *Microchem. J.*, **8**, 285 (1964).
1404. Magee R., Wilson C. *Microchem. acta*, **1962**, 160.
1405. Majumdar A., Bag S. *Z. analyt. Chem.*, **164**, 394 (1958); **165**, 247 (1959); **186**, 347 (1962).
1406. Majumdar A., Bhawal S. *Analyt. chim. acta*, **35**, 479 (1966).
1407. Majumdar A., Chakrabartty M. *Analyt. chim. acta*, **17**, 228 (1957).
1408. Majumdar A., Chakrabartty. M. *Analyt. chim. Acta*, **18**, 193 (1958); **19**, 129 (1958).
1409. Majumdar A., Chakrabartty M. *Analyt. chim. acta*, **19**, 372, 482, (1958); **20**, 379, 384, 386 (1959).
1410. Majumdar A., Chakrabartty M. *Naturwissenschaften*, **44**, 51 (1958); *Z. analyt. Chem.*, **155**, 1,7 (1957); **156**, 103 (1957); **162**, 96, 101 (1958); **165**, 9, 100 (1958).
1411. Majumdar A., Mitra B. *Analyt. chim. acta*, **33**, 670 (1965).
1412. Majumdar A., Savariar C. *Anal. chim. acta*, **21**, 146 (1959).
1413. Majumdar A., Sen Gupta J. *Analyt. chim. acta*, **20**, 532 (1959); **21**, 260 (1959); **22**, 306 (1959).
1414. Majumdar A., Sen Gupta J. *Naturwissenschaften*, **46**, 374, 379 (1959).
1415. Majumdar A., Sen Gupta J. *Z. analyt. Chem.*, **161**, 100, 104, 179 (1958).
1416. Majumdar A., Sen Gupta J. *Z. analyt. Chem.*, **173**, 262 (1960); **220**, 454 (1966).
1417. Majumdar A., Sen Gupta J. *Z. analyt. Chem.*, **177**, 265 (1960).
1418. Majumdar A., Sen Gupta J. *Z. analyt. Chem.*, **178**, 401 (1961).
1419. Majumdar A., Sen Gupta J. *Z. analyt. Chem.*, **179**, 13 (1960).
1420. Maleszewska H. *Chem. analyt.*, **12**, 281 (1967).
1421. Manku G., Bhat A., Jain B. *Analyt. chim. acta*, **39**, 369 (1967).
1422. Manku G., Bhat A., Jain B. *Talanta*, **14**, 1229 (1967).
1423. Manku G., Bhat A., Jain B. *Talanta*, **16**, 1421 (1969).
1424. Manning D., Ferander F. *Atomic Abs. Newsletter*, **6**, 17 (1967).
1425. Manning D., Menis O. *Anal. Chem.*, **34**, 94 (1962).
1426. Marczenko Z., Kasiura K., Krasiejko M. *Mikrochim Acta*, **1969**, 625.
1427. Marczenko Z., Krasiejko M. *Chem. anal. Warsaw*, **9**, 291 (1964).

- 1428 *Marenthal E.* Anal. Chem., **35**, 1094 (1963).
1429. *Marhenke E., Sandell E.* Analyt. chim. acta, **28**, 259 (1963); Z. analyt. Chem. **201**, 451 (1964).
1430. *Mark H., Popa L., Reilley. C.* Advan. Anal. Chem. Instr., **2**, 256 (1963).
1431. *Mark H., Rechnitz G.* Kinetics in Analytical Chemistry. New York. London, Sydney. Interscience publishers, Wiley, 1968.
1432. *Marks A., Beamisn F. E.* Anal. Chem., **30**, 1464 (1958).
1433. *Marschall E., Rickard R.* Anal. Chem., **22**, 795 (1950).
1434. *Martin D., Adams R.* Proc. 6 ICCO, 579 (1961).
1435. *Martin F.* Chem. and Ind., **31**, 824 (1953).
1436. *Martin E. J.* Chem. Soc., **1952**, 2682; **1954**, 2564.
1437. *Martin F., J.* Chem. Soc., **1952**, 3055.
1438. *Mashima M. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **80**, 1267 (1959).
1439. *Mason W., Gray J. J.* Am. Chem., **90**, 5721 (1968).
1440. *Masuo Miyamoto.* J. Chem. Soc. of Japan, **82**, 686, 689 (1961).
1441. *Mathieson A., Mellor D., Stephenson N.* Acta Crystallogr., **5**, 185 (1952).
1442. *Mathur N., Narang C.* Talanta, **11**, 647 (1964).
1443. *Mattraw H., Hawkins N., Carpenter D., Saber W. J.* Chem. Phys., **23**, 985 (1955).
1444. *Maxia V., Meloni S., Rollier M., Spadaccino E.* Ric. Sci. Rend., **1**, 17 (1961).
1445. *Maynes A., McBryde W.* Analyst, **79**, 230 (1954).
1446. *Mc Allister R. A.* Analyst, **86**, 618 (1961).
1447. *McBryde W., Cluett M.* Canad. J. Res. Soc., **B28**, 788 (1950).
1448. *McBryde M., Graham N., Ott W.* Talanta, **11**, 797 (1964).
1449. *McBryde W., Yoe J.* Anal. Chem., **20**, 1094 (1948).
1450. *Mc Cullough J. Z.* Kristallogr. Ser. A, **94**, 143 (1936).
1451. *McKinney P. J.* Am. Chem. Soc., **54**, 4498 (1932).
1452. *McNevin W., Crummet W.* Anal. Chem., **10**, 323 (1954); **25**, 1628 (1953).
1453. *McNevin W., Duntom M.* Anal. Chem., **29**, 1806 (1957).
1454. *McNevin W., Kriege O.* Anal. Chem., **26**, 1768 (1954); J. Am. Chem. Soc., **77**, 6149 (1955).
1455. *McNevin W., Kriege O.* Anal. Chem., **27**, 535 (1955).
1456. *McNevin W., Kriege O.* Anal. Chem., **28**, 16 (1956).
1457. *McNevin W., McBryde H., Hakkila E.* Chem. and Ind., **4**, 101 (1958).
1458. *McNevin W., McKay W.* Anal. Chem., **29**, 1220 (1957).
1459. *McNevin W., Tuthill S.* Anal. Chem., **21**, 1052 (1949).
1460. *Mladows J., Metlack G. M.* Anal. Chem., **34**, 89 (1962).
- 1460a. *Meier H., Zimmerhackl E., Albrecht W., Bösche D., Hecker W., Menge P., Ruckdeschel A., Unger E., Zeitler G.* Mikrochim acta, No. 6, 1295 (1970).
1461. *Meites L. J.* Am. Chem. Soc., **79**, 4631 (1957).
1462. *Meites L., Cover R.* Anal. Chem., **40**, 209 (1968).
1463. *Melicin M., Pino F.* Inform. quim. analit., **18**, 109 (1964).
1464. *Mellor D. J.* Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **77**, 145 (1943).
1465. *Mellor D., Stephenson N.* Austr. J. Sci. Res., **4A**, 406 (1951).
1466. *Menis O., Powell R.* Anal. Chem., **34**, 166 (1962).
1467. *Menis O., Rains T.* Anal. Chem., **27**, 1932 (1955).
1468. *Mercer E., McAllister W.* Inorg. Chem., **4**, 1414 (1965).
1469. *Mesaris S., Branica M.* Croat. Chem. Acta, **30**, 81 (1958).
1470. *Meyer A., Ayres G. J.* Am. Chem. Soc., **77**, 2671 (1955).
1471. *Meyer J., Kawczyk M.* Z. anorg. Chem., **225**, 297 (1936); **228**, 281 (1939).
1472. *Meyer J., Kawczyk M., Hohne K.* Z. anorg. Chem., **232**, 410 (1937).
1473. *Meyer J., Kienitz H.* Z. anorg. Chem., **242**, 281 (1939).
1474. *Miano R., Garner C.* Inorg. Chem., **4**, 337 (1965).
1475. *Milazzo G.* Analyt. chim. acta, **3**, 126 (1949).
1476. *Milazzo G., Paoloni L.* Monatsch. Chem., **81**, 155 (1950).
1477. *Miller B., Hume D.* Anal. Chem., **32**, 764 (1960).
1478. *Miller D., Srivastava S., Good M.* Anal. Chem., **37**, 339 (1965).
1479. *Miller J.* Advances in Inorg. Chem. and Radiochem, **4**, 133 (1962).
1480. *Minczewski J., Krasicjko M.* Chem. analyt. (Warszawa), **9**, 291 (1964); **10**, 1053 (1965).

1481. *Mithal R., Mehrotra R.* Z. analyt. Chem., **196**, 169 (1963).
 1482. *Miyamoto M.* Japan Analyst, **9**, 925 (1960).
 1483. *Monk R.* Analyt. chim. acta, **28**, 217 (1963).
 1484. *Monnier D., Loepfe E.* Analyt. chim. acta, **41**, 475 (1968).
 1485. *Moore R. J.* Inorg. Nucl. Chem., **14**, 38 (1960).
 1486. *Moore W., Pauling L. J.* Am. Chem. Soc., **63**, 1392 (1941).
 1487. *Morgan J.* Analyt. chim. acta, **32**, 8 (1965).
 1488. *Morpurgo L.* Ric. Sci., **36**, 553 (1966); **38**, 549 (1968).
 1489. *Morris D., Hill N., Smith B. A.*, Mikrochim Acta, **1963**, 962.
 1490. *Morris D., Killick R.* Talanta, **8**, 129 (1961).
 1491. *Morris D., Killick R.* Ibid., p. 793.
 1492. *Morris D., Slater D., Killick R.* Ibid., p. 373.
 1493. *Morrow J., Markham J.* Anal. Chem., **36**, 1159 (1964).
 1494. *Mukaida M., Okuno H., Ishimori T.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **86**, 598 (1965).
 1495. *Mukerjee H. Z.* analyt. Chem., **156**, 184 (1957); **157**, 268 (1957); **159**, 287 (1958); **164**, 266 (1958).
 1496. *Multforl C.* Atomic Abs. Newsletter, **5**, 63 (1966).
 1497. *Multford C.* Ibid., p. 88.
 1498. *Müller E., Stein W.* Z. Electrochem., **40**, 139 (1934).
 1499. *Müller F.* Z. analyt. Chem., **69**, 167 (1926).
 1500. *Müller F., Riefkohl A.* Z. Elektrochem., **36**, 181.
 1501. *Müller F.* Inorg. Nucl. Chem., **28**, 2081 (1966).
 1502. *Mulligan B., Caul H., Rasberry S., Soribner B. J.* Res. Nat. Bur. Stand., **A**, **68**, 5 (1964).
 1503. *Munshi K., Dey A.* Talanta, **11**, 1265 (1964).
 1504. *Muresan N., Boros M., Muresan K., Planiclanu M.* Rev. roumaine chem., **13**, 1055 (1968); РЖХим., **1969**, 7Г107.
 1505. *Musil A., Pietsch R.* Z. analyt. Chem., **137**, 259 (1952).
 1506. *Nacu A., Nacu D.* An. Stiint. Univ. Gassj., Sec. I, **13**, 29, (1967).
 1507. *Nady L. G.* Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **52**, 365 (1967).
 1508. *Naito T., Kinoshita, J., Hayashi J. J.* Pharm. Soc. Japan, **69**, 361 (1949).
 1509. *Nath S. K., Agarwal R. P.* Chim. Analyt; **47**, 257 (1965); **38**, 439 (1966).
 1510. *Nath S. K., Agarwal R. P.* Chim. Analyt. **49**, 38 (1967).
 1511. *Nath S. K., Agarwal R. P. J.* Less-Common Metals, **11**, 47 (1966).
 1512. *Nath S. K., Agarwal R. P.* Mikrochem. J., **11**, 472 (1966).
 1513. *Neeb R.* Z. analyt. Chem., **154**, 17, 23 (1957).
 1514. *Neeb R.* Z. analyt. Chem. **159**, 401 (1958).
 1515. *Neeb R.* Z. analyt. Chem., **177**, 420 (1960).
 1516. *Neeb R.* Z. analyt. Chem., **179**, 21 (1961).
 1517. *Neeb R., Horstmann W.* Z. analyt. Chem., **219**, 76 (1966).
 1518. *Neeb R., Khau-Boluki K.* Z. analyt. Chem., **215**, 392 (1966).
 1519. *Negoiu D., Constantinescu V.* Rev. chem. Bucuresti, **11**, 50 (1960).
 1520. *Negoiu D., Grubeanu N. J.* Ann. Univ. Bucuresti. Ser. Stiint naturchim., **10**, 229 (1961).
 1521. *Negoiu D., Krisa A.* An. Univ. Bucuresti, **12** (41), 71 (1963).
 1522. *Negoiu D., Krisa A., Teodoses J.* Ibid., p. 107.
 1523. *Negoiu D., Vasilescu C., Levinta V.* Studia Univ. Bales-Balgai, Ser. chem., **8**, 23, 27 (1963).
 1524. *Nemes J., Berka A., Zyka L.* Microchem. J., **6**, 225 (1962).
 1525. *Niedrach L. W., Tevebaugh A. D.* J. Am. Chem. Soc., **73**, 2835 (1951).
 1526. *Nilsch W.* Mikrochim. Acta, **1954**, 530.
 1527. *Nilsch W.* Z. analyt. Chem., **142**, 30 (1954).
 1528. *Noddack W., Sanir S.* Chemiker Ztg. Chem. Apparatur, **88**, 738 (1964).
 1529. *Norman J. H., Staley H. G., Bell W. F. J.* J. Chem. Phys., **42**, 1123 (1965).
 1530. *Norman J. H., Staley H. G., Bell W. J.* Phys. Chem., **68**, 662 (1964).
 1531. *Nowogrocki G., Tridot G.* Bull. Chim. Soc. France, **3**, 688 (1965).
 1532. *Oberlander H.* Heraeus Festschr., **1951**, 169.
 1533. *Ogburn S., Brastow W.* J. Am. Chem. Soc., **55**, 1308 (1933).
 1534. *Ogilvie F., Holmer P.* Can. J. Chem., **44**, 447 (1966).

1535. *Oka J., Kato T. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 84, 249 (1963).*
1536. *Oka J., Kato T., Saito P. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 88, 866 (1967).*
1537. *Okuno H., Jamatera H., Iwasima K. Japan Analyst, 8, 750 (1959).*
1538. *Ohiko Kamumori, Jsamu Tagushi. Japan Analyst, 14 (8), 702 (1965).*
1539. *Oi N. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 90, 1151 (1959).*
1540. *Ojihira Y., Hirano S. Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 66 (1964).*
1541. *Olivares J., Pino F. Inform. quim. analit., 17, 150 (1963).*
1542. *Ooy W., Houtman P. Radiochim. Acta, 7, 115 (1967).*
1543. *Ooy W., Houtman P. Z. analyt. Chem., 236, 407 (1968).*
1544. *Orlandini K., Wahlgem M., Barclay J. J. Am. Chem. Soc., 37, 1148 (1965).*
1545. *Osolinske T. W., Kuight W. H. Appl. Spectroscopy, 22, 532 (1968).*
1546. *Otomo M. Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 889 (1963).*
1547. *Otomo M. Japan Analyst, 17, 125 (1968).*
1548. *Ottaway J. M., Fuller C. W., Allan J. I. Analyst, 94, 522 (1969).*
1549. *Overholser L., Yoe J. J. Am. Chem. Soc., 61, 2058 (1939); 63, 3224 (1941).*
1550. *Page J. Talanta, 9, 365 (1962).*
1551. *Page J., Zinser E. Talanta, 12, 1051 (1965).*
1552. *Panattoni C., Frasson E., Zannetti R. Gazz. chim. ital., 89, 2135 (1959).*
1553. *Pang S. W., Shew C. J., Liang S. C. Acta Chim. Sinica, 29, 439 (1963).*
1554. *Pantani F. J. Electroanal. Chem., 5, 40 (1963).*
1555. *Pantani F. J. Less-Common. Metals, 4, 116 (1962).*
1556. *Pantani F. Ric. scient, 30, 849 (1960).*
1557. *Pantani F. Ric. scient. part. 2, Ser. A, 3, 217 (1963).*
1558. *Pantani F. Talanta, 9, 15 (1962).*
1559. *Pantani F., Cellini P. Ric. scient, part. 2, Ser. A, 3, 535 (1964).*
1560. *Pantani F., Desidert P. Talanta, 5, 69 (1960).*
1561. *Pantani F., Piccardi G. Anal. Chem., 24, 165 (1952).*
1562. *Pantani F., Piccardi G. Analyt. chim. acta, 22, 231 (1960).*
1563. *Pardo P. Afinidad., 18, 257 (1941).*
1564. *Parry E., Oldman K. Anal. Chem., 40, 1031 (1968).*
1565. *Pascal P. Nouveau traite de chimie minérale. vol. 19. Paris. 1958.*
1566. *Passeer W. Congr. group. advance metodical Speetrig produits. mit., 12, 125 (1949).*
1567. *Patel M., Mankad B. Indian J. Appl. Chem., 31, 32 (1968).*
1568. *Paul R., Singh G., Malhotre P. Ind. J. Chem., 7, 73 (1969).*
1569. *Pauling L., Huggins M. Z. Kristallographie, 87, 205 (1934).*
1570. *Pavolini T., Gamborin F. Analyt. chim. acta, 3, 27 (1949).*
1571. *Payne S. Analyst, 85, 698 (1960).*
1572. *Peacock R. D. J. Chem. Soc., 1955, 3291.*
1573. *Peacock R. D., Sharp D. W. A. J. Chem. Soc., 1959, 2762.*
1574. *Pelcik J., Bar J. Jaderna energie, 12, 129 (1966).*
1575. *Peréz-Bustamanta J., Burriel-Martí E. Analyt. chim. acta, 37, 40, 49, 62 (1967).*
1576. *Peréz-Bustamante J. A., Morell-Garcia C., Burriel-Martí F. Analyt. chim. acta, 44, 95 (1969).*
1577. *Perichon J., Palous S., Buwet R. Bull. Soc. Chim., 5, 985 (1963).*
1578. *Perros T., Naeser C. J. Am. Chem. Soc., 75, 2516 (1953).*
1579. *Pflaum R., Wehking M., Jensen R. Talanta, 11, 1193 (1964).*
1580. *Pfeil B., Friedrich A., Wachsmann T. Z. analyt. Chem., 158, 429 (1957).*
1581. *Phillips W. Trans. Am. Soc. Met., 57, 33 (1964).*
1582. *Piazza J., Damianovich H. An. Inst. Investig. cient. Technol, 3—4, 42 (1932/1933).*
1583. *Pino-Peréz F., Burriel F., Babcells J. An. Real. soc. esp. fisc. y quim, 55, 579 (1959).*
1584. *Pino-Perez F., Burriel-Martí F., Martínez Conejero L. Ibid., p. 331.*
1585. *Pino-Perez F., Burriel-Martí F., Mateo F. Analyt. chim. acta, 25, 207 (1961).*
1586. *Pittwell L. Nature, 207, 1181 (1965).*
1587. *Platinum metals Rev., 7, 147 (1963).*
1588. *Pisko E. Chem. Zvesti, 17, 434 (1963).*
1589. *Plumb W., Harris G. Inorg. Chem., 3, 542 (1964).*

1590. *Plummer M., Beamish F.* Anal. Chem., **31**, 1141 (1959).
1591. *Plummer M., Kavanagh J., Hole J., Beamish F.* Met. Soc. of Aime, **221**, 145 (1961).
1592. *Plummer M., Lewis C., Beamish F.* Anal. Chem., **31**, 254 (1959).
1593. *Poddar S.* Anal. chim. acta, **28**, 586 (1963).
1594. *Poddar S. A. O. Z. analyt. Chem.*, **203**, 333 (1964); **215**, 63 (1966); *J. Indian Chem. Soc.*, **41**, 549 (1964); *Sci. Cult.*, **30**, 50 (1964).
1595. *Poddar S., Kumar B.* Sci. Cutl., **31**, 189 (1965).
1596. *Poé A., Vaidya M.* J. Chem. Soc., **1960**, 3431.
1597. *Pollard W.* Analyst, **62**, 597 (1937).
1598. *Pollard W.* Analyst, **67**, 184 (1942).
1599. *Pollard W.* Bull. Inst. Min. Met., № 497, 9 (1948).
1600. *Pollard W.* Trans. Min. Met., **47**, 331 (1938); **48**, 65 (1938/1939).
1601. *Poonia N., Bakre V.* Mikrochim Acta, **1968**, 1204.
1602. *Popa G. A. O.* Studii și cercetari de chim. Acad. (R. P. R.), **13**, 601 (1964); *An. Univ. București Ser. Stiint. natur. chim.*, **10**, 197 (1961); **12**, 9 (1963).
1603. *Popa G., Costache D.* An. Univ. București, Ser. Stiint. natur. chim., **13**, 175 (1964).
1604. *Popa G., Croitoru V.* An. Univ. București, Ser. Stiint natur. **15**, 1109 (1966).
1605. *Popa G., Croitoru V., Costache D.* Studii Univ. Bales-Balyai, Ser. chim., **8**, 195 (1963).
1606. *Popa G., Croitoru V., Draghia V., Chirica G.* An. Univ. București, Ser. Stiint natur. chim., **13**, 69 (1964); *Zbl.* **32**, 2031 (1967).
1607. *Popa G., Lasar C.* Analyt. chim. acta, **33**, 676 (1965).
1608. *Popa G., Lasar C., Ciurea J., Cristescu C.* An. Univ. București, Ser. Stiint natur. chim., **11**, 59 (1962); **13**; 91 (1963).
1609. *Popa G., Lasar C., Ciurea J., Cristescu C.* Ann. Univ. Bucuresti, Ser. Stiint natur. chim., **12**, 95 (1963); **13**, 85 (1963).
1610. *Popa G., Negoiu D., Baiulescu G.* Rev. Chim. (RPR), **4**, 93 (1959).
1611. *Popper E.* Studii si cercetari de chim. Acad. (RPR), **12**, 387 (1964).
1612. *Popper E. A. O.* Rev. roumaine Chim., **11**, 1341 (1966).
1613. *Popper E., Chioream L., Pitea J.* Rev. roumaine chim., **12**, 999 (1967).
1614. *Porfillo R., Sanz R., Pedrero R., Ranos P.* An. Real. Soc. esp. fis. y quim., **B**, **60**, 317 (1961).
1615. *Pottz L., Lingane P.* Analyt. chim. acta, **44**, 460 (1969).
1616. *Poulsen J., Garner C. J.* Am. Chem. Soc., **84**, 2031 (1962).
1617. *Powell A. R.* Platinum Metals Rev., **2**, 95 (1958).
1618. *Powell P. J.* Chem. Soc., **A**, **1969**, 18, 24.
1619. *Preetz W.* Angew. Chem., **4**, 710 (1965).
1620. *Preetz W., Blasius E.* Z. anorg. allgem. Chem., **332**, 140 (1964).
1621. *Preetz W., Homborg H. J.* Inorg. Nucl. Chem., **32**, 1979 (1970).
1622. *Preetz W., Pfeifer H.* Z. analyt. Chem., **247**, 37 (1969).
1623. *Przeszlakowski S., Przeszlakowska M.* Ann. Univ. M. Curie Skłodowska Sect. Physicet chemica, **19**, 69 (1964); *РЖХим*, **1967**, 3Г105.
1624. *Purohit D., Dagar S., Sogani N. J.* Indian Chem. Soc., **43**, 703 (1966).
1625. *Pyle J., Jacobs W.* Anal. Chem., **36**, 1769 (1964); *Talanta*, **9**, 761 (1962).
1626. *Qureschi M., Mathur K. Z.* analyt. Chem., **242**, 159 (1968).
1627. *Qureschi M., Qureschi S. J.* Chromatogr., **22**, 193 (1966).
1628. *Rabillon R., Gruffone R.* Rev. Universelle Mines, **15**, 536 (1959).
1629. *Rackett H.* Metal Finish, **59**, 79 (1961).
1630. *Raffer T. A.* Analyst, **75**, 485 (1950).
1631. *Rahuran A. K. M., Khattak M. A., Magee R. J.*, Proc. Conf. appl. phys.—Chem. Method Chem. Analysis, vol. 3. Budapest, 1966, p. 113.
- 1631a. *Rai J., Kukreja V. P.* Chromatographia, **10**, 500 (1970).
1632. *Rainer T.* Chemiker-Ztg. Chem. Appar., **88**, 75 (1964).
1633. *Ralca R., Vicol-Ungureann O.* An. stiint. Univ. Iosi, **6**, 387 (1960).
1634. *Rallo F. J.* Chromatogr., **8**, 132 (1962).
1635. *Rangnekar A., Khopkar S.* Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 1696 (1965).
1636. *Rangnekar A., Khopkar S.* Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 600 (1968).
1637. *Rangnekar A., Khopkar S.* Chemist-Analyst, **56**, 84 (1967).

- 1638 *Rangnekar A., Khopkar S.* Microchim Acta, **1968**, 272.
1639. *Rao M. N. Z.* analyt. chem., **227**, 326 (1967).
1640. *Raper A. R., Withers D. F.* Collected Papers on Metallurgical Analyses by the Spectrograph, Brit. Non-Ferrous Reseach Assoc. 1945, p. 144.
1641. *Rasmussen L., Jorgensen C. K.* Acta chem. scand., **22**, 2313 (1968).
1642. *Raub E., Plate W.* Z. Metallkunde, **48**, 529 (1957).
1643. *Ray K., Poddar S. N.* Indian J. Chem., **7**, 407 (1969).
1644. *Read A., Banks C. V.* Proc. Jowa Acad. Sci., **55**, 267 (1948).
1645. *Rechnitz G. A.* Anal. Chem., **36**, 453 (1963).
1646. *Rechnitz G. A.* Inorg. chem., **1**, 953 (1962).
- 1646a. *Rechnitz G. A., Catherina H. A.* Inorg. chem., **4**, 112 (1965).
1647. *Rechnitz G. A., Goodkon S. C.* Platinum Metals Rev., **7**, 25 (1963).
1648. *Rechnitz G. A., McClure J.* Talanta, **10**, 417 (1963).
1649. *Reddy G. Raja N.,* Current Sci. (India), **36**, 665 (1967).
1650. *Rees-Evans D., Ryan W., Wells R.* Analyst, **83**, 356 (1958).
1651. *Rees T. D., Hill S. R.* Talanta, **15**, 1312 (1968).
1652. *Reiner T.* Chemiker — Ztg. Chem. Apparat, **88**, 75 (1964).
1653. *Rhaindarkar I. R., Kamath P. R.* Microchem J., **11**, 404 (1966).
1654. *Rhoda R. N., Atkinson R. H.* Anal. Chem., **28**, 535 (1956).
1655. *Ricci E., Dager F.* Nucleonics, **22**, 45 (1964).
1656. *Rice W.* Anal. Chem., **24**, 1995 (1952).
1657. *Rich R. L., Taube H. J.* Am. Chem. Soc., **76**, 2608 (1954).
1658. *Rickett E., Kartyohann S.* Anal. Chem., **49** (14), 28 (1969); Spectr. Acta, **23 B**, 235 (1968).
1659. *Ripan R., Popa G.* Rev. roum. chim., **12**, 13 (1967).
1660. *Robb W., Harris G. M. J.* Am. Chem. Soc., **87**, 4472 (1965).
1661. *Robb W., Steyn V.* Inorg. Chem., **6**, 616 (1967).
1662. *Rodford A. J.* Analyst, **85**, 445 (1960).
1663. *Rogers W. J., Beamish F. E., Russels D. S.* Ind. Inorg. Chem. Anal. Ed., **12**, 561 (1940.)
1664. *Roman L., Cruciunearu R., Popper E.* Microchim. Acta, **1968**, 660.
1665. *Ross L. E., Kesser G., Kucera E. T.* Anal. Chem., **32**, 1367 (1960).
1666. *Rubeska J., Moldan B.* Appl. Optic, **7**, 1341 (1968).
1667. *Rubeska J., Stupar J.* Atomic Abs. Newsletter, **5**, 69 (1966).
1668. *Rüdorff W., Reuter B. Z.* anorg. allgem. Chem., **253**, 194 (1947).
1669. *Rudstam G.* Acta Chem. Scand., **13**, 1481 (1959).
1670. *Ruf H., Baeckmann A. Z.* Anal. Chem., **215**, 176 (1966).
1671. *Russel T., McIntyre, Berg E., Compbell D.* Anal. Chem., **28**, 1316 (1956).
1672. *Ryan D.* Analyst, **75**, 557 (1950).
1673. *Ryan D.* Analyst, **76**, 167 (1951); Can. J. Chem., **39**, 2389 (1961).
1674. *Ryan D.* Analyst, **76**, 310 (1951).
1675. *Ryan D.* Ibid., p. 731.
1676. *Ryan D.* Analyst, **77**, 46 (1952).
1677. *Ryan D.* Anal. Chem., **22**, 599 (1950).
1678. *Ryoci Ichida.* Bull. Chem. Soc. Japan, **42**, 1011 (1969).
1679. *Sa A. M.* Rev. Asoc. bioquim. Argentina, **16**, 11 (1969).
1680. *Salaria G. B. S.* Analyst. chim. acta, **16**, 509 (1957).
1681. *Salaria G. B. S.* Analyt. chim. Acta, **20**, 68 (1959).
- √ 1682. *Salaria G. B. S.* Ibid., p. 122.
1683. *Sandell E. B.* Ind. Eng. Chem., **16**, 342 (1944).
1684. *Sandell E. B., Kolthoff J. M. J.* Am. Chem. Soc., **56**, 1426 (1954).
1685. *Sanders C. J., Martin D. S. J.* Am. Chem. Soc., **83**, 807 (1961).
1686. *Sangal S. P.* Chim. analyt., **50**, 131 (1968).
1687. *Sangal S. P., Dey A. K.* Microchem. J., **7** (3) 257 (1963).
1688. *Sangal S. P., Dey A. K. Z.* analyt. Chem. **202**, 348 (1964).
1689. *Saut B. R., Beamish F. E.* Anal. Chem., **33**, 304, 1257 (1961).
1690. *Saut S. R., Show A., Beamish F. E.* Ibid., p. 1257.
1691. *Santráček J., Němec J., Zýka J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **31**, 2679 (1966).
1692. *Santráček J., Němec J., Zýka J.* Mikrochim. Acta, **1966**, 10.

1693. *Sato T. R., Norris W. P., Strain H. H.* Z. analyt. Chem., **146**, 34 (1955); **156**, 189 (1957).
1694. *Sauerbrunn R. D., Sandell E. B.* Analyt. chim. acta, **9**, 86 (1953); J. Am. chem. Soc., **75**, 3554, 4170 (1953).
1695. *Sawad T., Kato S.* Japan Analyst, **11**, 544 (1962).
1696. *Sawyer D., Kula R., Budd A. J.* Electroanal. Chem., **4**, 242 (1962).
1697. *Sawyer D., Tinti Dino S.* Inorg. Chem., **2**, 794 (1963).
1698. *Saxena K. K., Agarwal K. V.* Mikrochim Acta, **1969**, 694.
1699. *Saxena K. K., Dey A. K.* Anal. Chem., **40**, 1280 (1968).
1700. *Saxena K. K., Dey A. K., Indian J. Chem., 7, 75 (1969).*
1701. *Saxena K. K., Muhshi K., Dey A. K.* Chemist-Analyst, **55**, (2), 46 (1966).
1702. *Saxena O. C.* Microchem J., **12**, 609 (1967); **13**, 120 (1968).
1703. *Saxena O. C.* Microchem. J., **13**, 130 (1968).
1704. *Saxena O. C.* Talanta, **13**, 862 (1966).
1705. *Scarano E.* Ric. Sci., **30**, 2507 (1960).
1706. *Scargill D., Fletcher J. M.* Proc. Chem. Soc., **1961**, 251.
1707. *Scargill D., Lyon C. E., Large N. R., Fletcher J. M.* J. Inorg. Nucl. Chem. **27**, 161 (1965).
1708. *Schaeffer H. F.* Microchem. J., **14**, 90 (1969).
1709. *Schäffer H., Heiland H.-J.* Z. anorg. allgem. Chem., **304**, 249 (1960).
1710. *Schäfer H., Huneke K. H.* J. Less-Common Metals, **12**, 331 (1967).
1711. *Schäfer H., Schucidereit G., Gerhardt W.* Z. anorg. allgem. Chem., **319**, 327 (1963).
1712. *Schäfer V. H., Tebben A.* Z. anorg. allgem. Chem., **304**, 317 (1960).
1713. *Schäfer H., Tebben A., Gerhardt W.* Z. anorg. allgem. Chem., **321**, 41 (1963).
1714. *Scheidhauer J., Messainguiral L., Drogue N.* Chim. analyt., **45**, 452 (1963).
- 1714a. *Scheidhauer G., Schwabe K.* Electroanal. Chem. **25**, 227 (1970).
1715. *Schindewolf U., Wahlgren M.* Geochim. Cosmochim. Acta, **18**, 36 (1960).
- 1715a. *Sleight T. P., Hare C. R. J.* Phys. Chem., **72**, 2207 (1968).
1716. *Schmahl N. G., Minzl E. Z.* Phys. Chem. (Frankfurt), **41**, 78 (1964).
1717. *Schmidt G., Herr W.* Z. Naturforsch., **16a**, 748 (1961).
1718. *Schmidtke H. J.* Inorg. Nucl. Chem., **28**, 1735 (1966).
1719. *Schmidtke H. H. Z.* Phys. Chem. (Frankfurt), **40**, 96 (1964).
1720. *Schmidtke H., Jarthaff D.* Helv. Chim. Acta, **50**, 1631 (1967).
1721. *Schnepfe M. M., Grimaldi F. S.* Talanta, **16**, 591 (1969).
1722. *Schoental R.* Mikrochemie, **24**, 20 (1938).
1723. *Scholder R., Schatz G.* Angew. Chem., Intern. Ed., **2**, 264 (1963).
1724. *Scharauzer G. N., Mayweg V.* Z. Naturforsch., **19b**, 192 (1964).
1725. *Schrauzer C., Mayweg V., Finck H. W., Müller-Westerhoff U.* Angew. Chem., Intern. Ed., **3**, 381 (1964).
1726. *Schreiner H., Brauther H., Hecht F.* Mikrochemie, **36/37**, 1056 (1951).
1727. *Schüller H.* Mikrochim. Acta, **1959**, 107.
1728. *Schwab G. M., Ghosh A. N.* Z. anorg. allgem. Chem., **258**, 323 (1949).
1729. *Scott W. W.* Stand. Methods of Chemical Analysis, vol. 2. New York, 1939.
1730. *Seat J., Beamish E. E.* Ind. Engng. Chem., Anal. Ed., **10**, 537 (1938).
1731. *Segar J.* Analyst, **87**, 230 (1962).
1732. *Seeloe F. T., Raffert T. A.* Nature, **165**, 317 (1950).
1733. *Seifert J., Simek J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **24**, 2046 (1959).
1734. *Sen B.* Anal. Chem., **31**, 881 (1959).
1735. *Sen Gupta J. G.* Analyt. Chem., **39**, 18 (1967).
1736. *Sen Gupta J. G.* Analyt. chim. acta, **23**, 462 (1960).
1737. *Sen Gupta J. G.* Analyt. chim. acta, **42**, 481 (1968).
1738. *Sen Gupta J. G.* Talanta, **8**, 729, 785 (1961).
1739. *Sen Gupta J. G., Beamish F. E.* Am. Mineralogist, **48**, 379 (1936).
1740. *Sen Gupta J. G., Beamish F. E.* Anal. Chem., **34**, 1761 (1962).
1741. *Senise P., Levi F.* Analyt. chim. acta, **30**, 422 (1964).
1742. *Senise P., Levi F.* Ibid., p. 509.
1743. *Senise P., Pitombo L.* Analyt. chim. acta, **26**, 89 (1962).
1744. *Senise P., Pitombo R. M.* Talanta, **11**, 1185 (1964).
1745. *Seobis A. G.* Trans. Canad. Inst. Mining Met., **58**, 309 (1945).

1746. *Setty T.* Current Sci., **29**, 221 (1960).
1747. *Shaha V. Z., Sangal S. P.* Chim. Analyt., **50**, 582 (1968).
1748. *Shamir J., Schwartz O.* Talanta, **8**, 330 (1961).
1749. *Sharp G. J.* Chem. Soc., **1950**, 3444.
1750. *Shendrikar A. D., Berg E.* Analyt. chim. acta, **47**, 299 (1969).
1751. *Sherma J., Evans G. H., Strain H. H.* Anal. Chem., **35**, 224 (1963).
1752. *Shin-Kang Fok J.* Diss. Abstr., **25**, 3815 (1965).
1753. *Shiokawa T.* C. A., **45** 2815 (1951).
1754. *Shiokawa T., Kambara T., Yagi M.* Japan Analyst, **4**, 224, 227 (1955).
1755. *Shiokawa T., Suzuki S.* J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **72**, 12 (1951); C. A., **46**, 3451 (1952).
1756. *Shome S., Day H.* Analyt. chim. acta, **32**, 400 (1965).
1757. *Shri Prakash, Singh R. P., Trikha K. C.* Talanta, **13**, 1393 (1966).
1758. *Shrivastana S., Dey A.* Chim. Analyt., **51**, 131 (1969).
1759. *Shubharan N., Agarwal R.* Chim. Analyt., **47**, 257 (1965); **48**, 439 (1966).
1760. *Shukla S. K.* Ann. de Chim., **6**, 1383 (1961).
1761. *Shukla S. K. J.* Chromatogr., **1**, 457 (1958); Ann. de Chim., **6**, 1383 (1961).
1762. *Shukla S. K. J.* Chromatogr., **8**, 96 (1962).
1763. *Shukla S. K., Lederer M. J. J.* Less-Common Metals, **1**, 255 (1959).
1764. *Sidgwick N. V.* Chemical Elements and Their Compounds. Oxford, Oxford Univ. Press, 1949, p. 1518, 1529.
1765. *Stiegel S., Northrup D.* A. N. L. Memorandum, march, 24, 1961.
1766. *Stille L., Martell A.* Stability Constants of Metal — Ion Complexes. 2-nd. ed. London, The chemical Society, 1964.
1767. *Stuerman M., Levy H. J.* Am. Chem. Soc., **76**, 3319 (1954).
1768. *Singh R. P., Trikha K. C.* Indian J. Appl. Chem., **29**, 54 (1966).
1769. *Slavin W.* Atomic absorption spectroscopy. Interscience Publishers, 1968.
1770. *Slavin W., Sprague S., Manning D. C.* Atomic Abs. Newsletter, **3**, 1 (1964).
1771. *Sleight A. W., Longo J., Ward R.* Inorg. Chem., **1**, 245 (1962).
1772. *Slendyk J.* Coll. Czech. Chem. Comm., **4**, 335 (1932).
1773. *Sloth E. N., Garner C. S. J.* Am. Chem. Soc., **77**, 1440 (1955).
1774. *Smith M. E.* Anal. Chem., **30**, 912 (1958).
1775. *Sogani N. C., Bhattacharya S. C.* Anal. Chem., **28**, 81 (1956).
1776. *Sogani N. C., Bhattacharya S. C.* Anal. Chem., **29**, 397 (1957).
1777. *Sogani N. C., Bhattacharya S. C. J.* Indian Chem. Soc., **36**, 563 (1959).
1778. *Spacu P., Gheorghin C. Z.* analyt. Chem., **174**, 340 (1960).
1779. Spectrophotometric data for colorimetric analysis. London, 1963, p. 441.
- 1779a. *Srivastava S. C.* Anal. Chem. **35**, 1165 (1963).
1780. *Srivastava S. C., Good M. L.* Analyt. chim. acta, **32**, 309 (1965).
1781. *Stahl E. Z.* analyt. Chem., **234**, 1 (1968).
1782. *Stankovansky S., Podany V., Kalusova A.* Coll. Czech. Chem. Comm. **25**, 3173 (1960).
1783. *Stanley R. W., Cheney G. E.* Talanta, **13**, 1619 (1966).
1784. *Steel E. L., Meinke W. W.* Analyt. chim. acta, **26**, 269 (1962).
1785. *Steel E. L., Meinke W. W.* Analyt. chim. acta, **29**, 289 (1963).
1786. *Steel E. L., Yoe J. H.* Analyt. chim. acta, **20**, 205 (1959).
1787. *Steel E. L., Yoe J. H. Z.* analyt. Chem., **172**, 138 (1960).
1788. *Steiger B.* Mikrochemie, **16**, 193 (1934).
1789. *Steigmann A. J.* Soc. Chem. Ind. (London), **66**, 355 (1947).
1790. *Stelling O.* Svensk Kem. Tidskr., **43**, 130 (1931); **45**, 4 (1933).
1791. *Stevancevic D. B., Antonijevic V. G.* Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrich» (Beograd), **12**, 115 (1961).
1792. *Stevenson P. S., Franke A. A., Borg R., Nervik W.* J. Am. Chem. Soc., **75**, 4876 (1953).
1793. *Stokeley J. R., Jacobs W. D.* Anal. Chem., **35**, 149 (1963).
1794. *Stokeley J. R., Jacobs W. D.* Talanta, **10**, 43 (1963).
1795. *Stoner G.* Anal. Chem., **27**, 1186 (1955).
1796. *Strasheim A., Wessels J. J.* Appl. Spectroscopy, **17**, 65 (1963).
1797. *Strasheim A., Wybenda F. T.* Appl. Spectroscopy, **18**, 16 (1964).
1798. *Struszynski M., Chwasłowska J.* Chem. Anal. (Warszawa), **3**, 949 (1958).

1799. *Sudmeier J. L.* Anal. Chem., 40, 418 (1968).
1800. *Sudo E. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 77, 1446 (1956).
1801. *Sundaram A. K., Sandell E. B. J.* Am. Chem. Soc., 77, 855 (1955).
1802. *Sur K., Chome S. C.* Analyt. chim. acta, 48, 145 (1969).
1803. *Surasiti C., Sandell E. B.* Analyt. chim. acta, 22, 261 (1960).
1804. *Susic M. V.* Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrich» (Beograd), 7, 39 (1957).
1805. *Susic M.* Bull. Inst. Nucl. Sci. «Boris Kidrich» (Beograd), 8, 53 (1958).
1806. *Swain J. L., Sudmeier J. L.* Anal. Chem., 40, 418 (1968).
1807. *Swaminathan K., Harris G. M. J.* Am. Chem. Soc., 83, 4411 (1966).
1808. *Swider R. T.* Atomic Abs. Newsletter, 7, 111 (1968).
1809. *Taimni J., Salaria G.* Analyt. chim. acta, 11, 329 (1954).
1810. *Taimni J., Tandon S.* Analyt. chim. acta, 22, 553 (1960).
1811. *Taimni J., Ram Rakshpal.* Analyt. chim. acta, 25, 438 (1961).
1812. *Takaishi A., Yoe J.* Analyt. chim. acta, 29, 500 (1963).
1813. *Takata J., Muto G.* Japan Analyst, 14, 259 (1965); 15, 862 (1966).
1814. *Takeniti Zugio, Yanagisawa Masaaki.* Japan Analyst, 15, 1059 (1966).
1815. *Tatwar U., Hajdar B.* Anal Chem., 38, 1929 (1966); 39, 262 (1967); Indian J. Chem., 7, 803 (1969).
1816. *Tanaka K.* Japan Analyst, 12, 631 (1963).
1817. *Tanaka H., Yamauchi Osamu.* Chem. and Pharmac. Bull., 12, 1268 (1964).
1818. *Tatzuo Ueki, Zalkin A., Templeton D.* Acta Crystallogr. 19, 157 (1965).
1819. *Taylor H., Beamish F.* Talanta, 15, 497 (1968).
1820. *Teggins I., Gano D., Tucker M., Martin D.* Inorg. Chem., 6, 69 (1967).
1821. *Templeton D., Watt G., Garner C. J.* Am. Chem. Soc., 65, 1608 (1943).
1822. *Tertipis G., Beamish F.* Anal. Chem., 32, 486 (1960); 33, 278 (1961).
1823. *Tertipis G., Beamish F.* Anal. Chem. 34, 108 (1962).
1824. *Tertipis G., Beamish F.* Ibid., p. 623.
1825. *Tertipis G., Beamish F.* Talanta, 10, 1139 (1963).
- 1825a. *Thiele G., Bradersen K., Kruse E., Holle B.* Chem. Ber., 101, 2771 (1968).
- 1825b. *Thiele G., Woditsch P.* Angew. Chem., 81, 706 (1969).
1826. *Thiers R., Graydon W., Beamish F.* Anal. Chem., 20, 831 (1948).
1827. *Thompson B., Strause B., Leboeuf M.* Anal. Chem., 30, 1023 (1958).
1828. *Tien Ping-shin, K'uei Wang.* Acta Chim Sinica, 24, 42 (1958).
1829. *Tien Ping-shin, K'uei Wang.* Acta Chim. Sinica, 25, 85 (1959).
1830. *Findall F.* Atomic Abs. Newsletter, 4, 278 (1965).
1831. *Tomicék O., Čihalík J., Doležal J., Simon V., Zýka J.* Chem. Listy, 46, 711 (1952).
1832. *Tomíček O., Čihalík J., Doležal J., Simon V., Zýka J.* Sborn. celost. pract. konf. anal. chem. Praha, 1953, p. 105.
1833. *Tondon S., Bhattacharya S.* Anal. Chem., 32, 194 (1960).
1834. *Tondon J., Goyal S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 39, 2559 (1966).
1835. *Trikha K., Prakash S., Singh R.* Current Sci. (India), 35, 175 (1966).
1836. *Trujillo A., Frye H.* Chemist — Analyst, 56, 90 (1967).
1837. *Tsyju N.* Eisei Shikensho Kenkyu Hokoku, 80, 29 (1962); 81, 13 (1963).
1838. *Turkstra J., Wet de W.* Talanta, 16, 1137 (1969).
1839. *Turner A., Clifford A., Rao C. N.* Anal. Chem., 30, 1708 (1958).
1840. *Ubal dini J.* Gazz. chim. ital., 78, 293 (1948); Helv. Chim. Acta, 43, 60 (1949).
1841. *Ubal dini J., Nebbia L.* Ann. chim. applicata, 38, 241 (1948).
1842. *Uhlemann E., Platz M.* Analyt. chim. acta, 44, 442 (1969).
1843. *Ujihira J., Hirano S.* Bull. Chem. Soc. Japan, 37, 66 (1964).
1844. *Umopathy P., Venkatarreddy D., Raja N.* Indian J. Chem., 3, 471 (1965).
1845. *Vajgand V., Zivkovic-Cobanovic M.* Doc. Chemica Jugoslavica, 23, № 5-6 (1958-1959).
1846. *Vandree C., Rhodes D. J.* Am. Chem. Soc., 74, 3352 (1952).
1847. *Van Loon J.* Atomic Abs. Newsletter, 8, 6 (1969).
1848. *Van Loon J. Z.* analyt. Chem., 246, 122 (1969).
1849. *Van Loon J., Beamish F.* Anal. Chem., 36, 872 (1964).
1850. *Van Loon J., Beamish F.* Ibid., p. 1771; 37, 113 (1965).
1851. *Van Loon J., Page J.* Canad. J. Chem., 44, 515 (1961).
1852. *Van Loon J., Page J.* Talanta, 12, 227 (1965).

1853. *Van Ouy W., Houtman J.* Radiochim. Acta, 7, 115 (1967).
1854. *Vasquez J., Fishbach C.* Acta Scient. Venezolana, 8, 87 (1957).
1855. *Vassi Iliades C., Manoussakis G.* Chim. Analyt., 43, 225 (1961).
1856. *Veening H., Brandt W.* Anal. Chem., 32, 1426 (1960).
1857. *Velazquez J., Hileman O.* Talanta 15, 269 (1968).
1858. *Venturello G., Saini G.* Ann. chim. applicata, 39, 375 (1949).
1859. *Verma M., Rai J. J.* Less-Common Metals, 15, 237 (1968).
1860. *Vincent E., Crockett J.* Geochim. Cosmochim. Acta, 18, 30, 143 (1960).
1861. *Viste A., Gray M.* Inorg. Chem., 3, 1113 (1964).
1862. *Vita O., Trivisonno C.* Nucl. Appl., 1, 375 (1965).
1863. *Voicu V., Dema J.* Studii și cercetări de chim., Acad. RPR, 7, 431 (1959).
1864. *Voicu V., Dema J.* Studii și cercetări de chim. Acad. RPR, 8, 301, 311 (1960).
1865. *Voicu V., Nascuțiu T.* Studii și cercetări de chim. Acad. RPR, 9, 699 (1961).
1866. *Voort der P.* Bull. Soc. Chim. belges, 54, 57 (1945).
1867. *Vorisek J., Vejdelek Z.* Chem. listy, 37, 50, 65, 91 (1943).
1868. *Voter R. C., Banks C. K., Diehl H.* Anal. Chem., 20, 652 (1948).
1869. *Wagner V. L., Joe J. H.* Talanta, 2, 223, 239 (1959).
1870. *Wagnerowa D.* Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 2076 (1961).
1871. *Wagnerowa D.* Coll. Czech. chem. Comm., 27, 1130 (1962).
1872. *Wallace R. M. J.* Phys. Chem., 68, 2418 (1964).
1873. *Wallace R. M.* Nucl. Sci. Abstr., 19, 1922 (1965).
1874. *Wallace R., Propst R. J.* Am. Chem. Soc., 91, 3779 (1969).
1875. *Walsh O. A.* Spectrochim. Acta, 7, 108 (1955).
1876. *Ward M., Foreman J. K.* Talanta, 10, 779 (1963).
1877. *Wark W. J. J.* Opt. Soc. Am., 41, 465 (1951).
1878. *Warner J. S. J.* Elektrochem. Soc., 114, 68 (1967).
1879. *Watt G., Heltonston E., Sharif L. J.* Inorg. Chem., 24, 1067 (1962).
1880. *Watt G., McMordie W. J.* Inorg. Nucl. Chem., 27, 262 (1965).
1881. *Watt G., Potrafke E. J.* Inorg. Nucl. Chem., 17, 248 (1961).
1882. *Watt J., Potrafke E., Klett D.* Inorg. Chem., 2, 868 (1963).
1883. *Watt G., Sowards D., McCarley R.* Anal. Chem., 28, 556 (1956).
1884. *Wawrzyczek W., Majkowska H., Soboszynska J.* Z. analyt. Chem., 188, 88 (1962).
1885. *Wawrzyczek W., Majkowska H., Soboszynska J.* Z. analyt. Chem., 191, 333 (1962).
1886. *Wawrzyczek W., Majkowska H.* Z. analyt. Chem., 199, 430 (1964).
1887. *Wawrzyczek W., Pojač K.* Z. analyt. chem., 228, 433 (1967).
1888. *Weeb E. D.* Dissert. abstr., 25, 795 (1964).
1889. *Wehner P., Hindmann J. J.* Am. Chem. Soc., 72, 3911 (1950).
1890. *Wehner P., Hindmann J. J.* Phys. Chem., 56, 10 (1952).
1891. *Weinstock B., Malm J. C. J.* Am. Chem. Soc., 80, 4466 (1958).
1892. *Weise E., Klemm W.* Z. anorg. Chem., 279, 74 (1955).
1893. *Welcher F.* Organic Analytical Reagents, vol. IV. Toronto—New York—London, D. Van-Nostrand Company, 1947—1948.
- 1893a. *Weldrik G., Phillips G., Milner G.* Analyst, 94, 840 (1969).
1894. *West P., Carlton J.* Analyt. chim. acta, 6, 406 (1952).
1895. *West P., Lyons T., Carlton J.* Ibid., p. 400.
1896. *West P., Senise P., Carlton J.* Ibid., p. 488.
1897. *Westland A.* Canad. J. Chem., 41, 2692 (1963).
1898. *Westland A.* Canad. J. Chem. 46, 22, 3591 (1968).
1899. *Westland A., Beamish F.* Anal. Chem., 26, 739 (1954).
1900. *Westland A., Beamish F.* Anal. Chem., 27, 1 (1955).
1901. *Westland A., Beamish F.* Ibid., p. 1776.
1902. *Westland A., Beamish F.* Anal. Chem., 30, 414 (1958).
1903. *Westland A., Beamish F.* Microchim., Acta, 1956, 1474.
1904. *Westland A., Beamish F.* Microchim Acta, 1957, 625.
1905. *Westland A., Westland L.* Talanta, 3, 364 (1960).
1906. *Wheeler T., Perros T., Naeser Ch.* J. Am. Chem. Soc., 77, 3488 (1955).
1907. *Wichers E., Schlect W., Gordon C. J.* Res. Bur. Stand., 33, 364, 459, 461 (1944).
1908. *Widtmann V.* Chem. listy, 58, 211 (1964).
1909. *Widtmann V.* Hutn. listy, 19, 584 (1964).

1910. *Wiersma J., Lott P.* Anal. Chem., **39**, 674 (1967).
1911. *Williams D., Rundell R. J.* Am. Chem. Soc., **81**, 785 (1959).
1912. *Williamson J., Sovoge J. J.* South. Afr. Inst. Min. Metall., **65**, 343 (1965).
1913. *Willis J. J.* Am. Chem. Soc., **66**, 1067 (1944).
1914. *Willis J. J.* Am. Chem. Soc., **67**, 547 (1945).
1915. *Wilson A.* Inorg. Nucl. Chem., **7**, 149 (1958).
1916. *Wilson A., Baye L.* Talanta, **1**, 351 (1958).
1917. *Wilson R., Baye L., James J.* Z. analyt. Chem., **171**, 103 (1959); **176**, 359 (1959).
1918. *Wilson R., Daniels R.* Anal. Chem., **27**, 904 (1955).
1919. *Wilson R., Jacobs W.* Anal. Chem., **33**, 1650 (1961).
1920. *Wilson R., Mechaux P. J.* Inorg. Nucl. Chem., **29**, 1993 (1967).
1921. *Wilson R., Wilson L.* Anal. Chem., **28**, 93 (1956).
1922. *Wilson R., Wonack C. J.* Am. Chem. Soc., **80**, 2065 (1958).
1923. *Wingfield H., Yoe J.* Analyt. chim. acta, **14**, 446 (1955).
1924. *Winkler R., Sansani B., Starke F.* Chem. Zvesti, **21**, 571 (1967).
1925. *Wöhler L., Metz L. Z.* anorg. allgem. Chem., **138**, 368 (1924).
1926. *Wöhler L., Metz L. Z.* anorg. allg. Chem., **149**, 297, 307 (1925).
1927. *Wöhler L., Müller W.* Ibid., p. 125.
1928. *Wölbling H. Ber.*, **67B**, 773 (1934).
1929. *Wolsey W., Reynolds C., Kleinberg J.* Inorg. Chem., **2**, 463 (1963).
1930. *Woodburn S., Magee R.* Microchem., **14**, 102 (1969).
1931. *Woodhead J., Fletcher J.* At. Energy Res. Establ. Harwell, Berkshire, Rep. 4123, 1962.
1932. *Woodhead J., Fletcher J. J.* Chem. Soc., **1961**, 5039.
1933. *Woodward L., Ware M.* Spectrochim. Acta, **20**, 711 (1964).
1934. *Wu M., Wu L.* K'o Hsueh T'ung Pao, № 10, 939 (1964).
1935. *Wybenda F., Strasheim A.* Appl. Spectry, **20**, 247 (1966).
1936. *Xavier J. Z.* analyt. Chem., **163**, 182 (1958); **164**, 250 (1958).
1937. *Xavier J., Ray P. J.* Indian Chem. Soc., **35**, 432, 633, 725 (1958); Z. analyt. Chem., **445** (1959).
1938. *Yaffe R., Voight A. J.* Am. Chem. Soc., **74**, 2500 (1952).
- 1938a. *Yamamoto Daisii, Uno Hiroko.* J. Chromatogr., **51**, 348 (1970).
1939. *Yamamoto Y., Tsubouchi M., Okimura J., Takaki T. J.* Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., **88**, 745 (1967).
1940. *Yamasaki K., Sigiura K.* Naturwissenschaften, **48**, 552 (1961).
1941. *Yamasaki S., Nakamori J.* Technol. Repts. Kyushu Univ., **40**, 447; PЖХим, **1968**, 10Г90.
1942. *Young R. S.* Analyst, **76**, 49 (1951).
1943. *Young R. S.* Analyt. chim. acta, **4**, 366 (1950).
1944. *Yoe J. H., Kirkland J. J.* Anal. Chem., **26**, 1335 (1954).
1945. *Yoe J. H., Overholser L. J. J.* Am. Chem. Soc., **61**, 2058 (1939).
1946. *Yoe J. H., Overholser L. J.* Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., **14**, 435 (1942).
1947. *Yokoyama Yu., Faris J. P.*, U. S. Atomic Energy Comm. Rept. ANL-6913 (1964).
1948. *Zachariassen H., Beamish D.* Anal. Chem., **34**, 964 (1962).
1949. *Zachariassen H., Beamish F.* Talanta, **4**, 44 (1960).
1950. *Zeeman P., Brink J.* Analyst, **93**, 388 (1968).
1951. *Ziegler M., Buchholz W.* Z. analyt. Chem., **210**, 344 (1965).
1952. *Ziegler M., Glemser O.* Mikrochim. Acta, **1956**, 1515.
1953. *Ziegler M., Glemser O. Z.* analyt. Chem., **146**, 29 (1955); **153**, 246, 352 (1956).
1954. *Ziegler M., Pape G. Z.* analyt. Chem., **191**, 181 (1962).
1955. *Ziegler M., Pape G. Z.* analyt. Chem., **197**, 354 (1963).
1956. *Ziegler M., Schroeder H.* Mikrochim Acta, **1967**, 782.
1957. *Ziegler M., Schroeder H. Z.* analyt. Chem., **226**, 405 (1967).
1958. *Ziegler M., Schroeder H. Z.* Naturforsch, **22B**, 552 (1967).
1959. *Zinser E., Page I.* Anal. Chem., **42**, 787 (1970).

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Абсорбция газов платиновыми металлами 18
- Алюминий, определение в платиновых металлах 534, 535, 539
- Анализ качественный, систематический ход 163, 164
- Атомно-абсорбционный анализ платиновых металлов 343
- Аффинированные металлы, анализ 550
- Барий, определение в платиновых металлах 535, 539
- Висмут, определение в платиновых металлах 536, 537, 540
- Галлий, определение в палладии 545
- Горные породы, анализ 354, 490, 494, 516, 517
- Железо, определение в платиновых металлах 534, 535, 537—540
- Золото, определение в горных породах и минералах 518, 519, 520
- платиновых концентратах 532
- платиновых металлах 535, 536, 537, 539, 540, 541, 544, 545, 547, 549
- осмистом иридии 535
- свинцовом сплаве 504
- серебряном сплаве 504, 505, 523
- шлиховой платине 534
- отделение от
- неблагородных металлов 480, 481, 488, 490
- платиновых металлов 438, 439, 441, 450, 463, 469, 471, 488, 493
- Извлечение палладия, платины, родия и иридия из растворов хлорной кислоты 444
- Изотопы платиновых металлов 10, 11
- Иридий
- бромиды 76
- восстановление 41
- высокой чистоты, анализ 540
- гидраты окислов 96
- губчатый, анализ 550
- изотопы 10, 11
- иодиды 83
- качественные реакции 154, 158
- комплексные соединения
- аммиаками 123, 125
- бромиды 78
- иодиды 83
- нитраты 112
- нитриты 120, 122
- роданиды 119
- с α -диоксимами 134
- с дитиокарбаминами 144
- с диэтилдитиофосфорной кислотой 152
- с 2-меркаптобензимидазолом 148
- с 2-меркаптобензотиазолом 149, 150
- с тиомочевинной 142
- с тионалидом 147, 148,
- с тиаосином 145, 146
- с хлористым оловом 130—132
- с ЭДТА 138, 139
- сульфаты 103, 107, 108
- фториды 87, 88
- хлориды 46, 61, 64—66
- цианиды 127, 128
- минералы 15
- нахождение в природе 11, 12
- окислительно-восстановительные реакции в растворе хлорной кислоты 38
- сернохлорной среде 37

солянокислой среде 34, 35
щелочной среде 39
окислы 90, 95
определение амперометрическое 227, 388
определение атомно-абсорбционное 347, 348
определение в
горных породах 490, 494, 516, 517
метеоритах 490, 494, 506, 516, 518
минералах 490, 494, 516, 517
осмия 539, 540, 548—550
осмистом иридии 490, 494, 527
палладии 535—537, 543, 545, 551
платине 534—536, 543, 544, 551
платиновых концентратах 512, 522, 529—532
промышленных продуктах 490, 494
родии 535, 537, 538, 546, 550
рудах 490, 494, 504, 516, 517
рутении 538, 539, 548, 550
сплавов
меди 510
меди и серебра 509
меди, никеля и железа 500
свинца 496, 507
серебра 498, 523
с оловом 502
шлиховой платине 526
определение гравиметрическое 165, 179
в виде
гидрата окиси 179
сульфида 179
n-аминофенилдитиокарбаматом аммония 182
бензидином 183
диантипиридилпропилметаном 183
2-меркаптобензимидазолом 182
2-меркаптобензотиазолом 181
тиомочевинной 180
тионалидом 181
хлоридом бензилтрифенилфосфония 183
хлоридом тетрафениларсония 182
определение кинетическое 392, 395
определение кулонометрическим титрованием 381, 386
определение кулонометрическое при контролируемом потенциале 382, 386

определение полярографическое 370, 372
в виде $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ при помощи платинового электрода 371
определение радиоактивационное 389, 390
определение спектральное 336, 338
определение спектрофотометрическое 282, 283
в виде комплексного хлорида 286
в присутствии родия 286
с тетрафенилфосфонием 286
с бромидом олова 287
с лейкокристаллическим фиолетовым 290
с органическими реактивами 289
с серной, фосфорной и хлорной кислотами 288
с сульфатом церия 289
определение титриметрическое 211, 224
аскорбиновой кислотой 224, 225
гидрохиноном 224, 225, 227
иодидом калия 224, 225
меркаптохинолином 226
перманганатом калия 226, 228
солью Мора 224, 225
сульфатом церия (IV) 226, 228
ферроцианидом калия 224, 225, 228
хлоридом титана (III) 224, 226
хлоридом меди 224, 226
определение флуориметрическое 334
осмистый, анализ 490, 494, 527
отделение
от других платиновых металлов дистилляцией 403
от платины сульфидом аммония 408
от платины и палладия восстановителями 405, 406
от родия 173, 415
экстракционными методами 428, 429
химическими методами 415, 416, 417, 418, 419
хроматографическими методами 443, 444, 446, 453, 456, 460, 464, 467, 468
электролизом 417
совместно с палладием и родием от платины гидролитическим методом 407
совместно с платиной от родия и палладия электролизом 406
совместно с платиной, палладием

- и родием от меди, никеля, свинца, железа и теллура 480
растворение 20, 21, 22, 25
степени окисления 9
сульфиды 113, 115, 116
физические свойства 17
фториды 87
хлориды 23, 46, 48
цианиды 127
экстракция в виде соединений с органическими реагентами 418
электронное строение атома 7, 8, 9
- Кадмий**, определение в платине 536
- Кальций**, определение в палладии 536
платине 537
- Качественный анализ платиновых металлов** 163
- Кобальт**, определение в иридии 540
палладии 537
платине 536
родии 537
- Концентраты платиновых металлов, анализ**
химический 523
спектральный 529, 530
рентгеноспектральный 531, 532
- Концентрирование платиновых металлов** 472
для полного анализа 491, 494, 495
для спектрального анализа 512
методом дистилляции 478, 485
методом ионного обмена 480, 483, 484
методом осаждения
в виде металлов 473
в виде сульфидов 474
методом соосаждения
в виде гидроокисей 476
с органическими соосаждителями 476
осаждением благородных металлов и теллура 477
отделением примесей растворением 477
пробирным методом 466
в медно-никелево-железном сплаве 477
в свинцово-серебряных сплавах 466
из сульфидных руд 470
сплавлением с оловом 470
- Хроматографическими методами** 480, 484
экстракционными методами 486
электрохимическими методами
- электролизом 479
электролизом 478
- Королек свинцовый**, см. сплавы свинца
- Королек серебряный**, см. сплавы серебра
- Кремний**, определение в иридии 539
осмии 539
палладии 535, 537
платине 535
родии 535, 537
рутении 539
удаление из платиновых концентратов 465, 472, 496, 512, 531, 532
- Купелирование** 474
- Магний**, определение в иридии 539
осмии 539
палладии 535
платине 535, 536
рутении 539
- Марганец**, определение в платине 536
палладии 537
родии 546
- Медь**, определение в иридии 539, 540
осмии 539, 540
палладии 535, 537, 545
платине 534, 535
родии 535, 537, 546
рутении 538, 539
- Металлургические концентраты, анализ** 490, 494, 516
- Металлургические продукты, анализ** 490, 494, 516
- Метеориты**, анализ 490, 494, 506, 516, 519
- Минералы, содержащие платиновые металлы** 13—15
анализ 490, 494, 516, 517, 522, 528, 529
- Молибден**, определение в платине 536
- Мышьяк**, определение в платине 536
родии 546
- Натрий**, определение в осмии 539
- Никель**, определение в иридии 539, 540
осмии 539, 540
палладии 535, 537
платине 534, 535
родии 535, 537
рутении 538, 539

- Окислительно-восстановительные потенциалы систем 30, 36, 42
- Олово, определение в
иридии 539
палладии 535
платине 535
- Определение примесей в платиновых металлах
радиоактивными методами 550
спектральными методами 539
химическими методами 553
бромиды 76
восстановление до металла 41
высокой частоты, анализ 540
гидраты оксидов 94
изотопы 10, 11
иодиды 83
качественные реакции 154, 156
комплексные соединения аммиакаты 125
- Осмий
бромиды 77
иодиды 77
нитрозонитриты 120, 121
осмилнитриты 121
роданиды 117, 118
с дитиокарбаминатами 144
с диэтилдитиофосфорной кислотой 151
с 2-меркаптобензимидазолом 149
с 2-меркаптобензотиазолом 150
с тиомочевинной 140, 141
с тионалидом 147
с тииоксином 145
фториды 87, 88
хлориды 46, 56, 57, 58
цианиды 127, 128
металлический, анализ 550
минералы 15
нахождение в природе 11, 12
окислительно-восстановительные реакции в
сернистой среде 33
сернистой среде 32, 35
щелочной среде 29, 39
окислы 29, 89, 93, 94
определение амперометрическое 388
определение атомно-абсорбционное 341, 343, 344
определение в
горных породах 490, 494, 516, 517
иридии 539, 540, 550
концентрациях 529—532
металлургических продуктах 490, 494
метеоритах 490, 494, 506, 516, 518
минералах 490, 494, 516, 518
осмистом иридии 490, 494, 527
палладии 535—537, 551
платине 534—536, 543, 544, 551
платиновых концентратах 512, 523
родии 535, 537, 538, 550
рудах 490, 494, 504, 516, 517
рутении 548, 550
сплавах
меди 510
меди, никеля и железа 500
свинца 496, 507
серебра 498
с оловом 502
определение гравиметрическое 165, 170
акридином 171
1, 2, 3-бензотриазолом 172
бруцином 172
в виде
гидрата окиси 170
сульфида 171
[Os(NH₂CSNH₂)₆][Cr(CNS)₆] 172
производными антипирина 171
солями
бензилтрифенилфосфония 172
тетрафениларсония 172
тетрафенилфосфония 172
сульфатом стрихнина 172
тхиооксином 172
тионалидом 171
1, 10-фенаantroлином 172
2-фенилбензотиазолом 172
определение кинетическое 392—395
определение кулонометрическое 385
определение осциллополярграфическое 368
определение полярографическое 361, 362
в щелочных растворах сульфата натрия 365
по каталитической волне перекиси водорода 364
определение радиоактивное 389, 390
определение спектральное 336, 338
определение спектрофотометрическое 245, 262
в виде
комплексного бромида 270
четырёхокиси 270
с 2-аминоциклопентан-1-дитиокарбонической кислотой 262, 269
с антрахиноновой кислотой 259, 261, 267

с гетероциклическими гидроксилсодержащими азосоединениями 263, 269

с *o*- и *n*-дианизином 263, 268

с 2,4-диокси-3-нитрозилхинолином 265, 268

с 1,5-дифенилкарбогидразидом 259, 265, 268

с 1-нафтиламин-4,6,8-трисульфоновой кислотой 259, 260, 267

с оксимидобензотетраоновой кислотой 262, 269

с пирогаллолом 263, 268

с пирокатехином 264, 268

с производными пиразолона 264, 268

с производными тиосемикарбазида 268

с производными триазина 262, 268

с роданидом аммония 267

с роданидом натрия 265, 269

с селеномочевинной 268

с смесью сульфаниловой кислоты с диметиланилином 259, 262

с тиомочевинной и ее производными 259, 260, 266

определение титриметрическое 211, 217

бромистоводородной кислотой 216, 218

бромом 217, 220

ванадатом аммония 216, 219

диэтилдитиокарбаматом натрия 217

иодатом калия 216, 218

перманганатом калия 217, 219, 220

сульфатом хрома (II) 216, 220

сульфатом церия (IV) 216, 219

тетраацетатом свинца (IV) 216, 219

тиосульфатом натрия 216, 218

ферроцианидом калия 217, 220

определение флуориметрическое 334

осмысленный иридий, анализ 490, 494, 527

отделение от других платиновых металлов 112, 398

отгонкой азотной кислотой 401, 402

отгонкой бихроматом 401

отгонкой хлоратом и броматом 400

отгонкой перекисью водорода 402

отгонкой хлорной кислотой 401

рутения 398

методами дистилляции 398, 406, 407

экстракцией четыреххлористым углеродом 425

рутения и родия 425

растворение 20, 21, 22, 25

степени окисления 9

сульфиды 113, 115

физические свойства 17

фториды 87

хлориды 23, 46, 47

цианиды 127

электронное строение атома 7—9

Палладий

бромиды 76

восстановление до металла 41

высокой чистоты, анализ 536

гидрат окиси 96, 97

извлечение из сложных смесей 421

изотопы 10, 11

иодиды 83

качественные реакции 154, 159

комплексные соединения

аммиакаты 123, 126

бромиды 79, 80, 81

иодиды 84, 85

нитраты 113

нитриты 120, 122

перхлораты 99, 102

роданиды 117, 119

с α -диоксимами 134

с дитиокарбаматами 144

с диэтилдитиофосфорной кислотой 152

с 2-меркаптобензимидазолом 148

с 2-меркаптобензотиазолом 149, 150

с нитрилтриуксусной кислотой 137, 138

с тиомочевинной 142

с тионалидом 147, 148

с тиооксимом 145, 146

с хлористым оловом 130—132

с ЭДТА 138, 139

сульфаты 103, 108

фториды 88

хлориды 46, 66

константы устойчивости 69

равновесия в растворах 68

цианиды 127, 129

металлический, анализ 551

минералы 15

нахождение в природе 11, 12

окислы 90, 96

определение амперометрическое 388

- определение атомно-абсорбцион-
ное 348, 349, 351, 392
- определение в
горных породах 490, 494, 516,
517
- иридии 539, 540, 550
- метеоритах 490, 494, 506, 516,
518
- минералах 490, 494, 516, 518
- осмии 539, 540, 549, 550
- осмистом иридии 490, 494, 527
- платине 534—536, 543, 544, 551
- платиновых концентратах 522,
529, 530, 531, 532
- промышленных продуктах 490,
494
- родии 535, 537, 538, 546, 550
- рудах 490, 494, 504, 516, 517
- рутении 538, 539, 547, 550
- сплавах
- золота 348
 - золота и свинца 509
 - меди 510
 - меди и серебра 509
 - меди, никеля и железа 500
 - свинца 496, 507
 - серебра 349, 498, 508, 523
 - серебра и золота 509
 - серебра и свинца 509
 - с оловом 502
 - шлиховой платине 526
- определение гравиметрическое 165,
183
- л-аминоацетофеноном 200
- β-аминопиколиновой кислотой
198
- бензидином 200
- бензимидазол-1-карбоновой ки-
слотой 196
- бензоилметилдиоксисом 190
- α-бензоиноксимом 191
- 3,4-бензо-1, 2, 5-селенодиазо-
лом 201
- 1, 2, 3-бензотриазолом 194
- 5-бром-1, 2, 3-бензотриазолом
194
- в виде смешанных комплексов
213
- виолуровой кислотой 200
- висмутиолами 195
- восстановлением до металла 203
- диаллилдитиокарбамидгидрази-
ном 200
- диаминодифеновой кислотой 200
- диметилдиоксисом 186, 187
- диметил- и диэтилдитиофосфор-
ной кислотами 199
- α-диоксимами 185
- дифенилдиоксисом 190
- ксантогенатами 200
- 2-меркаптобензимидазолом 195
- 2-меркаптобензооксазолом 196
- 2-меркаптобензотриазолом 195
- 2-меркаптохинолином 198
- монооксимами 191, 192
- неорганическими реагентами 203
- α-нитрозо-β-нафтолом 192
- 1-нитрозо-2-окси-3-нафтойной
кислотой 194
- оксимидобензотетраоновой ки-
слотой 200
- β-окси-α-нафтойным альдеги-
дом 201
- 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом
(ПАН) 201
- осаждением из гомогенных раст-
воров 192
- производными
- ароматических аминов 197
 - дитиофосфорных кислот 200
 - окситриазена 198
 - пиридина 197
 - хинолина 197
- л-родананилином 201
- салицилальдоксисом 190, 191
- салицилгидразидом 201
- сульфгидрильными соединения-
ми 199
- тиовиолуровой кислотой 200
- тиосалициламидом 201
- тиоформамидом 201
- 1, 10-фенантролином 202
- N-фенил-N-фенилазогидроксил-
амином 202
- формамидинсульфиновой кисло-
той 202
- α-фурилдиоксисом 190
- 2-фурилтрифторацетоном 200
- β-фурфуральдоксисом 190, 191
- определение кинетическое 392,
393, 395, 396
- определение кулонометрическим
титрованием 381, 387
- определение кулонометрическое
при контролируемом потен-
циале 382, 383, 387
- определение полярографическое:
371, 373
- в виде комплекса с ацетилацето-
ном 376
 - на фоне LiOH (или KOH) 376
- определение радиоактивационное
389, 390
- определение спектральное 337, 338
- определение спектрофотометри-
ческое 290, 292
- в виде комплексных галогени-
дов 322
 - в виде роданидного комплекса
323


- с бисазосоединениями 308
- с арсеназо III 310
- с сульфонитрофенолом M 309
- с бромидом олова 322
- с β-дикетонами и их производными 311
- с диоксимами и монооксимами 291
 - с диметилдиоксिमом 303
 - с α-фурилдиоксिमом 303
- с дитизоном 317
- с диэтилдитиофосфатом никеля 314
- с комплексонами 312
- с красителями 311
- с ксиленоловым оранжевым 312
- с меркаптанами 315
- с 2-меркаптобензимидазолом 318
- с 8-меркаптохинолином (тиооксином) 320
- с моноазосоединениями 306
 - с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом 306
- с нитрозаминами 305
- с n-нитрозодиметиланилином 306
- с n-нитрозодифениламиноом 305
- с нитрознафталами 304
- с β-нитрозо-α-нафтолом 304
- с оксихинолином и его производными 311
- с производными пиразолона 310
- с рубановодородной кислотой и ее производными 316
- с серусодержащими реагентами 315
- с тиазолилазосоединениями 307
 - с нитроксиаминоазо 308
- с тиокетонами 315
- с тиокислотами 312
- с тионалидом 313
- с тиомочевинной и ее производными 315
- с хлоридом олова 321
- определение титриметрическое 224
- 2 аминотиазолином 229, 236
- бензимидазол-2-метантионом 231
- 1, 2, 3-бензотриазолом 231, 236
- висмутилами I, II 231, 236
- гексаметилендитиокарбаматом 236
- 2-(o-гидроксифенил)бензоказолом 231
- гипохлоритом натрия 234, 238
- глюкозой 234
- диметилдиоксिमом 230, 235, 237
- 2,4-дитиобиуретом 232, 236
- диэтилдитиокарбаматом 230, 237
- йодидом калия 229, 235, 237
- меркаптобензоимидазолом 231, 236
- 2-меркаптобензооксазолом 231
- меркаптобензотиазолом 231, 236
- 8-меркаптохинолином 231, 236
- 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-широном 234, 238
- α-нитрозо-β-нафтолом 229, 236
- нитроном 229, 236
- папаверином 229, 236
- α-пиколиновой кислотой 232, 237
- салицилальдиоксिमом 230
- солью Рейнеке 232, 237
- тиомочевинной 232, 236
- тионалидом 232, 236
- триазеном 234, 238
- унитиолом 234, 238
- 1,10-фенантролином 230, 236
- флотационное 238
- флотационное диметилглиоксимом 234, 239
- α-фурилдиоксिमом 230
- β-фуруральдиоксिमом 230
- хинальдиновой кислотой 232, 237
- хлоридом ванадия (II) 234, 238
- цианистым калием 234
- циклогександиоксином 231
- ЭДТА 233, 237
- экстракционное дитизоном и диэтилдитиокарбаматом 234, 238
- определение флуориметрическое 334
- отделение
 - в виде комплексного соединения, содержащего трифенилстибин 430
 - в виде рейнеката 429
- отделение от
 - других платиновых металлов 190, 199
 - методами осаждения 186, 187, 192, 409
 - экстракцией соединений с диоксимами 429
 - экстракцией соединений с α-нитрозо-β-нафтолом и β-нитрозо-α-нафтолом 429
- иридия 441, 443
- платины
 - экстракцией керосином, очищенным от серусодержащих соединений 429
 - экстракцией комплекса с n-нитрозодиметиланилином 428
- платины, золота и некоторых неблагородных металлов 430
- родия 429
- родия и иридия 444

- родия, иридия и платины 444
 родия и некоторых неблагородных металлов 430
- определение серусодержащими фосфорорганическими реагентами 430
- отделение совместно с платиной в виде соединений с окисью мезитила 422
- от иридия 421
- от родия и иридия 405
- при помощи каломели 405
- при помощи хлористой меди 406
- восстановлением теллуrom 406
- экстракцией иодидных комплексов ТБФ 420
- экстракцией роданидных комплексов ТБФ 421
- экстракцией с дитетилдитиокарбаматом 417, 418
- отделение совместно с платиной, родием и иридием от меди, никеля, свинца, железа и теллура 480
- перхлорат 99, 102
- растворение 20—22, 25
- роданид 117, 119
- степени окисления 9
- сульфаты 108
- сульфиды 113, 116
- физические свойства 17
- фториды 87
- хлориды 24, 46, 48
- цианиды 127
- электронное строение атома 7—9
- Платина**
- аффинированная, анализ 551
- бромиды 76
- восстановление до металла 41
- высокой чистоты, анализ 534
- гидрат окиси 97, 98
- извлечение из растворов хлорной кислоты 444
- извлечение из сложных смесей 421
- изотопы 10, 11
- иодиды 83
- качественные реакции 154, 161
- комплексные соединения 28
- аммиакаты 123, 126
- бромиды 76, 81
- иодиды 85, 86
- нитраты 113
- нитриты 120, 122
- роданиды 119
- с α -диоксимами 134, 136
- с дитиокарбаматами 144
- с дитетилдитиофосфорной кислотой 152
- с 2-меркаптобензимидазолом 148
- с 2-меркаптобензотиазолом 149, 150
- с тиомочевинной 143
- с тионалидом 147, 148
- с тиооксимом 145, 146
- с хлористым оловом 130, 131
- с ЭДТА 138, 140
- сульфаты 103, 108
- фториды 87, 88
- хлориды 46, 70
- константы устойчивости 72, 73
- равновесия в растворах 71, 73
- цианиды 127, 129
- этилендиаминроданид 120
- концентраты, анализ 523
- минералы 15
- нахождение в природе 11, 12
- окислительно-восстановительные реакции
- в серноокислой среде 40
- в солиноокислой среде 39
- окислы 90, 97, 98
- определение амперометрическое 388
- определение атомно-абсорбционное 351, 353—355
- определение в горных породах 354, 490, 494, 516, 517
- иридии 540, 550
- метеоритах 490, 494, 506, 516, 519
- минералах 490, 494, 516, 518
- осмии 540, 541, 549, 550
- осмистом иридии 490, 494, 527
- палладию 536, 537, 545, 551
- платиновых концентратах 522, 523, 529, 530—532
- промышленных продуктах 490, 494, 516
- родии 537, 538, 546, 550
- рудах 490, 494, 504, 516, 517
- рутении 538, 539, 547, 550
- сплавах
- золота 353
- золота и свинца 509
- меди 510
- меди и серебра 509
- меди, никеля и железа 500
- свинца 496, 507
- серебра 498, 508, 523
- серебра и золота 509
- серебра и свинца
- с оловом 502
- п्लीховой платине 526
- определение гравиметрическое 205
- бензидином 207

- в виде
 комплексных галогенидов с различными катионами 210
 смешанных комплексов 210
 сульфидов 207, 208
 тетрагидроаммонийного соединения 214
 хлороплатината аммония 210
 восстановлением до металла 205, 206
 м-меркаптоацетиламинофенолом 209
 2-меркаптобензимидазолом 209
 2-меркаптобензотиазолом 209
 тиоацетамидом 208
 тиомочевинной 208
 тионалидом 209
 тиофенолом 208
 1-фенилтиосемикарбазидом 210
 формамидинсульфиновой кислотой 206
 электролитическое 206
 определение кинетическое 392, 395, 396
 определение кулонометрическим амперостатическим методом 388
 определение кулонометрическим титрованием 381, 387
 моноэтиленгликолем 387
 оловом (II) 388
 определение кулонометрическое при контролируемом потенциале 383, 387
 определение полярографическое 377, 378
 на фоне этилендиаминацитрата 379
 по волне восстановления $[PtCl_6]^{2-}$ на капельном ртутном электроде 377
 по каталитическим токам водорода 379
 определение радиоактивационное 389, 390
 определение спектральное 337, 338, 514
 определение спектрофотометрическое 323, 325
 в виде галогеноплатинатов 329
 в виде комплекса гексаммина платины (IV) с этиловым эфиром азона 330
 в виде роданидно-пиридиновых комплексов 329
 с ароматическими аминокислотами 331
 с N,N-бис-3-диметиламинопропандитиооксамидом 331
 с бруцином 332
 с гетероциклическими реагентами 331
 с дитизоном 332
 с *n*-нитрозодиметиланилином 330
 с нитрознафталами 330
 с тиосемикарбазидом 331
 с фенилдитиолтионами 332
 с хлоридом олова 324, 328
 определение титриметрическое 211
 аскорбиновой кислотой 240, 242
 броматом калия 240, 242
 иодидом калия 240—243
 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирином 241, 246
 папаверином 241, 243
 перманганатом калия 240, 242
 радиометрическое с меченым це-зием 241, 243
 сульфатом железа (II) 239, 240, 242
 сульфатом церия 240, 242
 1,10-фенантролином 241, 243
 ферроцианидом калия 241, 243
 хлоридом меди (I) 239, 240, 242
 ЭДТА 241, 244
 экстракционное с дитизоном и с дитиолдитиокарбаматом 241, 244
 определение флуориметрическое 334
 определение хроматографическое 514
 отделение от других платиновых металлов 432
 иридия 431
 палладия 431
 палладия и родия 431
 палладия, родия и иридия 407
 гидrolитическим методом 407
 на катионите 444
 родия 431
 родия и иридия 206, 408
 цветных металлов 206, 208
 отделение
 совместно с иридием от родия и палладия 406
 совместно с палладием в виде соединений с окисью мезитила 422
 от иридия 421
 от родия и иридия 405, 406, 417, 418, 420, 421
 совместно с палладием, родием и иридием от меди, никеля, свинца, железа и теллура 480
 растворение 20, 21
 роданид 117, 119
 степени окисления 9
 сульфаты 98
 сульфиды 113, 116

- физические свойства 17
 фториды 87
 хлориды 23, 46, 49
 цианиды 127
 шликерная, анализа 526
 электронное строение атома 7, 8, 9
- Разделение**
 бинарных и тройных смесей платиновых металлов трибутилфосфатом, амилацетатом и изобутилкетонам 433
 микроколичеств платины, палладия, золота, серебра, меди и железа 436
 микроколичеств платины, палладия, родия и иридия 451
 палладия, платины, родия 433
 палладия, рутения, родия 433
 платиновых металлов
 ионообменной хроматографией 441, 447
 методами дистилляции 398
 методами осаждения 404
 при анализе природных и промышленных материалов 493, 494
 распределительной хроматографией 450
 в тонком слое 462
 на бумаге 446—448, 455
 на колонке с целлюлозой 436, 442, 455
 экстракционными методами 415
 электрохроматографией на бумаге 461, 462
 платины (IV) и иридия 433
 платины и палладия
 на анионите 440, 443
 на амфотерном ионите 440, 443
 платины, палладия, золота и серебра 434
 платины, палладия и золота 433
 платины, палладия, родия, иридия и рутения 434
 осмия, платины, иридия 434
 родия и иридия
 в виде комплексных соединений с тиомочевинной 439, 442
 в виде сульфидов 413
 двуокисью тиомочевины 413
 2-меркаптобензотиазолом 414
 на анионитах 438, 442
 на натронитах 439, 442
 порошком сурьмы 411
 с помощью металлической меди 410
 тиоацетанилидом 414
 фосфорноватистой кислотой 412
 хлористым хромом 411
 электролизом при контролируемом потенциале 412
 родия, иридия и палладия 445
 родия, иридия, платины, палладия и золота 458, 459
 Растворение платиновых металлов 20—22, 25, 31
 Рентгеноспектральный анализ платиновых металлов 358
- Родий**
 бромиды 76
 восстановление 41, 174
 высокой чистоты, анализ 537
 гидрат окиси 95
 губчатый, анализа 550
 извлечение из растворов хлорной кислоты 444
 изотопы 10, 11
 иодиды 83
 качественные реакции 154, 157
 комплексные соединения
 аммиакаты 123, 125
 бромиды 78
 гексахлородиодовая кислота 59
 иодиды 84
 нитраты 120, 121, 174
 перхлораты 99—101
 роданиды 117, 118
 с α -диоксимами 134
 с дитиокарбамматами 144
 с диэтилдитиофосфорной кислотой 151
 с 2-меркаптобензимидазолом 148
 с 2-меркаптобензотиазолом 149, 150
 с тиомочевинной 140, 141
 с тионалидом 147
 с тиооксином 145, 146
 с хлористым оловом 130, 131
 с ЭДТА 138, 139
 сульфаты 103, 105, 106
 фториды 87, 88
 хлориды 46, 58
 константы устойчивости 62
 оптические характеристики 63
 равновесия в растворе 59
 цианиды 127, 129
 минералы 15
 нахождение в природе 11, 12
 окислительно-восстановительные реакции в
 растворе хлорной кислоты 43
 сернистой среде 43
 сернистой среде 36
 щелочной среде 39, 43
 окислы 90, 94, 95
 определение атомно-абсорбционное 344, 345, 346
 определение в
 горных породах 490, 494, 516, 517

- иридии 540, 549, 550
 концентратах 529—532
 метеоритах 490, 494, 506, 516, 520
 минералах 490, 494, 516, 518
 осмии 539, 540, 550
 осмистом иридии 490, 494, 527
 палладии 535, 537, 551
 платине 534—536, 551
 платиновых концентратах 512, 523, 529
 промышленных продуктах 490, 494
 рудах 490, 494, 504, 516, 517
 рутении 538, 539, 548, 550
 сплавах
 золота и свинца 509
 меди 510
 меди и серебра 509
 меди, никеля и железа 500
 свинца 496, 507
 серебра 498, 508, 523
 серебра и свинца 509
 с оловом 502
 шлиховой платине 526
 определение гравиметрическое 165
 l-аминофенилдитиокарбаматом натрия 178
 беназидином 178
 в виде
 гидрата окиси 175
 сульфида 176
 смешанного сульфидного комплекса 177, 178
 восстановлением до металла 173, 174
 гексамино кобальта 178
 гидразинсульфатом 178
 2-меркаптобензимидазолом 177
 2-меркаптобензоксазолом 178
 2-меркаптобензотиазолом 177
 сероводородом 176
 сульфидом натрия 178
 тиобарбитуровой кислотой 176
 тиомочевинной 177
 тионалидом 177
 тиосалициламидом 177
 формамидисульфидиновой кислотой 176
 определение кулонометрическое при контролируемом потенциале 382, 385
 определение полярографическое 365, 366
 в виде роданида 368
 в виде этилендиамина тетраацетата 368
 осциллографическое в солянокислых растворах 370
 по войне восстановления сульфатов 368
 по войне окисления гидроксокомплекса 369
 определение радиоактивационное 389, 390
 определение спектральное 336, 338
 определение спектрофотометрическое 271, 272
 в виде комплексных иодидов 277
 в виде комплексных хлоридов 277
 в присутствии иридия и платины 278
 с азидом натрия 278
 с 5-амино-2-бензимидазолтиолом 282
 с висмутатом натрия 278
 с галогенидами олова 275
 в материалах и сплавах 276
 в присутствии иридия 276, 277
 с гипобромитом натрия 278, 279
 с гипохлоритом натрия 278
 с *N,N'*-бис-(-3-диметиламинопропил)дитиооксанидом 281
 с 2-диэтиламиноэтантиолом 281
 с 2-меркаптобензимидазолом 281
 с 2-меркапто-4,5-диметилтиазолом 281 в присутствии иридия 284
 с нитрозаминами 279
 с нитрозоафталами 279
 с персульфатом аммония 278
 с пиридилазосоединениями 280
 в присутствии других платиновых металлов 280
 с тиокслотами 280
 в присутствии палладия 281
 определение титриметрическое
 иодидом калия 221, 222
 солью Мора 221, 222
 хлоридом титана (III) 221, 222
 сульфатом церия (IV) 221, 222
 тионалидом 222, 223
 ЭДТА 223
 акстракционное пиридиндитиокарбаматом натрия 223
 отделение от
 иридия 173
 в виде соединения с 4,5-диметил-2-меркаптогвазолом 425
 пиридиндитиокарбаматом натрия 425
 акстракцией соединения с бромидом олова изоамиловым спиртом 426
 иридия, платины, палладия и серебра 426
 платины 173, 439, 442
 платины и палладия 426

- платины, палладия и иридия 441
 цветных металлов 173
 отделение совместно с платиной,
 палладием и иридием от ме-
 ди, никеля, свинца, железа и
 теллура 480
 перхлорат 99—101
 растворение в кислотах 20—25
 роданид 117
 руды, анализ 49, 494, 504, 511,
 512, 516, 517
 степени окисления 9
 сульфиды 113, 115
 физические свойства 17
 фториды 87
 хлориды 23, 46, 47
 цианиды 127
 экстракция в виде соединений с
 органическими реагентами
 418
 электронное строение атома 7, 8, 9
 Рутений 
 аффинированный, анализ 550
 бромиды 76
 восстановление до металла 41, 169
 высокой чистоты, анализ 538
 гидрат окиси 91, 92
 изотопы 10, 11
 иодиды 83
 качественные реакции 154, 155
 комплексные соединения
 аммиакаты 123, 124
 бромиды 77
 нитриты 120
 нитрозонитраты 109
 нитрозонитриты 120
 перхлораты 99
 роданиды 117
 с дитиокарбаминатами 144
 с диэтилдитиофосфорной кисло-
 той 151
 с 2-меркаптобензимидазолом 149
 с 2-меркаптобензотиазолом 150
 с тиомочевинной 140
 с тионалидом 147
 с тинооксином 145, 146
 с хлористым оловом 130
 с ЭДТА 138
 сульфаты 104
 фториды 87, 88
 хлориды 49, 50
 константы образования 52, 55
 равновесия в растворе 51, 55
 цианиды 127, 128
 минералы 15
 нахождение в природе 11, 12
 окислительно-восстановительные
 реакции в растворе хлорной
 кислоты 32, 38
 сернокислой среде 33, 37
 солянокислой среде 32, 34
 щелочной среде 29, 39
 окислы 29, 89, 90, 92
 определение амперометрическое
 388
 определение атомно-абсорбцион-
 ное 341, 342
 определение в
 горных породах 490, 494, 516,
 517
 иридии 539, 540, 550
 метеоритах 490, 494, 506, 516,
 518
 минералах 490, 494, 516, 517
 нерастворимом остатке 512
 осмии 540, 548—550
 осмистом иридии 490, 494, 527
 палладии 535, 536, 551
 платине 534—536, 543, 544, 551
 платиновых концентратах 523,
 529, 530, 531, 532
 промышленных продуктах 490,
 494
 родии 535, 537, 550
 рудах 490, 494, 504, 516, 517
 сплавах
 меди 510
 меди и серебра 509
 меди, никеля и железа 500
 с оловом 502
 свинца 496, 507
 серебра 498, 523
 определение гравиметрическое 165
 бензидином 169
 в виде
 гидрата окиси 167
 сульфида 168
 восстановлением до металла 169
 тионалидом 169
 тиосалициламидом 169
 формиатосульфонатом натрия
 169
 определение кинетическое 396,
 397
 определение кулонометрическим
 титрованием 381, 385
 определение кулонометрическое
 при контролируемом потен-
 циале 382, 384
 определение полярографическое
 358, 359
 в виде $[RuCl_6]^{2-}$ 361
 по каталитической волне водо-
 рода 360
 определение радиоактивационное
 389, 390
 определение спектральное 336,
 338
 определение спектрофотометри-
 ческое 245

- 2-амино-8-нафтол-6-сульфоно-
вой кислотой 247, 250, 256
антраниловой кислотой 247, 250,
256
ацетилацетатом 250, 252, 257
в виде
перрутената 247, 248, 252
рутената 247, 248, 252
5-гидроксохинолин-8-карбокси-
ловой кислотой 247, 250,
257
4-(2-диазолилазо)резорцином
(ПАН) 251, 257
красителями гидроксотрифенил-
метанового ряда 251
n-нитрозодиметиланилином 249,
257
2-нитрозо-1-нафтолом 248, 256
нитрозо-R-солью 247, 249, 256
оксимдобензотетровой кисло-
той 247, 250, 256
8-оксихинолином 251
4-(2-пиридилазо)резорцином
(ПАР) 251, 257
роданидом натрия 248, 253
селеномочевинной 249, 258, 266
смесью сульфаниловой кислоты
с диметиланилином 247, 250,
258
сульфосалициловой кислотой
247, 249, 256
тиомочевинной и ее производны-
ми 247, 249, 254
1,10-фенантролином 247, 249,
257
определение титриметрическое 211
гидрохиноном 214, 215
иодатом калия 213, 214
сульфатом ванадия (V) 214, 215
сульфатом церия (IV) 214, 215
тетраацетатом свинца (IV) 214, 215
хлоридом олова (II) 213, 214
хлоридом титана (III) 213, 214
определение флуориметрическое
333
с 5-метил-1,10-фенантролином
333
с родаминовыми красителями
333
с 1,10-фенантролином 333
отделение от
других платиновых металлов
398
отгонкой с бихроматом 401
отгонкой с бромноватой кис-
лотой 402
отгонкой с хлоратом и брома-
том 400, 402
отгонкой с хлорной кислотой
401
отгонкой с хлором 403
осмия
методами дистилляции 498
экстракцией соединения с ди-
фенилтиомочевинной 422
отделение пиролитическое из ра-
створов нитрозосоединений
403
отделение экстракционное 428
перхлорат 99, 100
растворение в кислотах 20, 21
степени окисления 9
сульфиды 113, 114
физические свойства 17
фториды 87
хлориды 23, 46, 55, 56
цианиды 127
экстракция в виде соединений с ор-
ганическими реагентами 418
электронное строение атома 7, 8, 9
Свинец
определение в
палладию 535, 537
платине 535, 536
родии 535, 537
рутении 539
удаление из платиновых концент-
ратов 473, 475, 532
Серебро
определение в
иридии 539, 540
метеоритах 520
осмии 539, 540
палладию 535, 536, 545
платине 534, 535, 543
родии 535, 537 546
рутении 538, 539
Сплавление платиновых металлов
с висмутом 20
с медью 21
с оловом 20
с перекисями 25, 26
со свинцом 19
с цинком 20
со щелочью 25
Сплавы (анализ)
золота и свинца 509
меди 510
меди, никеля и железа 501
меди и серебра 509
свинца 497, 507, 512
серебра 498, 508, 509, 523
серебра и золота 509
серебра и свинца 509
с оловом 503
Сурьма
определение в
платине 535, 536
родии 546

Теллур

- как восстановитель 406
- определение в палладии 535
- платине 535, 536
- отделение от платиновых металлов 480, 484, 487, 488, 494

Титан

- определение в родии 535

Характеристика атомов платиновых металлов 9

Хлорирование 22, 24, 25

- для удаления селена и мышьяка 473

- иридия 23, 48
- осмия 23, 47
- палладия 24, 48
- платины 23, 49
- родия 23, 47
- рутения 23, 45

Хром

- определение в палладии 536
- платине 537

Цинк

- определение в иридии 540
- платине 535, 536
- сплавление с платиновыми металлами 20

Шерберование 474

Электролитическое растворение платиновых металлов 21

Эмиссионный спектральный анализ концентратов, обогащенных продуктами 537

платиновых металлов

- высокой чистоты 534
- методом порошка 536—538
- методом сплавления с серебром 536, 537
- методом фракционного испарения примесей 534, 537, 538, 540

химико-спектральным методом

- 536—538, 540

примесей в платиновых металлах 542

ОГЛАВЛЕНИЕ

От редколлегии	3
Предисловие	5
Глава I	
Общие сведения о платиновых металлах	7
Положение в периодической системе элементов	7
Стабильные и радиоактивные изотопы	9
Нахождение платиновых металлов в природе. Минералы и руды	11
Природные и промышленные объекты химического анализа	14
Глава II	
Химико-аналитическая характеристика элементов и их соединений	17
Физические свойства платиновых металлов	17
Отношение платиновых металлов к кислотам, щелочам, галогенам и другим реагентам. Способы растворения	19
Окислительно-восстановительные реакции в солянокислых, серно-кислых, хлорнокислых и щелочных растворах	26
Важнейшие химические соединения, используемые в анализе	45
Простые и комплексные галогениды	45
Окислы, гидраты окислов, оксосоединения	88
Перхлораты	98
Сульфаты	103
Нитраты	109
Сульфиды	113
Роданиды	117
Нитриты	120
Комплексные аммиакаты	123
Цианиды	127
Соединения платиновых металлов, содержащие олово (II)	129
Комплексные соединения с органическими реагентами	132
Глава III	
Качественный анализ платиновых металлов	153
Рутений	155
Осмий	156
Родий	157
Иридий	158
Палладий	159
Платина	161

Глава IV

Методы количественного определения платиновых металлов	165
Гравиметрические методы	165
Рутений	167
Осмий	170
Родий	173
Иридий	178
Палладий	183
Платина	205
Титриметрические методы	211
Рутений	213
Осмий	218
Родий	220
Иридий	224
Палладий	228
Платина	239
Спектрофотометрические методы	245
Рутений	246
Осмий	258
Родий	271
Иридий	282
Палладий	290
Платина	323
Флуориметрические методы	332
Рутений	333
Осмий, иридий, палладий и платина	334
Спектральные методы	334
Эмиссионный спектральный анализ	335
Атомно-абсорбционный анализ	340
Рентгеноспектральный анализ	355
Электрохимические методы	357
Полярографические методы	357
Кулонометрические методы	380
Другие электрохимические методы	388
Радиоактивационные методы	389
Кинетические методы	391

Глава V

Методы разделения платиновых металлов	397
Методы разделения, основанные на дистилляции	398
Методы разделения палладия, платины, родия и иридия, основанные на реакциях осаждения	404
Экстракционные методы	415
Методы ионообменной хроматографии на колонке	436
Методы распределительной хроматографии	445

Глава VI

Концентрирование платиновых металлов и их отделение от сопутствующих элементов	465
Пробирный метод обогащения	466
Химические и физико-химические методы концентрирования	473

Глава VII

Анализ природных и промышленных объектов, содержащих платиновые металлы. Анализ чистых металлов	490
Методы анализа медно-никелевых сульфидных руд, метеоритов, минералов и других «бедных» природных и промышленных объектов, содержащих микро- и субмикроколичества платиновых металлов	490
Химические и пробирно-химические методы	498
Пробирно-спектральные методы	506
Химико-спектральные методы	512
Радиоактивационные методы	514
Методы анализа «богатых» промышленных материалов, платиновых концентратов, шлиховой платины и некоторых минералов платиновых металлов	516
Пробирно-химические и химические методы анализа «обогащенных» материалов	522
Эмиссионный спектральный анализ концентратов и других «обогащенных» материалов	529
Микрорентгеноспектральный анализ минералов	529
Рентгеноспектральный анализ концентратов и других «обогащенных» материалов	531
Анализ чистых металлов	531
Определение примесей спектральными методами	534
Определение примесей радиоактивационными методами	542
Химические методы анализа аффинированных металлов	550
Литература	552
Предметный указатель	597

Аналитическая химия платиновых металлов. М., «Наука», 1972, стр. 616. *

Расширение областей применения платиновых металлов, открытие новых месторождений медно-никелевых сульфидных руд, содержащих платину и ее спутники, вызывает все возрастающий интерес к аналитической химии этих элементов и обуславливает быстрое ее развитие. В последние годы в области анализа платиновых металлов начали широко применяться современные физические и физико-химические методы: хроматографические, экстракционные, атомно-абсорбционные, рентгеноспектральные, радиоактивационные и кинетические.

В книге представлены почти все известные современные методы определения платиновых металлов, методы их разделения и концентрирования, освещен анализ природных и промышленных объектов. Особое внимание уделено теоретическим основам аналитических методов — химии координационных соединений платиновых металлов.

Монография рассчитана на широкие круги научных работников, инженеров заводских лабораторий, преподавателей вузов, аспирантов и студентов, специализирующихся в области аналитической химии.

Таблиц 99. Библ. 1959 назв.

*Сусанна Ильинична Гинзбург,
Наталья Анатольевна Езерская,
Ирина Васильевна Прокофьева,
Нина Владимировна Федоренко,
Вера Ивановна Шленская,
Новомир Кузьмич Бельский*

Аналитическая химия платиновых металлов

*Утверждено к печати
Ордена Ленина Институтом геохимии
и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР*

*Редактор М. П. Вольнец
Редактор издательства Н. Г. Явкина
Художественный редактор Н. Н. Власик
Технический редактор Р. Г. Грузинова*

*Сдано в набор 26/IV 1972 г.
Подписано к печати 16/X 1972 г.
Формат 60×90 1/16. Бумага № 2.
Усл. печ. л. 38,5. Уч.-изд. л. 45,5.
Тираж 3000. Тип. зак. 488. Т-17707.
Цена 3 р. 24 к.*

*Издательство «Наука».
103717 ГСП, Москва, К-62, Подсосенский пер., д. 21
2-я типография издательства «Наука».
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10.*

Исправления и опечатки

Стр.	Строка	Напечатано	Должно быть
36	22 сн.	[483] ⁹	[767] ⁹
36	20 сн.	[767] ⁹	[483] ⁹
36	19 сн.	[1043]	[767] ⁹
36	17 сн.	[328] ⁹	[1043]
36	16 сн.	[223] ⁹	[328] ⁹
36	14 сн.	[228] ⁹	[223] ⁹
65	17 сн.	табл. 6	табл. 19
81	24 св.	табл. 27	табл. 23
141	15 сн.	NH ₂) ₅]	NH ₂) ₅ Cl]
171	10 сн.	C ₁₂	C ₂₆
210	24 св.	C ₆ H ₅	C ₁₅
210	8 сн.	C ₁₂ H ₂₀	C ₂₃ H ₂₄
227	6 св.	25 мл	5 мл
257	7 сн.	6,3 мкг	63 мкг
345	22 сн.	1 мкг/мл	1 мг/мл
362	11 сн.	0—0,39	0; —0,39
379	5 св.	этилендиаминроданида	этилендиамина и роданида
454	24 св.	0,5—0,7 мкг	0,1 мкг
258	19 св.	или для	их
600	13 св.		Осмий

Аналитическая химия платиновых металлов