

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. В. ЯКОВЛЕВ

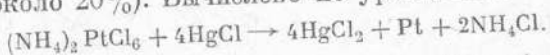
## ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПАЛЛАДИЯ ПО МЕТОДУ Б. Г. КАРПОВА

Повышение требований к чистоте платины повело в последнее время к разработке ряда новых методов и определений небольших количеств примесей в платине.

Один из таких методов был дан в свое время Б. Г. Карповым, который в качестве «нежного» восстановителя платины до металла из ее хлористых соединений предложил хлористую ртуть (каломель).

Нами каломельный метод был применен для анализа хлороплатината, полученного после аффинажа шлиховой платины. Попутно с иридием определялся и палладий, причем нас интересовало, главным образом, содержание палладия. Опыты проводились с соблюдением всех условий, предлагаемых в работе Б. Г. Карпова (1).

Навеска хлороплатината в 10 г помещалась в шоттовский стакан и растворялась в литре горячей воды. Таким образом, раствор хлороплатината был в пределах концентрации 1—2%. Каломели мы брали 25 г (избыток против теории около 20%). Вычислено по уравнению:



Реакция велась до обесцвечивания раствора. Это обесцвечивание при данном хлороплатинате наступало значительно позднее, чем указано в работе Б. Г. Карпова. Для поддержания температуры раствора около 95° стакан помещался на песчаную баню — электроплитка закрытого типа. Суспензия каломели и хлороплатината получалась с помощью стеклянной мешалки, приводимой в действие небольшим электромоторчиком. После обесцвечивания раствора он держался при этом режиме еще часа 2—3 для достижения полного восстановления.

Раствор фильтровался горячим через маленький беззольный фильтр в обычной аналитической воронке. Фильтрат подвергался дальнейшему воздействию каломели. Черный осадок платины с небольшой примесью избыточной каломели промывался, сушился, после чего прокаливался на горелке для удаления ртутных солей и по остыванию взвешивался. Полученная металлическая платина растворялась в царской водке. Избыток азотной кислоты удалялся нагреванием, и раствором хлористого аммония осаждался хлороплатинат, который промывался, сушился и взвешивался.

Фильтрат из-под хлороплатината вместе с промывными водами упаривался и обрабатывался раствором диметилглиоксима. Для лучшего осаждения палладия раствор слегка нагревался, после чего, охлажденный, фильтровался через мелкий шоттовский фильтр. Осадок выпавшего палладоамина промывался, сушился и взвешивался. В виду длительности процесса полного осаждения суммы платины и палладия было решено сократить время и воспользоваться более легкой восстанавливаемостью палладия для его определения. Можно было почти с полной уверенностью ожидать, что палладий восстановится до металла гораздо раньше платины.

Поэтому в тех случаях, когда нужно было определять только палладий, было испробовано восстановление платины не целиком, а частично. Кроме выигрыша во времени, при этом могло получиться некоторое повышение точности определения палладия, так как количество осаждаемого хлороплатината уменьшалось, а вместе с этим уменьшался и возможный захват палладия хлороплатинатом. С этой целью количество каломели было уменьшено, но с таким расчетом, чтобы его было более чем достаточно для полного восстановления палладия. Восстановившаяся платина отфильтровывалась, а фильтрат обрабатывался каломелью в достаточном количестве для полного восстановления платины. Так, например, при половинном количестве каломели палладия было восстановлено примерно поровну в каждой части анализа, если же восстановитель брался в различных соотношениях, то и палладий восстанавливался приблизительно пропорционально этим количествам, что видно из приводимых ниже опытов.

## Опыт 1

Взято	хлороплатината . . .	10.0 г	каломели . . . . .	25.0 г
Получено	платины . . . . .	4.25 г	палладия . . . . .	0.034%.

## Опыт 2 (контрольный)

Взято	хлороплатината . . .	10.0 г	каломели . . . . .	25.0 г
Получено	платины . . . . .	4.25 г	палладия . . . . .	0.032%.

## Опыт 3

Взято	хлороплатината . . .	10.0 г	каломели . . . . .	12.5 г
Получено	платины . . . . .	1.3 г	палладия . . . . .	0.01%.

## Опыт 3а

Взято	каломели . . . . .	12.5 г	палладия . . . . .	0.012%.
Получено	платины . . . . .	3.1 г		

После фильтрования выпавших металлов фильтр подвергался вторичному восстановлению недостающим количеством каломели в 12.5 г. Получался «разорванный» анализ, для которого каждый раз брался другой хлороплатинат:

## Опыт 4

Взято	хлороплатината . . .	10.0 г	каломели . . . . .	5.0 г
Получено	платины . . . . .	0.65 г	палладия . . . . .	0.022%.

## Опыт 4а

Взято	каломели . . . . .	20.0 г	палладия . . . . .	0.044%.
Получено	платины . . . . .	3.75 г		

## Опыт 5

Взято	хлороплатината . . .	10.0 г	каломели . . . . .	20.0 г
Получено	платины . . . . .	2.98 г	палладия . . . . .	0.042%.

## Опыт 5а

Взято	каломели . . . . .	5.0 г	палладия — следы
Получено	платины . . . . .	1.28 г	

Как видно из опытов, провести процесс восстановления платины так, чтобы иметь полную уверенность, что в платине, оставшейся в растворе, нет палладия, — невозможно.

Причиной задержки восстановления палладия могли быть:

1. Особая специфичность каломели как восстановителя по отношению к палладию.

2. Равновесное окисление металлического палладия хлороплатинатом.

## 3. Особый механизм реакции восстановления палладия.

Первая причина казалась нам мало вероятной, так как палладий восстанавливается раньше платины различными восстановителями, например этиленом, гидразином и гидроксиламином, причем разница между палладием и платиной настолько велика, что во многих случаях металлический палладий легко получается при таких условиях, при которых нет и следа металлической платины.

Вторая причина — окисление избытком хлороплатината уже восстановившегося мелкораздробленного палладия в наших условиях вряд ли могла иметь место, потому что при восстановлении каломелью образуется значительная концентрация хлороплатинита, снижающего окислительный потенциал платины.

Оставалась третья причина, т. е. допущение, что восстановление палладия и платины большей частью происходит путем адсорбции на поверхности осадка каломели и в гораздо меньшей степени — в растворе.

Вопрос об адсорбции на поверхности каломели солей платиновых металлов не исследован, но можно полагать, что степень адсорбции соединений платины и палладия будет примерно одинакова.

Ясно, что в этом случае скорость восстановления палладия будет зависеть от величины свободной поверхности каломели и легко может произойти почти полное покрытие зерен каломели платиновыми соединениями. На долю палладия останется очень малая часть этой поверхности, благодаря чему и получится замедление процесса восстановления.

В подтверждение этого палладий, как видно из результатов опытов, восстанавливается не позже платины, а вместе с ней. При этом чем больше восстановлено платины, тем больше в ней содержится палладия.

Чтобы убедиться в том, что задержка в восстановлении палладия кроется в адсорбционных явлениях, мы провели следующие опыты с подкислением раствора соляной кислотой уд. веса 1.19, которой брали 40 см<sup>3</sup> на 1 л раствора, с расчетом вполне вытеснить хлороплатиновую кислоту.

Подкисление должно было дать двойной эффект: с одной стороны, уменьшить адсорбцию, с другой — повысить растворимость каломели, т. е. присутствие кислоты переносило основной процесс восстановления в раствор, и разница в скоростях восстановления палладия и платины должна была резко обнаружиться. Опыт подтвердил эти ожидания.

Введение в раствор 12.5 г каломели оказывалось достаточным для полного восстановления всего палладия.

Добавление второй половины каломели в фильтрат после отделения осадка восстанавливает оставшуюся часть платины. Палладия при этом обнаружено не было. Приводим данные опытов.

## Опыт 6

Взято	хлороплатината . . . . .	10.0 г	каломели . . . . .	12.5 г
Получено	платины . . . . .	2.10 г	палладия . . . . .	0.07%

## Опыт 6а

Взято	каломели . . . . .	12.5 г		
Получено	платины . . . . .	2.28 г	палладия — нет	

## Опыт 7

Взято	хлороплатината . . . . .	10.0 г	каломели . . . . .	12.5 г
Получено	платины . . . . .	1.82 г	палладия . . . . .	0.068%

## Опыт 7а

Взято	каломели . . . . .	12.5 г		
Получено	платины . . . . .	2.60 г	палладия — нет	

		Опыт 8			
Взято	хлороплатината . . . . .	10.0 г	каломели . . . . .	12.5 г	
Получено	платины . . . . .	1.84 г	палладия . . . . .	0.068%	
		Опыт 8а			
Взято	каломели . . . . .	12.5 г	палладия — нет		
Получено	платины . . . . .	2.58 г			

На основании этих опытов можно утверждать, что использовать каломель для аналитического разделения платины и палладия нельзя.

#### ВЫВОДЫ

1. При восстановлении каломелью смеси хлоропалладита и хлороплатината аммония полное восстановление палладия происходит при восстановлении до металла всей платины.
2. При подкислении раствора палладий восстанавливается значительно раньше окончательного восстановления платины.
3. Причина задержки восстановления палладия в нейтральном растворе лежит в том, что этот процесс идет путем адсорбции на поверхности каломели.
4. В кислом растворе из-за повышения растворимости каломели восстановление палладия происходит преимущественно в растворе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К а р п о в Б. Г. Новый метод разделения иридия и платины. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 9 (1932).

Поступило в редакцию 8 декабря 1938 г.