

Н. К. ПШЕНИЦЫН и В. А. ГОЛОВНЯ

К ВОПРОСУ О РАСТВОРЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РОДИЯ

Разнообразие существующих методов перевода в раствор металлического родия свидетельствует прежде всего о трудности данной задачи, а также и о недостаточной удовлетворительности получаемых результатов. Из всех применяемых в настоящее время способов наиболее распространенным является метод спекания металлического родия с различными перекисными соединениями, чаще всего с перекисью бария, с последующим растворением в разбавленной соляной кислоте. Однако, наряду с тем, что при этом получается в общем высокий процент растворения родия, этот метод имеет и существенный недостаток, состоящий в том, что при этом вместе с родием в раствор переходит и соответствующее количество хлорида бария, который осаждается серной кислотой. Отсюда неизбежно следует, что при больших количествах взятого для спекания металла соответственно увеличивается и количество сульфата бария, выделяемого из раствора хлоридов бария и родия. Совершенно освободить полученный осадок сульфата бария от родия промыванием не удается; последующая же переработка этого осадка, состоящего из сульфата бария с весьма малым содержанием в нем родия, очень затруднительна.

Довольно часто для перевода родия в раствор применяется другой метод, который состоит в том, что металлический родий, смешанный с поваренной солью, хлорируют при $t^{\circ} = 500-600^{\circ}$, в результате чего родий переходит в легко растворимый в воде хлорородиат натрия $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$. Однако, по данным Вёлера [1], путем однократного хлорирования весь родий перевести в растворимое состояние не удастся. Лучшие результаты по этому методу получены в последнее время Жаматото [2], которому удалось нацело перевести металлический родий в хлорородиат натрия без повторного хлорирования при условии выдерживания температуры 630° . Эти данные были проверены в лаборатории Н. К. Пшеницына (Институт общей и неорганической химии имени Н. С. Курнакова Академии Наук СССР) и также дали очень хорошие результаты, но опять-таки при условии хлорирования смеси родия и поваренной соли при 630° .

Способность родия переходить в растворимое состояние после сплавления его с различными металлами также была неоднократно использована для его растворения. Так, по методу Девилля и Стаса, несколько видоизмененному Глихристом [3], очень хорошие результаты получаются при сплавлении родия со свинцом. При этом свинец образует сплавы с родием, платиной, палладием и медью, а иридий, рутений и железо (в случае их присутствия) дают отдельный сплав, не содержащий свинца. Обработывая сплав химически чистой азотной кислотой, удается отделить весь свинец, палладий, медь и очень небольшое количество платины и родия, а оставшаяся нерастворимая в азотной кислоте часть обрабатывается разбав-

ленной царской водкой, причем родий полностью растворяется, а иридий, рутений и железо остаются в осадке.

Кроме свинца, для этой же цели можно пользоваться и другими металлами: серебром, висмутом, медью и цинком, при помощи которых так или иначе удается отделить родий.

В настоящей работе был проверен и несколько видоизменен метод сплавления родия с цинком, впервые описанный в 1868 г. Хевсом [4]. Применение цинка для сплавления его с родием имеет ряд преимуществ перед вышеуказанными металлами: цинк значительно дешевле, сравнительно легкоплавок и, после сплавления с родием, его легко можно растворить разбавленной соляной кислотой.

Что касается способности родия переходить при сплавлении с цинком в растворимое состояние, то нашими опытами удалось установить такие условия, при которых однократное сплавление с цинком позволяет не только растворить весь металлический родий, взятый для опыта. В качестве флюса мы применяли смесь 50 вес. ч. сухого хлорида калия с 50 вес. ч. сухого хлорида натрия. Температура плавления этого флюса равна 663° . Применяя этот флюс, можно избежать как разбрызгивания расплавленных металлов, так и выгорания цинка.

Операция сплавления с цинком проводилась нами в фарфоровом тигле, накрытом фарфоровой крышкой, при температуре печи 700° в течение 8 час., после чего родий полностью входит в цинковый сплав.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Навеску металлического родия помещают в фарфоровый тигель и прибавляют двадцатикратное количество гранулированного цинка. Смесь металлов закрывают плотно утрамбованным флюсом, состоящим из заранее высушенной и тщательно перемешанной смеси 50% хлорида натрия и 50% хлорида калия. Общее количество флюса должно быть вдвое больше по весу взятого для сплавления цинка. Тигель накрывают фарфоровой крышкой и ставят в холодную или слабо нагретую тигельную печь. Печь нагревается до 700° и, начиная с этого момента, плавят смесь в течение 8 час. По окончании плавки тигель вынимают и дают вполне остыть, затем тигель с крышкой опускают в стакан, приливают туда 5% раствор соляной кислоты, накрывают стакан часовым стеклом и оставляют стоять до полного окончания реакции между цинком, не вошедшим в реакцию, и соляной кислотой. Так как при этом выделяется водород, увлекающий за собой брызги раствора, стакан должен быть достаточно вместительным во избежание потерь (в наших опытах, когда была взята навеска родия ~ 0.2 г, цинка 40 г и флюса 80 г, был взят стакан емкостью 500 мл). По окончании реакции обмывают горячей водой часовое стекло и стенки стакана и фильтруют.

В раствор переходят флюс и хлористый цинк, а осадок представляет собой сплав Zn — Rh. Осадок быстро промывают горячей водой и сразу же, вместе с фильтром, обрабатывают царской водкой, состоящей из 1 ч. HNO_3 и 7 ч. HCl , в колбе Эрлейнмейера. Колбу накрывают часовым стеклом и кипятят на электрической плитке в течение 1 часа. При этом весь металлический родий переходит в раствор. Содержимое колбы полностью переносят в фарфоровую чашечку, выпаривают на водяной бане досуха, прибавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты и снова выпаривают досуха. Сухие соли растворяют горячей водой, фильтруют и промывают фильтр несколько раз горячей водой. Обычно на фильтре остаются кремниевые соединения, однако если родий был загрязнен иридием, то вместе с осадком кремниевых соединений останется и иридий. После промывания фильтра до полного удаления следов родиевого рас-

творя родий выделяют из раствора любым из известных способов. Мы выделяли родий посредством двуххлористого хрома, который способен уже на холоду количественно восстанавливать родий до металла [5].

Полученный осадок металлического родия отфильтровывают, тщательно промывают горячей водой, высушивают, прокаливают, восстанавливают током водорода и взвешивают.

Из приведенных ниже данных (табл. 1) видно, что при точном соблюдении всех условий сплавления родия с цинком удается нацело растворить родий после одной плавки.

Изменение условий опыта как в смысле нарушения режима времени плавки, так и температуры сразу резко снижает процент перешедшего в растворимое состояние металлического родия.

Таблица 1

Взято Rh, г	Взято Zn, г	Взято флюса, г	Продолжительность плавки, часы	Температура печи, °С	Вес Rh, перешедшего в раствор, г	Перешло Rh в раствор, %
0.1015	2	4	8	700	0.1014	99.98
0.1000	2	4	8	700	0.1000	100
0.0482	1	2	8	700	0.0482	100
0.3005	6	12	8	700	0.2996	99.66
0.5030	10	20	8	700	0.5030	100

Поступило в редакцию
21 декабря 1945 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wöhler. Ann. Pr. Chem. Pogg. **31**, 161 (1834).
2. J. Yamamoto. Prefectur. Inst. Adv. and. (Tokyo) № 2, 43—16 (1940).
3. K. Glichrist. Journ. Am. Ch. Soc. **45**, 2820 (1923).
4. Hefts. Ann. d. Chem. u. Pharmacie, B. CXLV, 146, 271 (1863).
5. Н. К. Пшеницын. Отделение родия от иридия при помощи хлористого хрома. Изв. Инст. платины АН СССР, **21** (1948).