

А. В. БАБАЕВА и Е. С. ЛАПИР

**СПЕКТРАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ, ПЛАТИНЫ  
И ПАЛЛАДИЯ В АФФИНИРОВАННОМ РОДИИ**

В анализе благородных металлов одним из самых кропотливых является анализ родия на содержание постоянного спутника — иридия.

Аффинаж родия, приводящий к довольно полному отделению родия от иридия, производится в настоящее время на наших аффинажных заводах по методу Лебединского [1]. Метод этот заключается в переведении родия в плохо растворимый триамминхлорид  $(\text{NH}_3)_3\text{RhCl}_3$ , в виде которого он и отделяется от других благородных металлов.

В силу кропотливости, анализ аффинированного родия значительно отстает во времени от технологического процесса и тем осложняет производство.

Перед нами была поставлена задача — разработать методику спектрального количественного определения спутников родия и в первую очередь иридия при содержании последнего от 0.5 до 0.001%.

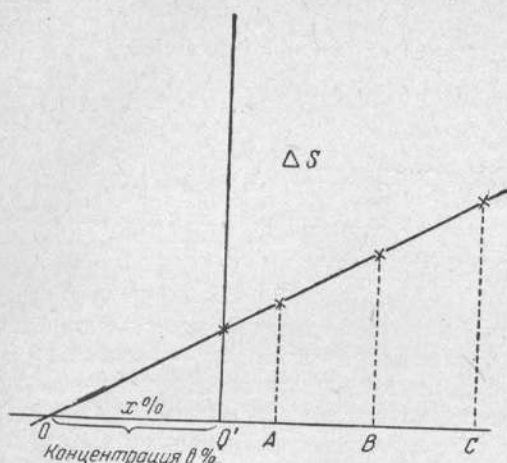
В предыдущем [2] нашем исследовании мы отмечали, что попытки спектрального определения иридия в солях родия при содержании иридия ниже 0.3%, при применении в качестве источника возбуждения конденсированной искры не привели к положительным результатам. Настоящее исследование проведено с активизированной дугой переменного тока, генератор для которой был изготовлен в оптической мастерской Техснаба Академии Наук СССР. Эта дуга обладает большой стабильностью, и определения при ее помощи весьма чувствительны.

Электрودами служили угли, очищенные по методу Русанова [3]. Как и в предыдущих исследованиях [4], мы пользовались кварцевым спектрографом Хильгера (средняя модель), так как аналитические линии благородных металлов расположены в ультрафиолетовой области спектра. Фотометрирование линий производилось на нерегистрирующем микрофотометре Цейсса.

Эталоны готовились тщательным смешением точных навесок триамминтрихлорида родия и аммонийных хлорометаллатов: иридия, платины и палладия. По концентрации определяемых элементов эталоны отличались друг от друга в 2—3 раза. К сожалению, нам пришлось исходить из триамминтрихлорида, уже содержащего иридий, так как получение спектрально чистого родия представляет, по видимому, не простую задачу, разрешением которой в настоящее время заняты В. В. Лебединский и И. А. Федоров. Путем многократного переосаждения триаммина нам удалось понизить содержание иридия до сотой доли процента. В отношении платины и палладия триамминхлорид можно было считать чистым.

Содержание иридия в переосажденном триамминхлориде родия было установлено спектроскопически путем графического экстраполирования, приемом, разработанным и тщательно проверенным Т. Ф. Боровик-Романовой в спектральной лаборатории Геологического института АН СССР

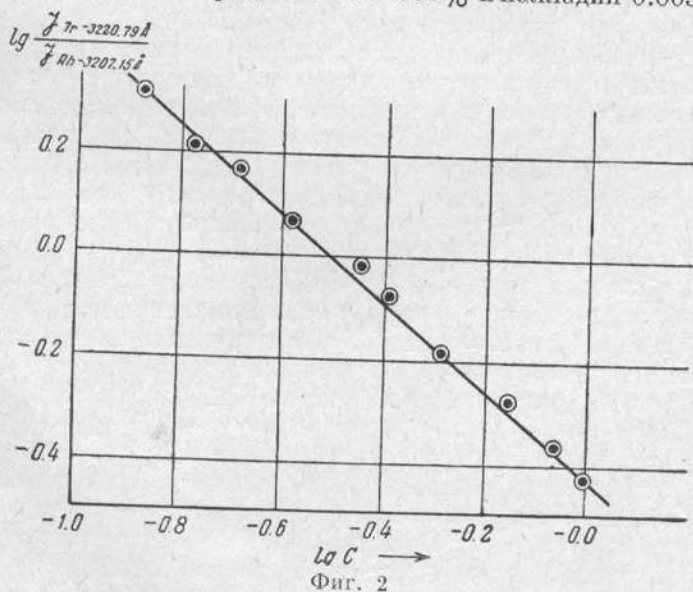
для определения лития в почвах при отсутствии безлитиевых образцов почв для изготовления стандартов. Суть этого приема состоит в следующем. Пусть имеется основное вещество, содержащее в постоянном количестве некий элемент А. Если из этого основного вещества изготовить ряд



Фиг. 1

проб путем внесения в него определенных известных количеств того же элемента А, то по фотометрическим данным линии основного вещества и определяемого элемента в пробах, а также и в исходном основном веществе, можно построить график, связывающий концентрацию элемента А с отношением интенсивности пары фотометрируемых линий. Экстраполируя прямую, соединяющую все точки графика (фиг. 1) до пересечения с осью концентраций, найдем ту поправку на концентрацию (00'), которая обусловлена присутствием элемента А в исходном веществе.

Содержание иридия в исходном триамминтрихлориде, найденное таким путем, составляло  $0.01 \pm 0.0015\%$ . Этим содержанием обуславливался нижний предел концентраций определяемого иридия. Нижняя граница определений платины в родии была  $0.001\%$  и палладия  $0.005\%$ . Анали-

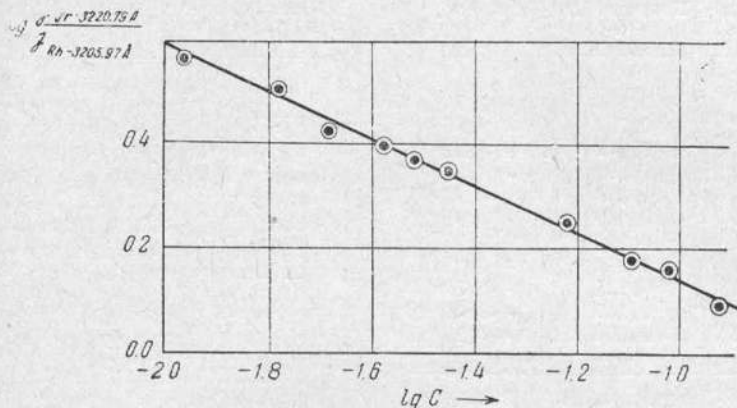


Фиг. 2

тические линии иридия при его содержании в  $0.01\%$  настолько интенсивны, что имеется полная уверенность, что при уменьшении концентрации в 10 раз эти линии будут еще вполне пригодны для фотометрирования.

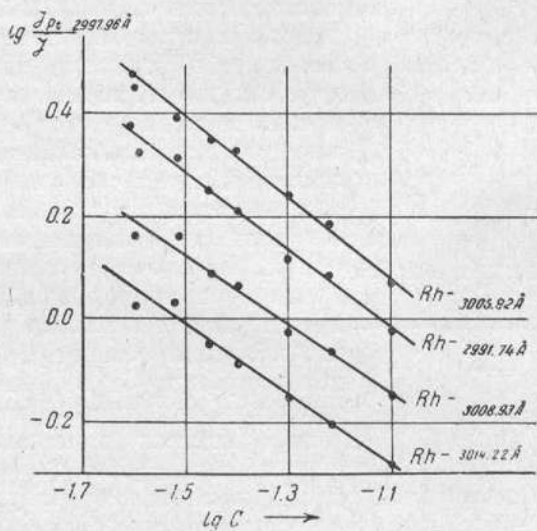
Анализируемые пробы помещались в угольный электрод описанным ранее способом, именно: шлифованием пробы к поверхности нижнего электрода. Вес проб оставался примерно один и тот же — около  $0.004$  г, что составляло примерно  $0.00158$  г суммы металлов.

Из сравнительно большого числа аналитических линий иридия мы выбрали для фотометрирования наиболее интенсивную линию с длиной волны 3220.79 Å, имеющую сравнительно мало элементов наложения. В качестве линий сравнения фотометрировались две близлежащие линии родия 3207.29 Å и 3206.09 Å. Эти линии, повидимому, дуговые. Длина волн этих



Фиг. 3

линий установлена нами при помощи компаратора. Для концентраций от 1 до 0.1% иридия использовалась линия 3207.29 Å, а для интервала концентраций от 0.1 до 0.01% более удобной по интенсивности оказалась линия 3206.09 Å.



Фиг. 4

На фиг. 2, 3 и в табл. 1 представлены градуировочные графики и данные для оценки результатов.

При определении платины мы пользовались ее дуговой линией 2997.96 Å. На другие аналитические линии платины большей частью полагаются линии иных благородных металлов. Линиями сравнения могут служить близлежащие слабые линии основного вещества — родия:  $\lambda = 3008.93 \text{ Å}$ ,  $2991.74 \text{ Å}$ ,  $3005.82 \text{ Å}$  и  $3014.22 \text{ Å}$ . Градуировочные кривые (фиг. 4) идут почти параллельно друг другу. Однако, лучший разброс точек получен на кривых, построенных по фотометрическим данным пары

Pt—2997.96Å и Rh—3008.93Å для содержания платины от 0.1—0.01%  
 Pt—2997.96Å и Rh—2991.74Å для содержания платины ниже 0.01.

В табл. 2 приводятся результаты, полученные с этой парой.

Таблица 1

Взято Iг, %	Получено Iг, %	Ошибка, %
0.861	0.836	-2.91
0.711	0.757	+3.53
0.511	0.479	-6.27
0.411	0.398	-3.17
0.361	0.350	-3.05
0.261	0.266	+1.91
0.211	0.210	-0.48
0.161	0.168	+4.34
0.111	0.114	+2.70
0.261	0.269	+3.06
0.211	0.200	-5.26

Средн. арифм.  $\pm 3.33$

Таблица 2

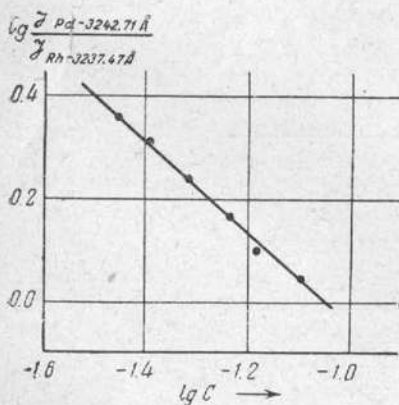
Взято Pt, %	Получено Pt, %	Ошибка, %
0.080	0.080	0.00
0.060	0.055	-4.17
0.050	0.0575	+10.60
0.040	0.0399	-0.25
0.035	0.0378	+5.14
0.030	0.0315	+5.00
0.025	0.0261	+7.00
0.020	0.0191	-4.50
0.015	0.0152	+1.33
0.006	0.0058	-3.33
0.004	0.0038	-5.00
0.003	0.0039	+29.67
0.006	0.0067	+11.67

Средн. арифм.  $\pm 6.74\%$

При определении палладия из его наиболее интенсивных аналитических линий можно остановиться на двух:  $\lambda = 3404.59\text{Å}$  и  $\lambda = 3242.71\text{Å}$ .

Но первая лежит вблизи циановой полосы (электрод угольный) на довольно сильном фоне, и недалеко от нее нет удобных для фотометрирования слабых линий родия. Поэтому мы

пользовались линией 3242.71Å. При фотометрировании этой линии на спектрограмме, снятой при помощи угольных электродов, надо соблюдать большую осторожность. В недостаточно очищенных углях имеется искровая линия титана 3241.989Å, лежащая рядом с линией палладия; однако при некотором навыке можно провести безупречное фотометрирование линии палладия. В качестве линии сравнения избрана была линия родия 3237.66Å. Наклон градуировочной кривой фиг. 5 показывает, что избранная линия палладия чувствительно реагирует на изменение концентрации. Средняя арифметическая ошибка в определениях палладия в интервале



Фиг. 5

концентраций от 0.1 до 0.005% составляет  $\pm 10.5\%$ .

В заключение пользуемся случаем принести сердечную благодарность проф. С. А. Боровику, любезно представившему нам возможность производить фотометрирование в его лаборатории и проявлявшему постоянный интерес к нашей работе.

Поступило в редакцию  
18 мая 1946 г.

## ЛИТЕРАТУРА

- И. М. Душин, М. П. Воронков, и др. Аффинаж платиновых металлов (1937).
- А. В. Бабаева, В. И. Белова, С. А. Боровик. ДАН СССР 37 (1942).
- А. К. Русанов. Zs. anorg. u. allgem. Chem. 219, 332 (1934)
- А. В. Бабаева, В. И. Белова, Л. А. Назарова. Изв. Сект. платины АН СССР 20 (1946).