

Н. К. ПШЕНИЦЫН

## ОТДЕЛЕНИЕ РОДИЯ ОТ ИРИДИЯ ПРИ ПОМОЩИ ХЛОРИСТОГО ХРОМА

В химической литературе, посвященной анализу платиновых металлов, описан ряд методов, при помощи которых более или менее удовлетворительно может быть решен вопрос о количественном отделении родия от иридия.

Количественное разделение этих металлов, как известно, представляет одну из наиболее трудных задач аналитической химии платиновых металлов. Задача эта не является окончательно разрешенной и до настоящего времени.

Отмеченное обстоятельство находит частичное объяснение в значительном сходстве соединений родия с соединениями трехвалентного иридия, а также и в том, что оба названных металла неспособны растворяться в обычных минеральных кислотах и царской водке.

Несомненно также и то, что отсутствие в аналитической практике быстрых и вместе с тем вполне удовлетворительных методов для некоторых частных случаев разделения спутников платины обусловлено в значительной мере тем, что платиновые металлы до сих пор представляют собой малодоступный, а потому и довольно редкий объект аналитических исследований.

Достаточно надежным методом отделения родия от иридия является метод Клауса [1], основанный на сплавлении обоих металлов в мелкораздробленном состоянии с бисульфатом калия. Этот метод слишком продолжителен и требует соблюдения ряда условий. Однако и при этом не достигается полное отделение родия от иридия.

В результате повторных сплавлений с бисульфатом калия иридиум также частично переходит в раствор вместе с родием; последнее компенсируется лишь тем, что родий в свою очередь в незначительном количестве остается нерастворенным вместе с иридием.

Исследования, проведенные за последнее время в лаборатории платинового отдела Института общей и неорганической химии АН СССР мной совместно с П. В. Симановским, а затем с И. А. Федоровым [2], показали, что вполне удовлетворительные результаты при отделении родия от иридия можно получить, применив несколько измененную методику Гиббса [3]. При этом удалось установить, что при действии сернистого натрия на раствор комплексных нитритов родия и иридия в определенных условиях осаждается лишь родий в виде сульфида  $Rh_2S_3 \cdot 3H_2S$ ; иридиум же остается в растворе и может быть выделен из него по разрушении нитритов соляной кислотой действием сернистой щелочи при нагревании.

Вполне удовлетворительные результаты при разделении родия от иридия могут быть получены восстановлением родия сернокислым титаном по способу Вада и Наказано [4]. Однако при однократном осаждении и в этом случае родий получается несколько загрязненным иридием. Последнее обстоятельство является довольно существенным осложнением предложенной методики. В 1933 г. Б. Г. Карповым и А. Н. Федоровой [5] пред-

ложен способ отделения родия от иридия, основанный на восстановлении родия хлористым ванадием. Применение этого несколько необычного реагента связано с необходимостью переосаждения выделяющегося в осадок родия; это ограничивает возможность использования методики, разработанной авторами.

В той же работе Б. Г. Карпов упоминает о своей попытке отделения родия от иридия при помощи хлористого хрома. Возникшие при этом затруднения, обусловленные окислением хлористого хрома кислородом воздуха, заставили авторов отказаться от дальнейшего исследования возможности применения этого реагента для отделения родия от иридия. Сравнительная устойчивость титрованного раствора хлористого хрома (см. работы Андерсена и Риффе [6], Цинтля и Ринекера [7] и Бухрера и Шуппа [8]), дешевизна этого реагента, а также довольно простой способ его изготовления побудили автора настоящей работы подвергнуть пересмотру вопрос о возможности применения хлористого хрома с целью количественного отделения родия от иридия.

Как известно, восстановительный потенциал  $\text{Cr}^{II} \rightleftharpoons \text{Cr}^{III}$

$$E_{\text{HCr}^{II} \rightleftharpoons \text{Cr}^{III}} = -0.43 \text{ вольт.}$$

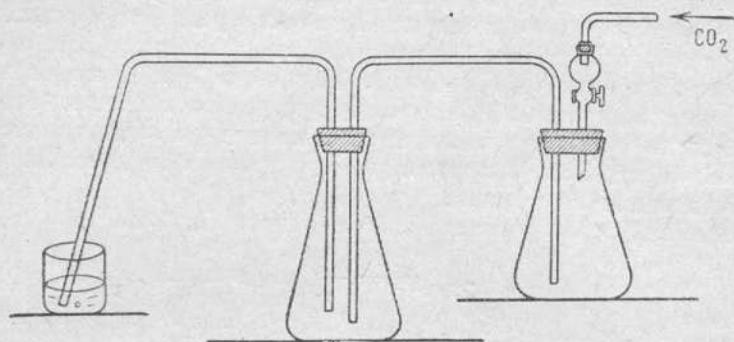
Таким образом, хлористый хром в растворе является более сильным восстановителем, чем хлористый титан и молибден. Он выделяется из растворов серебро, медь, ртуть, свинец и другие металлы. Так как восстановительная способность хлористого хрома зависит от концентрации водородных ионов, то следовало ожидать, что, изменяя концентрацию соляной кислоты в растворе, можно при помощи восстановления хлористым хромом достигнуть отделения родия от иридия.

### ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРИСТОГО ХРОМА

Хлористый хром  $\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  может быть получен восстановлением хлорного хрома  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или бихромата калия. Если исходным материалом для получения хлористого хрома служит бихромат калия, то последний подвергается предварительной очистке путем перекристаллизации. Для перекристаллизации бихромата калия 1 ч. его растворяют в  $1-1\frac{1}{4}$  части кипящей воды и полученный раствор фильтруют горячим. Кристаллы бихромата калия, выпавшие при охлаждении, отсасывают от маточного раствора на воронке Бюхнера и высушивают в фарфоровой чашке на водяной бане. Для восстановления  $\text{Cr}^{VI}$  в  $\text{Cr}^{III}$  перекристаллизованную и высушеннюю соль нагревают на водяной бане в поместительной фарфоровой чашке, закрытой часовым стеклом, с концентрированной соляной кислотой, взятой в некотором избытке против теоретического количества. По окончании реакции восстановления, что определяется по прекращению выделения газообразного хлора, раствор хлорного хрома, содержащий хлористый калий, выпаривают досуха для удаления избытка соляной кислоты. С целью получения хлористого хрома сухой остаток солей растворяют в минимальном количестве воды и полученный раствор переливают в колбу Эрленмайера, снабженную каучуковой пробкой с двумя отверстиями (фиг. 1). В одно из этих отверстий вставляется капельная воронка, служащая для прилиивания в колбу концентрированной соляной кислоты, в другое — отводная стеклянная трубка, которая может доходить почти до дна колбы.

Хлористый хром получается восстановлением хлорного хрома водородом, который образуется при действии концентрированной соляной кислоты на цинк. Цинк (в двойном, против теоретического, количестве) помещается в колбу в раствор хлорного хрома. После этого колбу закрывают пробкой, устанавливают отводную трубку таким образом, чтобы она находилась

на некотором расстоянии от поверхности раствора, и начинают постепенно малыми порциями, приливать соляную кислоту из капельной воронки. Во время операции восстановления кран капельной воронки закрывается и избыток водорода, не участвующий в восстановлении, поступает по отводной трубке во вторую более поместительную колбу Эрленмейера. После нескольких часов операции восстановления обычно заканчивается, на что указывает чистый синий цвет полученного раствора.



Фиг. 1

По окончании восстановления раствор хлористого хрома по трубке переводят в поместительную эрленмейеровскую колбу, которая также снабжена пробкой с двумя отверстиями для двух трубок. В эту колбу предварительно наливают необходимое количество насыщенного раствора уксуснонатриевой соли, образующей с хлористым хромом труднорастворимый в воде осадок уксуснокислого закисного хрома, окрашенный в темнокрасный цвет. Отводная трубка маленькой (первой) колбы, по которой раствор хлористого хрома поступает в большую колбу, снабжается фильтром из стеклянной ваты. Чтобы избежать окисление хлористого хрома кислородом воздуха, большая колба предварительно заполняется водородом или углекислым газом.

Для переведения раствора хлористого хрома в большую колбу можно воспользоваться водородом, образующимся при действии соляной кислоты на цинк, если он выделяется в достаточном количестве. В противном случае, капельную воронку, служащую для приливания соляной кислоты, соединяют с аппаратом для получения углекислого газа или водорода и вытесняют раствор хлористого хрома из малой конической колбы в большую. Отводная трубка малой конической колбы при этой операции должна быть погружена в раствор хлористого хрома почти до дна.

Образовавшийся в результате взаимодействия между хлористым хромом и уксуснонатриевой солью осадок уксуснокислого закисного хрома после отстаивания тщательно промывается декантацией. В начале промывания в качестве промывной жидкости служит свежепрокипяченная дестиллированная вода, содержащая уксусную кислоту, для растворения могущего образоваться основного углекислого цинка. После промывания разбавленной уксусной кислотой осадок уксуснокислого хрома повторно промывается дестиллированной водой, насыщенной углекислым газом. После промывания осадок уксуснокислого хрома растворяется в 2%-ной соляной кислоте, переводится в мерную колбу и сохраняется под слоем лигрона или керосина. При операции промывания осадка уксуснокислого хрома и при его растворении в 2%-ной соляной кислоте необходимо следить за тем, чтобы в большую колбу не попал каким-либо образом воздух.

### УСТАНОВЛЕНИЕ ТИТРА РАСТВОРА ХЛОРИСТОГО ХРОМА

В процессе приготовления раствора хлористого хрома неизбежны некоторые потери его, возникающие при переливании раствора из одной колбы в другую, при промывании осадка уксуснокислого хрома и т. п. О количественном содержании хлористого хрома в полученном растворе нельзя судить еще и по тому, что он может заключать в себе некоторое количество трехвалентного хрома. В дальнейшей работе при восстановлении родия необходимо пользоваться определенным количеством хлористого хрома, для чего необходимо установить титр полученного раствора. Проверка титра раствора хлористого хрома должна производиться довольно часто, так как его концентрация постепенно с течением времени уменьшается. Степень устойчивости полученного раствора зависит от тщательности его приготовления и условий хранения.

Для определения концентрации раствора хлористого хрома 10 мл этого раствора вносят при помощи пипетки в коническую колбу, из которой вытеснен воздух током углекислого газа. В эту колбу предварительно наливают 200—250 мл свежепрокипяченной холодной дестиллированной воды, 5 мл серной кислоты (1 : 1) и 2—3 капли раствора дифениламина в концентрированной серной кислоте в качестве индикатора. При определении титра раствора хлористого хрома необходимо помнить, что последний легко окисляется на воздухе, а поэтому не следует затягивать титрование, которое производится 0.1 N раствором  $\text{KMnO}_4$  или  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Признаком окончания титрования служит появление исчезающего в течение первых минут по окончании титрования фиолетового окрашивания.

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ХЛОРИСТОГО ХРОМА

Растворы хлоридов палладия и родия довольно быстро восстанавливаются хлористым хромом до металла, причем как в нейтральных, так и в кислых растворах восстановление протекает количественно в условиях обычной комнатной температуры. Однако опыты показали, что из растворов платинохлористоводородной кислоты вначале не выделяется никакого осадка; более продолжительное действие хлористого хрома сопровождается лишь частичным восстановлением двухвалентной платины до металла. Если одновременно с платиной в растворе присутствует и родий, то количество выделяющейся в осадок платины значительно увеличивается. Что касается иридия, то в нейтральных растворах лишь небольшая часть иридия восстанавливается до металла. В кислых растворах реакция восстановления ограничивается переходом четырехвалентного иридия в трехвалентное состояние. Ниже, в табл. 1 и 2, приводятся результаты, полученные при выделении платиновых металлов из раствора при помощи хлористого хрома.

Таблица 1

Взято Pd, г	Получено Pd, г	Взято Pt, г	Получено Pt, г	Взято Rh, г	Получено Rh, г
0.0105	0.0105	0.0108	0.0011	0.0126	0.0126
0.0105	0.0104	0.0108	0.0013	0.0126	0.0127
0.0105	0.0105	0.0108	0.0012	0.0126	0.0126
0.0105	0.0105	0.0108	0.0015		

В табл. 2 приводятся данные для смеси растворов комплексных хлоридов платины и родия.

Таблица 2

Взято Pt, г	Взято Rh, г	Получено Rh + Pt, г
0.0216	0.0126	0.0260
0.0216	0.0126	0.0265
0.0216	0.0126	0.0257

Во всех этих опытах осаждение платиновых металлов производилось в солянокислом растворе (содержащем до 10% HCl) 0.1 N раствором хлористого хрома, взятым в значительном избытке против теоретического.

Необходимость применения избытка хлористого хрома вызвана тем обстоятельством, что, несмотря на защиту хлористого хрома от соприкосновения с воздухом слоем углекислого газа, некоторая часть (от 16 до 20%) его все же подвергается окислению в течение времени, необходимого для окончания реакции восстановления платиновых металлов.

### ОТДЕЛЕНИЕ РОДИЯ ОТ ИРИДИЯ ПРИ ПОМОЩИ ХЛОРИСТОГО ХРОМА

К раствору хлоридов родия и иридия прибавляют солянную кислоту уд. в. 1.19 в таком количестве, чтобы содержание ее в 100 мл раствора было равно 10%, и необходимое количество воды. Затем стакан с раствором платиновых металлов закрывают часовым стеклом и вытесняют из него воздух током углекислого газа. Пользуясь пипеткой, приливают отмеренное количество раствора хлористого хрома в двойном, против теоретического, количестве (необходимом для осаждения родия и восстановления четырехвалентного иридия в трехвалентный). После прибавления хлористого хрома раствор перемешивается стеклянной палочкой, стакан закрывается часовым стеклом и вновь заполняется углекислым газом. По истечении 30–35 мин. осадок выпавшего родия отфильтровывается промывной водой, после высушивания и озоления фильтра прокаливается в водороде и охлаждается в токе углекислого газа. Полученный металлический родий взвешивается.

В табл. 3 приводятся данные определения родия в растворах хлоридов родия и иридия при помощи хлористого хрома.

Таблица 3

Взято		Получено Rh, г	Взято		Получено Rh, г
Rh, г	Ir, г		Rh, г	Ir, г	
0.0126	0.0204	0.0124	0.0013	0.05096	0.0014
0.0126	0.0204	0.0126	0.0013	0.05096	0.0014
0.0252	0.0204	0.0249	0.0025	0.04996	0.0028
0.0252	0.0204	0.0250	0.0205	0.04996	0.0027
0.0252	0.0204	0.0248	0.0063	0.0459	0.0063
0.0013	0.05096	0.0015	0.0063	0.0459	0.0063

## ВЫВОДЫ

1. Применяя восстановление хлористым хромом, легко достигнуть отделения родия от иридия. Являясь прекрасным восстановителем, хлористый хром может служить также и для определения концентрации родия и палладия в растворах.

2. В фильтрате по осаждении родия наряду с иридием содержится хлорид трехвалентного хрома; разделение этих металлов может быть осуществлено одним из существующих методов. В настоящее время в аналитической лаборатории платинового отдела ИОНХ предполагается провести работу по выяснению наиболее целесообразной методики отделения и определения иридия в присутствии трехвалентного хрома.

## ЛИТЕРАТУРА

1. К. Клаус. Beitr. z. Chem. d. Platinmetalle. Dorpat (1854).
  2. Н. К. Пшеницын, П. В. Симановский, И. А. Федоров. См. статью в этом выпуске.
  3. Rose. Handbuch d. Anal. Chemie, t. II, стр. 222.
  4. J. Wada, T. Nakazapo. Chem. Abstracts **20**, 1040, (1926).
  5. В. Г. Карпов, А. Н. Федорова. Изв. Инст. платины АН СССР **11**, 135 (1933);
  6. R. P. Andersen, J. Riffle. Ind. Eng. Chem. VIII, S. 24 (1916).
  7. E. Zintl, G. Rienäcker. Z. anorg. allg. Chem. **161**, 374 (1926).
  8. T. F. Bucherer, O. E. Schupp. Ind. Eng. Chem. **18**, 121 (1926).
-