

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

ГИДРОЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД РАЗДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ОКИСИ ЦИНКА

В предыдущем сообщении [1] указывалось, что значения рН начала выделения гидроокисей, установленные методом потенциометрического титрования щелочью для ряда металлов (Rh^{3+} , Ir^{3+} , Pd^{2+}), значительно ниже при температуре кипения, чем это следует из данных Джилкреста [2], полученных индикаторным методом. рН начала выделения гидратов окисей при нагревании растворов до температуры кипения имеют приблизительно следующие значения:

Rh^{3+}	—3.3—3.4
Ir^{3+}	—4.9—5.0
Ir^{4+}	—3.9—4
Pd^{2+}	—3.0

Однако эти данные, определенные по кривым титрования, не обязательно являются условиями количественного выделения гидратов окисей. Практически, даже при очень малой растворимости гидроокисей, выделение последних часто задерживается вследствие образования коллоидных растворов при недостаточном избытке осаждающего реактива. Посредством подбора соответствующего осадителя, способствующего коагуляции коллоидных растворов, можно было надеяться осуществить количественное осаждение указанных гидратов окисей при рН ниже 6. Для этого предполагалось использовать суспензии, обладающие одновременно и буферным действием. В аналитической практике в качестве таких суспензий обычно употребляют HgO , ZnO , CdO и углекислые соли Ca , Ba , Cd и т. д. Для осаждения гидроокисей платиновых металлов Б. Г. Карпов [3] пользовался HgO (рН ≈ 6) и Уичерс [4] применял $BaCO_3$ (рН ≈ 7). Приведенные выше значения рН начала выделения гидроокисей позволили выбрать в качестве осадителя для гидроокисей Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ir^{4+} и Pd^{2+} суспензию окиси цинка. По данным Г. Лендель, Дж. Гофман и Г. Брайт [5], рН свежеприготовленной суспензии ZnO составляет 5.2.

Ниже приводятся результаты экспериментального исследования, посвященного попытке отделения Pt от Rh , Ir и Pd при помощи окиси цинка в синтетических растворах, содержащих $Pt+Rh$, $Pt+Ir$ и $Pt+Pd$.

Отделение родия от платины при помощи окиси цинка

Возможность отделения родия от платины при помощи окиси цинка изучали на синтетических растворах, приготовленных из титрованных растворов $Na_3(RhCl)_6$ и $H_2(PtCl_6)$, титр которых определяли несколькими методами. Титр раствора соли родия определяли: 1) при помощи осаж-

дения H_2S в кислом растворе; 2) осаждением Na_2S ; 3) восстановлением хлористым хромом [6]. По всем трем методам были получены близкие результаты анализов. Титр раствора $H_2(PtCl_6)$ определяли: 1) при помощи муравьиной кислоты, 2) по каломельному методу [7].

Оксид цинка, применявшаяся в анализах, была приготовлена из химически чистых реактивов. Перед употреблением в качестве осадителя ее тщательно растирали в агатовой ступке. Значение pH буферного раствора, которое создается суспензией окиси цинка, определяли следующим образом: тонко измельченную окись цинка взбалтывали в 100 мл горячей дистиллированной воды, подкисленной HCl (1—2 мл. 1 : 1). При этом происходит частичное растворение окиси цинка. Раствор вместе с осадком нагревали до кипения, кипятили 1—2 мин., охлаждали до комнатной температуры и осадок отстаивали. Значение pH прозрачного фильтрата составило 5.3 (определено стеклянным электродом). Отделение родия от платины производили следующим образом: синтетические растворы, подкисленные HCl (1—2 капли, уд. в. 1.19), нагревали до кипения. В кипящий раствор прибавляли определенное количество окиси цинка, после чего растворы кипятили еще 2—3 мин. Осадок гидратов окисей отфильтровывали, промывали водой до отсутствия реакции на Cl^- и растворяли в разбавленной соляной кислоте. В фильтрате определяли платину (Pt_I) каломельным методом. После осаждения платины фильтрат проверяли на содержание в нем родия (осаждением сульфида родия сероводородом). Почти во всех проведенных анализах в этом фильтрате родий отсутствовал.

Осажденный окисью цинка гидрат окиси родия обычно был загрязнен платиной, и требовалось переосаждение. Поэтому раствор гидроокисей в HCl частично нейтрализовали содой (до слабокислой реакции), нагревали до кипения и снова обрабатывали окисью цинка при кипячении в течение 2 мин. Осадок гидратов окисей отфильтровывали и промывали водой. В фильтрате определяли платину (Pt_{II}). Осадок снова растворяли в HCl и в полученном растворе родий определяли осаждением сульфида родия сероводородом или восстановлением родия хлористым хромом. При относительно большом содержании платины в синтетическом растворе производили еще третье переосаждение гидрата окиси родия и в фильтрате устанавливали количество увлеченной в осадок платины (Pt_{III}). Перед осаждением гидроокисей родия окисью цинка производили разбавление раствора водой (до 100 мл).

Возможность отделения родия от платины изучалась при различных соотношениях, а также для различного абсолютного количества металлов в синтетических растворах. Результаты этих исследований приведены в табл. 1.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют о том, что платина частично увлекается в осадок гидроокисью цинка. Наши наблюдения показали также, что количество платины, увлеченной в осадок гидратов окисей, зависит от абсолютного количества платины в анализируемом растворе и от количества введенной в раствор окиси цинка.

Зависимость количества платины, найденной в осадке, от количества окиси цинка, взятого для осаждения, показанная в табл. 2, свидетельствует о том, что осаждение платины вызвано, по видимому, адсорбцией на поверхности тонкоизмельченной суспензии окиси цинка. В связи с этим для осаждения гидроокисей рекомендуется вводить минимальное количество окиси цинка. Существенную роль при осаждении играет также разбавление раствора.

Представленные в табл. 1 данные анализов показывают, что при содержании в растворе Pt от 0.0090 г до 0.62 г и Rh от 0.003 до 0.066 г можно отделить родий от платины при помощи окиси цинка с достаточной

Таблица 1

Разделение смесей Pt + Rh при помощи окиси цинка

№ опыта	Взято			Получено					Количество ZnO, взятое для осаждения (в г)	Метод определения родия
	Pt	Rh	Pt:Rh	Pt _I	Pt _{II}	Pt _{III}	ΣPt	Rh		
	(в г)									
1	0.0097	0.0083	~ 1:1	0.0090	0.0007	—	0.0097	0.0082	0.2	Осаждение H ₂ S
2	0.0097	0.0083	~ 1:1	0.0086	0.0009	—	0.0095	—	0.2	
3	0.0097	0.0083	~ 1:1	0.0093	0.0005	—	0.0098	0.0086	0.2	
4	0.0097	0.0083	~ 1:1	0.0092	0.0007	—	0.0099	0.0082	0.2	Осаждение CrCl ₂
5	0.0097	0.0166	~ 1:2	0.0091	0.0003	—	0.0094	0.0167	0.2	
6	0.0198	0.0083	~ 2:1	0.0190	0.0006	—	0.0196	0.0085	0.2	
7	0.0317	0.0033	~ 8:1	0.0289	0.0024	—	0.0313	0.0033	0.2	Осаждение H ₂ S
8	0.0397	0.0033	~ 10:1	0.0358	0.0036	—	0.0394	0.0036	0.2	
9	0.0397	0.0033	~ 10:1	0.0388	0.0006	—	0.0394	—	0.15	
10	0.0990	0.0033	~ 10:1	—	0.0005	0.0003	—	0.0086	0.30	Осаждение H ₂ S
11	0.6284	0.0663	~ 10:1	0.6215	0.0057	0.0005	0.6277	0.0672	0.30	

Примечание. Во всех опытах в фильтрате после осаждения Pt_I родий не был обнаружен.

Таблица 2

Разделение смесей Pt + Rh при помощи окиси цинка

№ опыта	Количество ZnO, взятое для осаждения (в г)	Взято			Получено				
		Pt	Rh	Pt:Rh прибл.	Pt _I	Pt _{II}	Pt _{III}	ΣPt	Rh
		(в г)							
1	0.15	0.0397	0.0033	10:1	0.0388	0.0006	—	0.0394	—
2	0.25	0.0397	0.0033	10:1	0.0389	0.0003	—	0.0392	0.0034
3	0.50	0.0397	0.0033	10:1	0.0387	0.0007	—	0.0394	0.0036
4	1.0	0.0397	0.0033	10:1	0.0382	0.0036	—	0.0388	0.0040
5	0.30	0.6294	0.0663	10:1	0.6275	0.0057	0.0005	0.6277	0.0372
6	1.50	0.6284	0.0663	10:1	0.6108	0.0135	0.0044	0.6287	0.0658

для анализа точною (при условии переосаждения гидроокисей). Как показали второе и третье переосаждения гидрата окиси, этот метод может быть применен и в том случае, когда количество родия в растворе значительно преобладает над содержанием в нем платины. Осаждение гидроокиси родия углекислым барием по методу Уичерса [4] не обладает преимуществом сравнительно с методом осаждения окисью цинка. При приблизительно одинаковой точности последний даже удобнее, так как при последующем осаждении родия сероводородом в кислой среде ионы цинка не мешают осаждению, в то время как в присутствии ионов Ba²⁺ часто получаются повышенные результаты анализа на родий (вследствие частичного окисления S²⁻ и образования BaSO₄).

Отделение иридия от платины при помощи окиси цинка

Возможность отделения иридия, находящегося в растворе в виде соединений четырехвалентного иридия, от платины при помощи окиси цинка изучалась на синтетических растворах с различным содержанием в них

Ir и Pt. Синтетические растворы приготовлены из титрованных растворов $H_2[IrCl_6]$ и $H_2[PtCl_6]$.

При кипячении раствора соли Ir^{4+} с окисью цинка имеет место частичное восстановление $Ir^{4+} \rightarrow Ir^{3+}$. Количественное выделение гидрата окиси Ir^{4+} может быть достигнуто при условии наличия в растворе окислителя. Для этого был использован газообразный хлор.

Отделение иридия от платины производили следующим образом: раствор, содержащий Ir и Pt в виде комплексных хлоридов, нагревали до кипения. После прибавления определенного количества тонкоизмельченной окиси цинка кипячение раствора продолжали еще 2—3 мин. Затем горячий раствор обрабатывали газообразным хлором в течение нескольких минут и снова кипятили 1—2 мин. Осадок гидратов отфильтровывали и промывали водой. В фильтрате после проверки на полноту осаждения иридия пропусканием в раствор Cl_2 в присутствии ZnO (при наличии Ir в растворе последний при этом окрашивается в темносиний цвет) определяли платину каломельным методом (Pt_I). Осадок гидратов окисей растворяли в разбавленной соляной кислоте при нагревании. Солянокислый раствор, частично нейтрализованный содой, обрабатывали повторно окисью цинка, как описано выше. Осажденный гидрат окиси отфильтровывали, промывали водой и вновь растворяли в соляной кислоте. В фильтрате определяли платину (Pt_{II}). Раствор гидрата окиси иридия в соляной кислоте анализировали на иридий сульфидным методом, состоящим в следующем: к раствору прибавляли 10-кратное, по сравнению с теоретическим, количество раствора Na_2S . Смесь растворов кипятили в течение $1\frac{1}{2}$ час., причем выделялся сульфид цинка. Затем по каплям добавляли HCl до кислой реакции. При этом сульфид цинка растворялся и выделялся коричневый осадок сульфида иридия, который образовался при разрушении сульфосоли иридия соляной кислотой. Осадок коагулировали при кипячении, отфильтровывали, промывали, осторожно высушивали, прокаливали и восстанавливали в токе водорода.

Результаты проведенных исследований представлены в табл. 3.

Таблица 3

Разделение смесей Pt + Ir при помощи окиси цинка

№ опыта	Взято			Получено			
	Pt	Ir	Pt : Ir прибл.	Pt_I	Pt_{II}	ΣPt	Ir
	(в г)						
1	0.0314	0.0041	8 : 1	0.0276	0.0024	0.0300	0.0048
	0.0314	0.0041	8 : 1	0.0280	0.0028	0.0308	0.0041
2	0.0628	0.0062	10 : 1	0.0578	0.0074	0.0652	0.0065
	0.0628	0.0062	10 : 1	0.0555	0.0061	0.0616	0.0061
3	0.1256	0.0125	10 : 1	0.1185	0.0082	0.1267	0.0128
	0.1256	0.0125	10 : 1	0.1184	0.0079	0.1263	0.0124
4	0.3139	0.0312	10 : 1	0.3072	0.0056	0.3128	0.0316
	0.3139	0.0312	10 : 1	0.3080	0.0054	0.3134	0.0314
5	0.0314	0.0208	1 : 1	0.0284	0.0038	0.0322	0.0204
	0.0314	0.0208	1 : 1	0.0275	0.0040	0.0320	0.0205
6	0.0314	0.0104	3 : 1	0.0290	0.0033	0.0323	0.0103
	0.0314	0.0104	3 : 1	0.0283	0.0035	0.0320	0.0100

Примечание. Для осаждения гидрата окиси иридия взято минимальное количество окиси цинка.

Эти данные говорят о том, что при помощи окиси цинка в присутствии окислителя можно количественно отделить иридий от платины в условиях, когда количество платины преобладает над содержанием в растворе иридия. Вторичное осаждение (пересаждение) гидроокиси иридия показывает, что и в случае преобладания иридия над содержанием платины в растворе можно достигнуть разделения этих металлов. Количество платины, увлеченной в осадок гидроокиси Ir⁴⁺, зависит от абсолютного содержания иридия и платины в растворе.

Осаждение гидрата окиси палладия при помощи окиси цинка

При попытке воспользоваться окисью цинка для осаждения гидрата окиси палладия было обнаружено следующее явление: количественное осаждение палладия окисью цинка из водного раствора комплексных хлоридов Pd²⁺ и Pt⁴⁺ происходит легко и быстро. Однако повторное осаждение (пересаждение) гидрата окиси палладия из раствора, содержащего растворенные в HCl гидрат окиси палладия и окись цинка, затрудняется и в некоторых случаях совсем не имеет места. Очевидно, это следует отнести за счет наличия в растворе хлористого цинка. Для того чтобы выяснить, играет ли здесь роль хлористый цинк или избыток Cl⁻, производили осаждение гидроокиси палладия из раствора комплексного хлорида, содержащего избыток NaCl. Эффект был тот же. Осаждение гидрата окиси палладия происходило очень медленно при длительном кипячении и не количественно. В предыдущем сообщении указывалось, что избыток Cl⁻ резко повышает pH начала выделения гидрата окиси палладия и затрудняет его выделение. В данном случае, очевидно, наблюдалось именно это явление. Обнаружено, что полнота осаждения гидрата окиси палладия зависит от концентрации хлористого цинка в растворе и от разбавления раствора.

Влияние концентрации ZnCl₂ в растворе на полноту осаждения гидрата окиси палладия при помощи окиси цинка показано в табл. 4.

Таблица 4

Выделение гидрата окиси палладия при помощи окиси цинка

Содержание ZnCl ₂ в 50 мл раствора	Содержание Pd в исходном растворе	Содержание Pd в осадке после осаждения	Количество ZnO, взятого для осаждения	Примечание
(в г)				
0.25	0.0370	0.0370	0.50	Все растворы кипятили с ZnO в течение 5 мин. Определение Pd производили посредством осаждения глиоксимина палладия
0.50	0.0370	0.0070	0.50	
1.0	0.0370	0.0008	0.50	
1.67	0.0370	0.0005	0.50	
3.34	0.0370	0.0002	0.50	

Приведенные в табл. 4 данные показывают, что в зависимости от концентрации хлористого цинка в растворе гидрат окиси палладия может быть выделен полностью в виде гидроокиси и может быть совсем не осажден окисью цинка из раствора.

Отделение палладия от платины при помощи окиси цинка

Количественное осаждение гидрата окиси палладия окисью цинка, как это показано выше, имеет место лишь в случае очень небольшого избытка Cl⁻ в растворе. В связи с этим отделение палладия от платины в син-

тетических растворах, содержащих различные количества палладия и платины, производили следующим образом: анализируемые растворы (объем не менее 100—150 мл) кипятили в течение 3—4 мин. с 0.15—0.2 г окиси цинка. Осадок гидроокиси отфильтровывали и промывали дистиллированной водой. В фильтрате определяли платину каломельным методом (Pt_I). Осадок гидроокиси палладия и окиси цинка растворяли в минимальном количестве горячей HCl , раствор упаривали почти досуха для удаления избытка HCl , разбавляли водой до 100—200 мл и снова кипятили с 0.2 г ZnO . Осажденный гидрат окиси палладия растворяли в HCl и палладий определяли из этого раствора при помощи диметилглиоксима. В фильтрате после разрушения диметилглиоксима определяли платину (Pt_{II}) каломельным методом. Результаты произведенных определений приводятся в табл. 5.

Разделение смесей $Pt + Pd$ при помощи окиси цинка

Таблица 5

№ опыта	Взято			Получено			
	Pt	Pd	Pt : Pd пробл.	Pt_I	Pt_{II}	ΣPt	Pd
	(в г)						
1	0.1570	0.1110	1 : 1	0.1436	0.0135	0.1571	0.1116
2	0.1570	0.1110	1 : 1	0.1432	0.0135	0.1567	0.1114
	0.1570	0.0555	3 : 1	0.1462	0.0108	0.1570	0.0552
3	0.1570	0.0555	3 : 1	0.1457	0.0110	0.1537	0.0550
	0.1570	0.0370	5 : 1	0.1501	0.0065	0.1566	0.0368
4	0.1570	0.0185	10 : 1	0.1474	0.0096	0.1570	0.0186
	0.1570	0.0074	20 : 1	0.1489	0.0090	0.1579	0.0074

Представленные в табл. 5 данные показывают, что палладий может быть отделен от платины окисью цинка с достаточной для анализа точностью при условии, если осаждение производить с минимальным количеством HCl и тщательно удалять избыток Cl^- перед повторным осаждением.

ВЫВОДЫ

1. Выполненное экспериментальное исследование подтвердило возможность количественного отделения родия от платины при помощи суспензии ZnO при $pH=5.3$.

2. Изучение метода количественного отделения Ig от Pt при помощи ZnO показало, что количественное отделение гидроокиси Ig^{4+} достигается при наличии окислителя в растворе (Cl_2).

3. Показана возможность количественного отделения Pd от Pt окисью цинка в растворах комплексных хлоридов при условии отсутствия большого избытка Cl^- в растворе.

Поступило в редакцию

9 декабря 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. См. статью в этом выпуске.
2. R. Gilchrist. Bur. of Stand. J. of Res. **12**, 291 (1934).
3. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Изв. Ин-та платины, вып. 12, 163 (1933).
4. E. Wischers. J. Am. Chem. Soc. **46**, 1818 (1924).
5. Г. Лендель, Дж. Гофман и Г. Брайт. Анализ черных металлов, 1934.
6. Н. К. Пшеницын. Изв. Сектора платины, вып. 22, 16 (1948).
7. Н. К. Пшеницын и Е. А. Яковлева. Изв. Сектора платины, вып. 22, 43 (1948).