

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. С. КУРНАКОВА

## ИЗВЕСТИЯ

## СЕКТОРА ПЛАТИНЫ

## И ДРУГИХ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(ОСНОВАНЫ Л. А. ЧУГАЕВЫМ в 1918 г.)

ПОД РЕДАКЦИЕЙ

И. И. ЧЕРНЯЕВА и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВА

Выпуск 27

Инв. № 6510



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

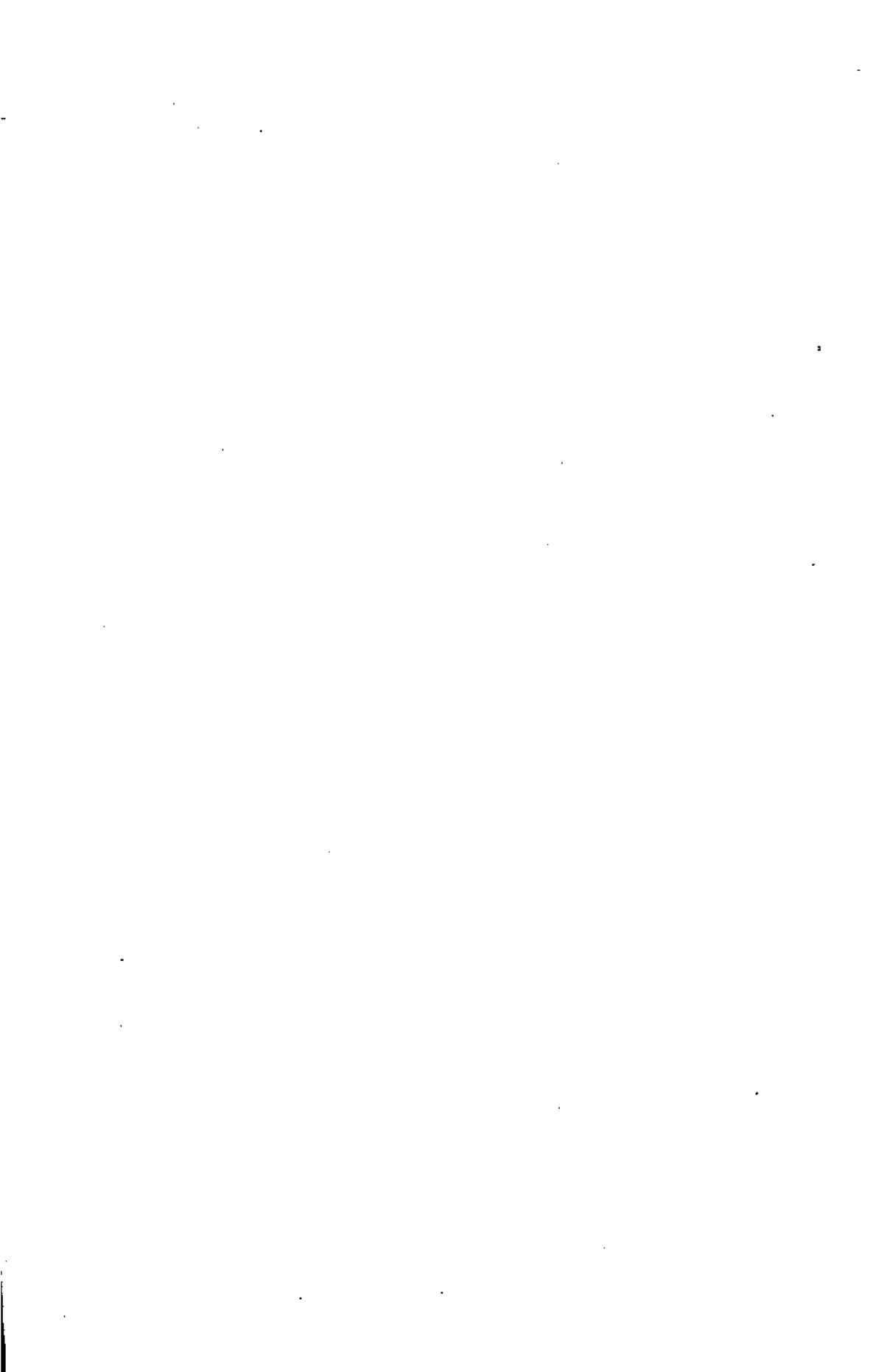
МОСКВА — 1952

БИБЛИОТЕКА  
Отделения Химических Наук  
Академии Наук СССР



## СОДЕРЖАНИЕ

✓Н. К. Пшеницын и К. А. Гладышевская. Применение подистого серебра для определения и разделения платиновых металлов . . . . .	5
✓Л. М. Волштейн. Взаимодействие солей трехвалентного хрома с гликоколем и аланином . . . . .	20
✓Л. М. Волштейн. Действие кислот на внутрекомплексные соединения трехвалентного хрома с гликоколем и аланином . . . . .	33
✓Л. М. Волштейн и А. П. Барин. Электропроводность гликоколевых комплексных соединений хрома . . . . .	47
✓В. А. Головня и И. В. Прокофьев. К вопросу образования тиомочевинных комплексных соединений . . . . .	62
✓В. В. Лебединский и З. М. Новоженюк. Сульфитоаммиачные и сульфитопиридиновые соединения платины. Сообщение II . . . . .	89
✓В. В. Лебединский и З. М. Новоженюк. Сульфитоаммиачные и сульфитопиридиновые соединения платины. Сообщение III . . . . .	89
✓А. М. Рубинштейн и Г. В. Дербашер. Комплексные соединения платины с диаллизамином. Сообщение II . . . . .	99
✓Е. А. Никитина и А. С. Кокурина. К вопросу о строении внутренней сферы гетерополикислот . . . . .	106
✓Г. Н. Сумарокова и И. Литвик. О комплексных соединениях $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$ . Сообщение I . . . . .	127
✓Г. Н. Сумарокова и Л. Максай. О комплексных соединениях $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot \text{B}$ и $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{A} \cdot 2\text{B}$ . Сообщение II . . . . .	137
✓А. Ф. Капустинский и Б. М. Якушевский. Термохимия комплексных соединений. Сообщение I . . . . .	152
А. Ф. Капустинский и С. И. Дракий. Термохимия комплексных соединений. Сообщение II . . . . .	160
✓А. В. Баева и Н. И. Ушакова. Изомерия ацидокомплексных соединений платины . . . . .	164
✓И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Комплексные соединения платины с ацетамидом. Сообщение II . . . . .	175
Б. А. Немилов и А. А. Рудницкий. Некоторые физические свойства спектрально чистого палладия . . . . .	187
А. А. Рудницкий. О свойствах спектрально чистой платины . . . . .	195
Б. А. Немилов и Л. А. Пантелеимонов. Исследование системы палладий — кобальт . . . . .	202
Б. А. Немилов и Л. А. Пантелеимонов. Исследование системы палладий — серебро — кобальт . . . . .	206
А. Т. Григорьев, Т. А. Струнина и А. С. Адамова. Исследование сплавов палладия с кремнием . . . . .	219
А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. О сплавах платины с рением . .	223
А. А. Рудницкий. Метод абсолютных термоэлектродвижущих сил и его применение к изучению превращений в сплавах медь — палладий . . . . .	227
✓М. А. Клочкин и В. С. Лунева. Химическое и электрохимическое растворение палладия в растворах некоторых кислот и солей . . . . .	239



Н. К. ПШЕНИЦЫН и К. А. ГЛАДЫШЕВСКАЯ

## ПРИМЕНЕНИЕ ИОДИСТОГО СЕРЕБРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Иодистое серебро было в 1906 г. впервые применено Н. А. Орловым [1] для отделения палладия от других металлов платиновой группы. Он действовал на раствор, содержащий смесь хлоридов платиновых металлов, свежеосажденным иодистым серебром. При этом, по его наблюдениям, из всех платиновых металлов переходит в осадок только палладий в виде иодида. По мнению автора, осаждение иодистого палладия происходит благодаря реакции обменного разложения. Чтобы судить о возможности реакции такого характера между хлоридом палладия и иодистым серебром, необходимо было иметь определенное представление о растворимости как иодистого серебра, так и иодистого палладия. Что касается иодистого серебра, то растворимость последнего в воде при 25° равна  $1,2 \cdot 10^{-8}$  г-мол/л [2].

Данных относительно растворимости иодистого палладия в литературе не имеется. Существует ряд работ, на основании которых можно полагать, что растворимость иодистого палладия больше растворимости иодистого серебра. Так, Шнейдер [3] в 1918 г. описал метод определения серебра титрованием нитрата серебра раствором иодистого калия в присутствии нитрата палладия в качестве индикатора. Метод основан на том, что по окончании выделения иодистого серебра осадок последнего интенсивно окрашивается выпадающим иодистым палладием, который начинает осаждаться лишь после того, как все серебро выделится в осадок.

Мюллер и Штейн [4], основываясь на работе Шнейдера, пытались произвести потенциометрическое определение серебра в присутствии палладия. Титрование проводилось при 70° как с серебряным, так и с золотым электродами. Авторы предполагали получить два скачка на кривой титрования: один в конечной точке титрования серебра, другой при окончании титрования палладия. Однако получить эти скачки им не удалось. Авторы объясняют это трудностью подбора подходящего электрода. Тем не менее они считают, что растворимость иодистого серебра все же меньше растворимости иодистого палладия.

В последнее время Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург [5] повторили работу Мюллера и Штейна по потенциометрическому титрованию серебра иодистым калием в присутствии палладия при комнатной температуре с золотым электродом. При этом им удалось наблюдать два скачка, хотя и не очень четких. На основании приведенных исследований можно считать иодистое серебро менее растворимым, чем иодистый палладий.

Инв. №

БИБЛИОТЕКА  
Отделения Химических Наук  
Академии Наук СССР

Если судить по литературным данным последующих лет, со времени исследования, проведенного Н. А. Орловым, иодистое серебро не нашло применения при анализе платиновых металлов. Большое удобство применения иодистого серебра в качестве реагента для осаждения палладия заключается в том, что как иодистое серебро, так и продукты реакции — иодистый палладий и хлористое серебро трудно растворимы. Таким образом, ни сам реактив, ни один из продуктов реакции не переходят в раствор и не остаются в фильтрате, полученном в результате операции осаждения палладия.

Эта работа казалась нам интересной также и с точки зрения выяснения природы взаимодействия иодистого серебра с хлористым палладием, так как этот вопрос в работе Н. А. Орлова почти совершенно не был освещен.

Кроме того, одним из существенных моментов, побудивших нас предпринять настоящее исследование, является то, что в работе Н. А. Орлова [1] совершенно не приводится экспериментальный материал, который позволил бы использовать полученные результаты для практических целей разделения платиновых металлов.

Можно было полагать, что сущность процесса осаждения хлорида палладия иодистым серебром получила в работе Н. А. Орлова неправильное толкование, так как на основании результатов работ Шнейдера, Мюллера и Штейна, а также Н. К. Пшеницына и С. И. Гинзбург следует считать, что растворимость иодистого палладия больше растворимости иодистого серебра. Казалось вполне вероятным, что это обстоятельство исключает возможность течения реакции обменного разложения между хлоридом палладия и иодистым серебром. Для окончательного выяснения этого вопроса было выполнено совместно с Б. А. Муромцевым определение растворимости иодистого палладия при  $25^\circ$ , которая оказалась равной  $1,7 \cdot 10^{-6}$  г-мол/л. Таким образом, высказанное нами предположение об ошибочности объяснения Н. А. Орловым сущности химического процесса, происходящего между осадком иодистого серебра и хлоридом палладия, подтвердилось.

Известно, что золи и гели иодистого серебра широко использовались различными авторами в качестве хорошего адсорбента при изучении адсорбции и ее законов и применения последних к адсорбции разнообразных ионов [6—9]. Основываясь на этих исследованиях, а также принимая во внимание малую растворимость иодистого палладия, можно было допустить возможность количественной адсорбции палладия (при небольших его концентрациях) на поверхности осадка свежеосажденного иодистого серебра.

Что касается вопроса адсорбции растворенных веществ осадками трудно растворимых солей, то, как известно, Колтгоф [10, 11] различает для этого случая адсорбции пять видов ее, к которым принадлежат:

- 1) обменная адсорбция между поверхностными ионами решетки и посторонними ионами в растворе;
- 2) адсорбция соли, имеющей один ион, общий с ионами решетки;
- 3) обмен между адсорбированными «противо-ионами» и посторонними ионами в растворе;
- 4) молекулярная адсорбция (адсорбция молекул как таковых наблюдается среди слабых электролитов, неэлектролитов и дипольных молекул);
- 5) активированная адсорбция — молекулярная адсорбция, при которой происходит ионизация адсорбированных молекул (наблюдается при адсорбции слабых кислот на гидроокисях).

В случае взаимодействия осадка иодистого серебра с раствором хлорида палладия возможны, очевидно, три вида адсорбции, а именно:

- 1) обменная адсорбция между поверхностными ионами решетки и посторонними ионами;
- 2) молекулярная адсорбция и
- 3) обмен между адсорбированными «противо-ионами» и посторонними ионами в растворе.

Первый вид адсорбции, по утверждению Кольтгофа и Сендэла [12], является почти общим для ионных осадков.

Кольтгоф [10] приводит пример обменной адсорбции между осадком  $\text{AgCl}$  и раствором  $\text{TlNO}_3$ . Как известно, растворимость  $\text{AgCl}$  при комнатной температуре равна  $1,10 \cdot 10^{-5}$  г-мол/л, растворимость же  $\text{TlCl}$  при этой же температуре значительно выше, а именно  $1,4 \cdot 10^{-2}$  г-мол/л, и, несмотря на это, на поверхности осадка хлористого серебра происходит обмен ионов серебра на ионы таллия. Подобное же явление, очевидно, может происходить и при осаждении палладия свежеосажденным иодистым серебром. Принимая во внимание незначительную растворимость иодистого палладия в воде, следовало ожидать, что, согласно правилу адсорбции [13], палладий должен хорошо адсорбироваться иодистым серебром из раствора его комплексного хлорида.

На примере адсорбции палладия иодистым серебром нам удалось показать, что адсорбция может быть количественной в том случае, если не только адсорбируемый ион образует с одним из ионов адсорбента соединение, труднорастворимое в данном растворителе, но и замещенный ион, в свою очередь, также дает труднорастворимое соединение с ионом, оставшимся в растворе. Последнему условию удовлетворяет случай адсорбции хлорида палладия иодистым серебром: оба продукта процесса адсорбции — как иодистый палладий, так и хлористое серебро — труднорастворимы.

В том случае, когда вытесненный ион дает с ионом, оставшимся в растворе, растворимое соединение, как, например, при адсорбции иодистым серебром азотокислого палладия



адсорбция палладия из раствора не имеет количественного характера.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Осаждение палладия иодистым серебром из чистых растворов его хлорида, нитрата и сульфата

Чтобы выяснить возможность применения иодистого серебра для отделения палладия от других металлов платиновой группы, исследовалось осаждение палладия из растворов его хлорида, нитрата и сульфата осадком иодистого серебра. Для этого были приготовлены чистые растворы хлорида, нитрата и сульфата палладия с содержанием  $\sim 1$  г палладия в 1 л.

Иодистое серебро получалось по методу Лоттермозера и Роте [6]. Этот метод заключается в следующем: в аммиачный раствор иодистого калия (8,3000 г в 500 мл) добавляется при постоянном перемешивании в незначительном избытке (1% по отношению к теоретически рассчитанному) аммиачный раствор азотокислого серебра такой же концентрации, как и концентрация раствора иодистого калия. Осадок иодистого серебра оставляется на ночь. Затем осадок отфильтровывается,

промывается три раза разбавленным аммиаком для удаления избытка азотнокислого серебра, а также и хлористого серебра, которое может образоваться вследствие загрязнения иодистого калия хлористым калием. Затем осадок промывается 5—10%-ной азотной кислотой (не содержащей ионов хлора) для удаления аммиака и, наконец, водой до исчезновения реакции на ион  $\text{NO}_3^-$  с дифениламином.

Иодистое серебро, полученное описанным методом, по свидетельству авторов, не содержит на своей поверхности ни  $\text{AgNO}_3$ , ни  $\text{KJ}$ , а только  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Выполненные нами опыты показали, что азотнокислый аммоний, удержанный осадком иодистого серебра, не препятствует определению характера адсорбции палладия на этом осадке; адсорбированные иодистый калий и азотнокислое серебро могут исказить картину процесса.

Полученное описанным методом влажное иодистое серебро смывалось с фильтра определенным объемом воды в стакан, содержащий определенное количество  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ . Для опытов было взято иодистое серебро в количестве примерно пяти-десятикратном по отношению к теоретически рассчитанному. Осаждение палладия проводилось из нейтральных и слабокислых растворов.

По данным Мюллера и Штейна [4], в присутствии хлоридов платиновых металлов происходит пептизация осадка иодистого палладия. Для избежания этого к раствору предварительно добавлялось 0,5 г алюминиевых квасцов. Осаждение производилось при постоянном перемешивании механической мешалкой. По окончании определенного времени реагирующая смесь охлаждалась, если опыт проводился при нагревании, осадок иодистого серебра вместе с адсорбированным иодистым палладием отфильтровывался и промывался водой, содержащей алюминиевые квасцы. Фильтрат проверялся на полноту осаждения палладия реакцией с диметилглиоксимом. Количество адсорбированного палладия определялось из разности между количеством взятого палладия и количеством палладия, определенного в фильтрате. Результаты изучения влияния продолжительности осаждения, кислотности растворов, изменения концентрации палладия в растворе, а также температуры на полноту выделения палладия иодистым серебром из раствора его хлорида представлены в табл. 1, 2, 3 и на фиг. 1.

Таблица 1

## Влияние времени на полноту осаждения палладия

 $(c=0,01\%; t=90-100^\circ, \text{AgJ}-\text{десятикратное количество})$ 

Время, мин.	Взято Pd, г	Получено Pd в осадке, г
15	0,0009	0,0006
15	0,0009	0,0009
30	0,0009	0,0009
30	0,0009	0,0009

Как видно из табл. 1, при небольших концентрациях палладия (0,01%) и температуре 90—100° достаточно 30 мин. для полной адсорбции палладия осадком иодистого серебра.

В табл. 2 приводятся результаты, полученные при выделении палладия иодистым серебром из раствора комплексного хлорида палладия, подкисленного соляной кислотой.

Таблица 2

Влияние концентрации кислоты на полноту осаждения палладия из раствора  $H_2[PdCl_4]$   
( $t = 90-100^\circ$ ; AgJ—десятикратный избыток)

№ опыта	Конц. Pd, %	Время, мин.	Кислотность раствора, %	Взято Pd, г.	Получено Pd в осадке, г
1	0,01	15	0,1	0,0009	0,0007
2	0,01	30	0,1	0,0009	0,0009
3	0,01	60	0,1	0,0009	0,0009
4	0,01	60	0,1	0,0009	0,0009
5	0,02	180*	~ 0,2	0,0100	0,0079

\* Через 1 час нагревания раствор оставался еще окрашенным.

Из полученных данных следует, что соляная кислота при малых концентрациях в растворе почти не влияет на количество адсорбированного палладия, но уже при содержании в растворе  $\sim 0,2\%$  соляной кислоты происходит сильное понижение количества палладия, переходящего в осадок.

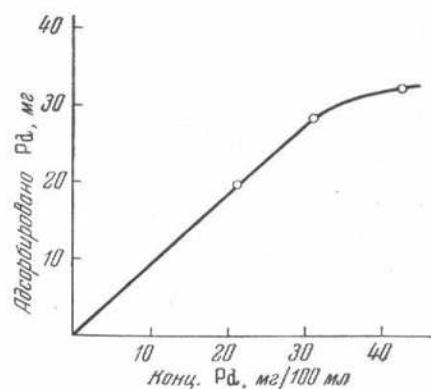
Далее нами проводились опыты по выяснению влияния концентрации палладия в растворе на полноту осаждения его иодистым серебром.

Кривая на фиг. 1 показывает зависимость величины адсорбции палладия от концентрации его в растворе при комнатной температуре и одном и том же количестве иодистого серебра.

Как видно из кривой, относительное количество адсорбированного палладия убывает с повышением концентрации. Этот вывод находится в согласии с мнением А. В. Думанского [14], который на основании исследования кривых адсорбции считает, что использование явления адсорбции в практических целях выгодно только при малых концентрациях растворенного вещества. Такого же взгляда придерживается и А. Г. Кульман [15]. Ниже в табл. 3 помещены результаты, полученные при осаждении иодистым серебром палладия из раствора его хлорида при различной температуре.

Как видно из табл. 3, при концентрации палладия в растворе, равной  $0,02-0,04\%$ , продолжительности осаждения 1 час и десятикратном количестве иодистого серебра наиболее благоприятной температурой для осаждения иодистого палладия является температурный интервал от  $80$  до  $100^\circ$ .

На основании литературных данных [16] можно считать, что зависимость количества адсорбированного соединения от температуры будет различной для случая адсорбции газов, растворенных неэлектролитов и слабых



Фиг. 1. Зависимость адсорбции палладия от концентрации раствора

Таблица 3

Влияние температуры на полноту осаждения палладия из раствора  $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$   
( $\text{AgJ}$  — десятикратное количество)

№ опыта	Конц. Pd, %	$t, ^\circ\text{C}$	Время, час.	Взято Pd, г	Получено Pd в осадке, г
1	0,02	18	2	0,0110	0,0096
2	0,02	18	2	0,0110	0,0061
3	0,04	25	1	0,0210	0,0204
4	0,02	50—60	1	0,0214	0,0210
5	0,04	50—60	1	0,0214	0,0207
6	0,02	80—95	1	0,0214	0,0208
7	0,04	80—95	1	0,0214	0,0214
8	0,04	95—100	1	0,0210	0,0210
9	0,04	95—100	1	0,0210	0,0210

электролитов, с одной стороны, и для случая адсорбции сильных электролитов — с другой.

Л. К. Лепинь и Г. В. Страхова [17], ссылаясь на работы Шилова с сотрудниками, считают, что при адсорбции из растворов электролитов (при малых концентрациях в растворе) адсорбция идет благодаря «поверхностной реакции» обмена между ионами электролита и поверхностным соединением адсорбента. «Поверхностная реакция» может быть как эндотермической, так и экзотермической, поэтому повышение температуры, так же как и при любых химических реакциях, может или повышать адсорбцию электролита, или понижать ее. На примере адсорбции соляной и серной кислот углем авторы показали, что в этом случае с повышением температуры адсорбция  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  из раствора увеличивается.

И. А. Каблуков, Е. Н. Гапон и М. А. Гриндель [18] пишут: «Зависимость количества адсорбированного сильного электролита от температуры сильно отличается от соответствующей зависимости для случая адсорбции газов и растворенных неэлектролитов и слабых электролитов. Адсорбция электролитов на полярном адсорбенте может как убывать с температурой, так и возрастать».

Увеличение адсорбции с повышением температуры в случае адсорбции палладия иодистым серебром, очевидно, может быть объяснено эндотермическим характером реакции, имеющей место на поверхности иодистого серебра.

В табл. 4 приводятся результаты, полученные при осаждении палладия иодистым серебром из раствора его нитрата.

Как видно из табл. 4, количественно осадить палладий из растворов его нитрата не удается ни увеличением продолжительности осаждения, ни повторным добавлением иодистого серебра. Очевидно, это может быть объяснено тем, что, как нами было указано, при адсорбции палладия из раствора его комплексного хлорида осадком иодистого серебра получаются два труднорастворимых соединения —  $\text{AgCl}$  и  $\text{PdJ}_2$ .

Наоборот, при адсорбции палладия из раствора его нитрата выделяется только одно труднорастворимое соединение —  $\text{PdJ}_2$ , а второй продукт —  $\text{AgNO}_3$ , образующийся в результате адсорбции, легко растворим и остается в растворе, вследствие чего адсорбция не имеет количественного характера.

В табл. 5 помещены результаты опытов по осаждению палладия иодистым серебром из растворов его сульфата.

Таблица 4

## Осаждение палладия из растворов нитрата палладия

№ опыта	Конц. Pd, %	<i>t</i> , °C	Время осаждения, час.	Взято Pd, г	Получено Pd в осадке, г	Избыток AgJ
1	0,01	20	4	0,0135	0,0035	10-кратный
2	0,01	95—100	3	0,0135	0,0125	
3	0,01	95—100	8	0,0135	0,0129	
4	0,04	80—90	4	0,0384	0,0095	
5	0,04	80—90	4	0,0384	0,0105	20-кратный

Примечание. Опыты № 2 и № 3 проводились с реакционной смесью первого опыта, после определения концентрации Pd колориметрическим методом.

Таблица 5

## Осаждение палладия из растворов сульфата палладия

(*t*=80—90°; конц. Pd=0,03%; время осаждения—3 часа)

№ опыта	Взято Pd, г	Получено Pd в осадке, г	Избыток AgJ
1	0,0339	0,0339	10-кратный
2	0,0339	0,0339	10-кратный
3	0,0339	0,0339	Без AgJ *

\* В фильтрате следы палладия.

Как видно из табл. 5, осаждение палладия из раствора его сульфата идет количественно. Холостым опытом было установлено, что осаждение палладия в этом случае происходит главным образом за счет гидролиза сульфата палладия, чем, повидимому, и объясняется полное выделение палладия из раствора.

## 2. Исследование осадка и фильтрата, полученных в результате взаимодействия иодистого серебра с растворами хлорида и нитрата палладия

Для выяснения существа механизма химического процесса осаждения палладия иодистым серебром проводилось аналитическое исследование осадка и фильтрата, полученных после осаждения палладия иодистым серебром.

Иодистый палладий можно перевести в раствор обработкой газообразным хлором, царской водкой и аммиаком. Для нашей цели больше всего подходит аммиак, так как он не изменяет количества определяемых в осадке

компонентов, а именно: серебра, хлора, иода и палладия. В зависимости от вида адсорбции осадок и фильтрат, полученные в результате взаимодействия хлорида, нитрата и сульфата палладия с иодистым серебром, должны иметь различный состав.

При молекулярной адсорбции состав осадка может быть следующим:

- 1) при адсорбции из раствора хлорида палладия  $\text{PdCl}_2 + \text{AgJ}$ ;
- 2) при адсорбции из раствора нитрата палладия  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{AgJ}$ ;
- 3) при адсорбции из раствора сульфата палладия  $\text{PdSO}_4 + \text{AgJ}$ .

Фильтрат, полученный после отделения этих осадков, не должен после адсорбции изменить свой качественный состав. В этом случае может измениться только количество палладия в растворе.

При обменной адсорбции осадок и фильтрат, очевидно, будут иметь следующий состав:

- 1) при адсорбции из раствора хлорида палладия в составе осадка будут  $\text{AgJ} + \text{PdJ}_2 + \text{AgCl}$ ; в фильтрате — неосажденный хлористый палладий;
- 2) при адсорбции из раствора нитрата палладия в осадке будут  $\text{AgJ} + \text{PdJ}_2$ ; в фильтрате —  $\text{AgNO}_3$  и неосажденный нитрат палладия;
- 3) при адсорбции из раствора сульфата палладия в осадке будут  $\text{PdJ}_2 + \text{AgJ}$ ; в фильтрате — сульфат серебра и неосажденный сульфат палладия.

#### *a) Изучение процесса осаждения палладия из раствора хлорида палладия иодистым серебром*

Осадок палладия на иодистом серебре обрабатывался крепким аммиаком. При этом палладий переходит в раствор, а коричневый цвет осадка быстро изменяется на белый. Затем, при прибавлении воды, осадок принимает желто-зеленый цвет иодистого серебра. Аммиачный раствор оставлялся над осадком на ночь. При этом предполагалось, что труднорастворимое в аммиаке иодистое серебро почти полностью остается в осадке. Растворимость иодистого серебра в 7%-ном водном аммиаке при  $16^\circ$ , по данным Зейделя [19], составляет 0,045 г в 1 л. Иодистый палладий и хлористое серебро, которые могут быть в осадке в случае обменной адсорбции, при обработке аммиаком перейдут сначала в растворимые комплексные аммиакаты состава  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ , затем в результате вторичной реакции между этими соединениями образуется  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  и  $\text{AgJ}$ .

Для проверки данного предположения были приготовлены растворы комплексных аммиакатов палладия и серебра  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{J}_2$  и  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . При слиянии этих растворов моментально выделился осадок иодистого серебра. Следовательно, можно было считать установленным, что если мы имеем при осаждении хлористого палладия иодистым серебром обменную адсорбцию (осадок  $\text{PdJ}_2 + \text{AgCl}$ ), то при растворении осадка в аммиаке в растворе будет содержаться  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . В случае молекулярной адсорбции растворение осадка  $\text{AgJ} + \text{PdCl}_2$  в аммиаке приводит к образованию того же соединения  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Таким образом, в конечном результате в растворе должен содержаться  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  как в случае обменной, так и в случае молекулярной адсорбции. Это обстоятельство не дает возможности решить вопрос о природе адсорбции хлористого палладия иодистым серебром.

Определение хлора в аммиачном растворе осадка дало цифры, близкие к теоретически вычисленным для соединения  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Вычислено: Cl — 0,0140 г

Найдено: Cl — 0,0150, 0,0154 и 0,0156 г

Повышенное количество хлора, найденного по сравнению с вычисленным, может быть объяснено частичным растворением иодистого серебра в аммиаке с последующим его осаждением вместе с хлористым серебром.

*б) Изучение процесса осаждения палладия из раствора нитрата палладия иодистым серебром*

Из приведенных ниже реакций ясно видно распределение продуктов адсорбции между осадком и фильтратом для случая осаждения палладия из раствора его нитрата иодистым серебром.

- 1)  $Pd(NO_3)_2 + 2AgJ \rightleftharpoons PdJ_2^{\downarrow} + 2AgNO_3$  (обменная адсорбция)
- 2)  $Pd(NO_3)_2 + 2AgJ \rightleftharpoons 2AgJ, Pd(NO_3)_2^{\downarrow}$  (молекулярная адсорбция)

Для изучения процесса адсорбции в фильтрате определялся неосажденный палладий в виде глиоксимина палладия. Затем, после разрушения избытка диметилглиоксима азотной кислотой, осаждалось серебро соляной кислотой. Осадок, полученный в результате адсорбции палладия на иодистом серебре, обрабатывался крепким аммиаком и в аммиачном растворе определялся иод в виде иодистого серебра. В фильтрате после отделения иодистого серебра осаждался палладий в виде глиоксимина палладия. Результаты, полученные при определении палладия, иода и серебра, показали, что количество адсорбированного палладия не эквивалентно перешедшему в раствор серебру. Это, очевидно, могло быть вызвано следующим обстоятельством. При растворении в аммиаке осадка, полученного в результате взаимодействия нитрата палладия с иодистым серебром, было замечено, что коричневый цвет осадка полностью не исчезает, а только светлеет, в то время как при растворении осадка, полученного в результате осаждения хлористого палладия иодистым серебром, коричневая окраска осадка совершенно исчезала. Известно, что нитрат палладия легко гидролизуется. На основании этого можно было предположить, что в процессе адсорбции нитрата палладия осадком иодистого серебра, наряду с осаждением иодистого палладия, осаждается и гидроокись палладия, имеющая коричневый цвет.

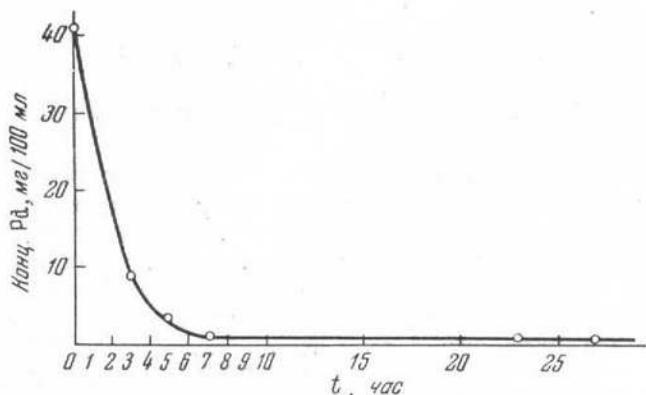
Известно, что не все продукты гидролиза  $Pd(NO_3)_2$  хорошо растворимы в аммиаке, и поэтому полного обесцвечивания осадка при обработке его аммиаком не происходит [20].

Наличие гидроокиси палладия в осадке не позволяет с достаточной точностью определить количество адсорбированного палладия. Поэтому в дальнейшем определялось только серебро в фильтрате от иодистого палладия и иод в аммиачном растворе осадка и находилось соотношение между ними. Полученные результаты приведены в табл. 6.

Таблица 6  
Результаты определения серебра и иода

Найдено		Теоретическое количество $J$ , отвечающее найденному $Ag$ , г
в растворе $Ag$ , г	в осадке $J$ , связанных с $Pd$ , г	
0,0094	0,0137	0,0111
0,0107	0,0125	0,0126

И. Э. Апельцин с соавторами [21] считают, что для выяснения характера процесса, происходящего на разделе жидкость — твердое тело, необходимо провести исследование в направлении изучения: 1) эквивалентности обмена, 2) влияния температуры, 3) скорости и 4) обратимости реакции. Из табл. 6 видно, что количество серебра, замещенного палладием в иодистом серебре, эквивалентно количеству иода, соединившемуся с палладием. В табл. 4 показано также, что адсорбция палладия иодистым серебром увеличивается с повышением температуры. Ниже (фиг. 2) приводится кривая, которая показывает, что скорость реакции между иодистым серебром и хлористым палладием при комнатной температуре незначительна.



Фиг. 2. Зависимость адсорбции палладия от времени

рида палладия. Все это, повидимому, говорит за то, что в данном случае имеет место адсорбция, связанная с химической реакцией. Молекулярная адсорбция, как известно, характеризуется очень быстрым достижением адсорбционного равновесия и уменьшением адсорбции с повышением температуры.

### 3. Осаждение платины иодистым серебром из раствора гексахлороплатиновой кислоты

Чтобы выяснить возможность применения иодистого серебра для разделения платины и палладия, нами вначале исследовалось отношение растворов комплексного хлорида четырехвалентной платины к осадку иодистого серебра. Опыты проводились с раствором гексахлороплатиновой кислоты, содержавшим примерно 1 г платины в 1 л.

Иодистое серебро получалось из эквивалентных количеств нитрата серебра и иодистого калия. Особого метода для приготовления иодистого серебра в этом случае не требовалось, так как механизм химического процесса осаждения платины иодистым серебром не исследовался. Полученный осадок иодистого серебра промывался водой до едва заметной реакции на ион иода. Полностью удалить ион иода, адсорбированный иодистым серебром, едва ли возможно.

Лоттермозер и Ротэ [6] наблюдали, что азотнокислый аммоний, адсорбированный осадком иодистого серебра, после промывания последнего до исчезновения реакции на ион  $\text{NO}_3^-$ , все еще содержал на своей поверхности азотнокислый аммоний, что обнаруживалось после длительного (несколько дней) соприкосновения иодистого серебра с водой.

Необходимость тщательного промывания осадка иодистого серебра для удаления ионов иода вызывалась тем, что присутствие значительного

количества ионов иода на поверхности иодистого серебра может способствовать осаждению платины.

Исследовалось влияние температуры и концентрации раствора платины на ее осаждение осадком иодистого серебра. Количество осажденной платины определялось из разности между количеством взятой платины и количеством платины, определенной в фильтрате. Полученные результаты приведены в табл. 7 и 8.

Таблица 7

**Влияние температуры на осаждение платины из раствора гексахлороплатиновой кислоты**  
(AgJ — десятикратный избыток)

№ опыта	Конц. Pt, %	t, °C	Время осаждения, час.	Взято Pt, г	Получено Pt в осадке, г
1	0,02	18	3	0,0110	0,0002
2	0,02	18	3	0,0110	0,0003
3	0,02	50—60	1	0,0166	0,0005
4	0,02	50—60	1	0,0166	0,0011
5	0,03	50—60	1	0,0166	0,0010
6	0,03	50—60	1	0,0166	0,0012
7	0,02	80—95	1	0,0166	0,0020
8	0,02	80—95	1	0,0083	0,0008
9	0,02	80—95	1	0,0083	0,0001
10	0,03	80—95	1	0,0166	0,0120
11	0,03	80—95	1	0,0166	0,0125
12	0,03	80—95	1	0,0166	0,0132

Таблица 8

**Влияние концентрации растворов платины на процесс осаждения платины**  
(AgJ — десятикратный избыток)

№ опыта	Конц. Pt, %	t, °C	Время осаждения, час.	Взято Pt, г	Получено Pt в осадке, г
1	0,02	50—60	1	0,0166	0,0005
2	0,02	50—60	1	0,0166	0,0011
3	0,03	50—60	1	0,0166	0,0000
4	0,03	50—60	1	0,0166	0,0012

Табл. 7 показывает, что повышение температуры заметно влияет на осаждение платины иодистым серебром. При 18° платина почти не осаждается иодистым серебром; при 50—60° осаждается уже около 7% платины, и дальнейшее повышение температуры до 95° способствует переводу в осадок ~80% платины. Из табл. 8 видно, что при 50—60° изменение содержания платины в растворе не оказывает заметного влияния на осаждение ее осадком иодистого серебра.

Результаты опыта по осаждению платины из растворов  $H_2[PtCl_6]$  иодистым серебром показали, что платина, в условиях количественного осаждения палладия, частично переходит в осадок. Последнее исключает возможность разделения платины и палладия при помощи иодистого серебра. Поэтому при осаждении иодистым серебром платины и палладия из растворов, содержащих смесь их комплексных хлоридов, подыскивались условия количественного выделения из раствора суммы платины и палладия.

#### 4. Совместное осаждение платины и палладия иодистым серебром из раствора их комплексных хлоридов

Для опытов по совместному осаждению платины и палладия была взята смесь растворов комплексных хлоридов платины и палладия. При осаждении применялось количество иодистого серебра, в 10 раз большее теоретически рассчитанного по отношению к палладию.

Иодистое серебро приготавлялось так же, как и для осаждения чистой платины, т. е. из эквивалентных количеств  $AgNO_3$  и  $KJ$ , с последующим промыванием осадка водой до удаления ионов иода. Опыты по совместному осаждению платины и палладия проводились при  $90-100^\circ$ , т. е. в условиях (согласно нашим опытам) наиболее полного осаждения платины.

Два первых опыта показали, что присутствие палладия в растворе комплексного хлорида платины повышает осаждение ее до 86 %. Для полного выделения платины из раствора в последующих опытах после осаждения основной массы платины в реагирующую смесь вводилась новая порция раствора хлорида палладия и иодистого серебра. После этого осаждение продолжалось в течение 2 час. при  $80-100^\circ$ . Результаты, полученные при проведении этих опытов, помещены в табл. 9.

Таблица 9

#### Совместное осаждение платины и палладия иодистым серебром из раствора их комплексных хлоридов

( $AgJ$  — десятикратное количество по отношению к  $Pd$ )

№ опыта	Конц. Pt, %	Конц. Pd, %	$t, {}^\circ C$	Время осаждения, час.	Взято Pt, г	Получено Pt в осадке, г	Взято Pd, г	Получено Pd в осадке, г
1	0,02	0,02	80—95	1	0,0083	0,0072	0,0100	не опр.
2	0,02	0,04	80—95	1	0,0083	0,0068	0,0214	0,0214
3	0,02	0,04	90—100	2+2	0,0083	0,0077	0,0200	0,0200
4	0,02	0,04	—	2+2	0,0083	0,0077	0,0200	0,0200
5	0,02	0,04	—	2+2	0,0083	0,0065	0,0200	0,0200
6	0,02	0,04	—	2+2	0,0083	0,0064	0,0200	0,0200
7	0,02	0,04	—	2+2	0,0083	0,0078	0,0200	0,0200
8	0,02	0,04	—	2+2	0,0083	0,0076	0,0200	0,0200

Как видно из табл. 9, присутствие палладия в растворах платины способствует более полному осаждению платины. Однако количественного выделения платины иодистым серебром из растворов, содержащих смесь хлоридов платины и палладия, достигнуть не удается. В этих же условиях палладий выделяется полностью.

### 5. Осаждение родия иодистым серебром из раствора хлорородиата натрия

Ввиду того, что при анализе металлов платиновой группы довольно часто необходимо отделить палладий от родия, мы считали интересным выяснить отношение растворов родия, а также растворов, содержащих родий в смеси с палладием, к иодистому серебру. Опыты по осаждению родия проводились с раствором хлорородиата натрия  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ . В нейтральный раствор хлорородиата натрия вводилось 10-кратное количество (по отношению к родию) свежеосажденного иодистого серебра. В опытах раствор хлорородиата натрия перемешивался с осадком иодистого серебра в течение 1 часа при  $95^\circ$ ; цвет иодистого серебра при этом не изменялся. Осадок отфильтровывался, промывался водой и в фильтрате определялся родий осаждением в виде сульфида из раствора, содержащего соляную кислоту и хлористый аммоний. Полученные результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10  
Осаждение родия иодистым серебром  
( $\text{AgJ}$  — десятикратное количество)

№ опыта	Конц. Rh, %	$t, {}^\circ\text{C}$	Время, час.	Взято Rh, г	Осталось Rh в растворе, г	Примечание
1	0,02	80—95	1	0,0090	0,0085	Раствор над осадком оставался 36 час.
2	0,02	80—95	1	0,0090	0,0089	
3	0,02	80—95	1	0,0090	0,0089	

Из приведенной таблицы видно (опыт № 1), что только при продолжительном (36 час.) соприкосновении раствора родия с иодистым серебром небольшое количество родия осаждается последним. Если же осадок отфильтровать от раствора непосредственно после перемешивания в течение 1 часа, то, как видно из табл. 10, родий практически не адсорбируется иодистым серебром.

### 6. Осаждение палладия иодистым серебром в присутствии родия

В раствор, содержащий смесь комплексных хлоридов палладия и родия, вводилось свежеосажденное иодистое серебро примерно в 10-кратном количестве по отношению к теоретически рассчитанному. Для предотвращения пептизации осадка иодистого палладия к раствору предварительно добавлялось  $\sim 0,5$  г алюминиевых квасцов. Осаждение производилось при постоянном перемешивании в течение 1 часа при  $95—100^\circ$ . Осадок отфильтровывался через фильтр с синей лентой, промывался водой, содержащей алюминиевые квасцы, и фильтрат проверялся на содержание палладия и родия.

Палладий осаждался диметилглиоксимом. В фильтрат от глиоксимина палладия добавлялась азотная кислота. Раствор кипятился до полного разрушения диметилглиоксимида. Затем раствор упаривался повторно с соляной кислотой для удаления окислов азота. Сухие соли растворялись в 5%-ной  $\text{HCl}$  и родий осаждался в виде сульфида. Так как первые опыты

показали, что палладий осаждается в описанных условиях не полностью, то в дальнейших опытах после 1-часового осаждения 10-кратным количеством иодистого серебра добавлялось еще 5-кратное количество свежеосажденного иодистого серебра, и осаждение продолжалось еще 1 час. Полученные результаты приведены в табл. 11.

Таблица 11

## Осаждение палладия иодистым серебром в присутствии родия

№ п/п.	Конц. Rh, %	Конц. Rd, %	<i>t</i> , °C	Время, час.	Взято Rh, г	Осталось Rh в растворе, г	Взято Rd, г	Получено Rd, в осадке, г	Взято AgJ
1	0,02	0,04	80—95	1	0,0090	0,0082	0,0214	0,0206	10-кратное количество
2	0,02	0,04	80—95	1	0,0090	0,0092	0,0214	0,0208	
3	0,02	0,04	80—95	2	0,0090	0,0091	0,0214	0,0209	
4	0,02	0,04	95—100	2	0,0090	0,0091	0,0200	0,0200	
5	0,02	0,04	95—100	2	0,0090	—	0,0200	0,0200	
6	0,01	0,04	95—100	2	0,0121	0,0130	0,0438	0,0422	15-кратное количество
7	0,01	0,04	95—100	2	0,0121	0,0119	0,0438	0,0428	
8	0,01	0,05	95—100	2	0,0101	0,0102	0,0500	0,0486	
9	0,01	0,05	95—100	2	0,0101	0,0122	0,0500	0,0489	
10	0,01	0,05	95—100	2	0,0101	0,0102	0,0500	0,0491	
11	0,01	0,05	95—100	2	0,0101	0,0096	0,0500	0,0492	
12	0,01	0,05	95—100	2	0,0101	0,0099	0,0500	0,0492	
13	0,01	0,05	95—100	2	0,0101	0,0094	0,0500	0,0500	

На основании полученных данных можно прийти к заключению, что при выделении палладия иодистым серебром из раствора, содержащего родий, последний полностью остается в растворе.

## ВЫВОДЫ

1. Определением растворимости иодистого палладия подтверждены предположения, высказанные ранее в литературе, относительно большей растворимости иодистого палладия по сравнению с иодистым серебром.

2. Произведено исследование процесса осаждения палладия осадком иодистого серебра из растворов хлорида, сульфата и нитрата палладия.

Установлено, вопреки литературным данным, что при взаимодействии осадка иодистого серебра с раствором хлорида и нитрата палладия имеет место обменная адсорбция, а не реакция обменного разложения.

3. Показано, что палладий выделяется количественно при помощи иодистого серебра только из раствора его хлорида. Из раствора нитрата палладия иодистое серебро выделяет палладий только частично.

4. Установлено, что в отличие от палладия платина не выделяется количественно иодистым серебром из раствора гексахлороплатиновой кислоты.

5. Показана возможность количественного отделения палладия от рода при помощи осаждения иодистым серебром.

Поступило в редакцию

19 ноября 1951 г.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Орлов. Chem. Zeitung, 1906, 2, 714.
2. Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные таблицы для химика. М.—Л., Госхимиздат, 1947, стр. 100.
3. L. Schneider. J. Am. Chem. Soc., 1918, 40, 583.
4. E. Müller u. W. Stein. Z. f. Elektroch. u. ang. phys. Chem., 1934, 40, I, 136.
5. Н. К. Ишеницын и С. И. Гинзбург. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 192.
6. A. Lottermoser u. A. Rothe. Z. phys. Chem., 1908, 62, 359.
7. A. Lottermoser. Z. prakt. Chem., 1906, 73, 374.
8. K. Fajans u. K. von Becke Rath. Z. phys. Chem., 1921, 97, 478.
9. Verwey u. H. R. Kruyt. Z. phys. Chem., 1936, 167, A, 312.
10. J. M. Kolthoff. Koll. Zeitschr., 1934, 68, 190.
11. J. M. Kolthoff. Z. phys. Chem., 1936, 40, 1027.
12. J. M. Kolthoff u. E. B. Sandell. J. Am. Chem. Soc., 1933, 55, 2470.
13. И. М. Кольтгофф и Е. Б. Сандэл. Количественный анализ. М.—Л., Госхимиздат, изд. 3, 1948, стр. 124.
14. А. В. Думанский. Учение о коллоидах. М.—Л., Госхимиздат, изд. 3, 1948, стр. 171.
15. А. Г. Кульман. Физическая и коллоидная химия. М., Пищепромиздат, 1949, стр. 283.
16. В. П. Мишин и А. Н. Карпов. Колл. журн., 1936, № 2, 305.
17. Л. К. Лепинь и Г. В. Страхова. Колл. журн., 1935, 1, вып. 3, 239.
18. И. А. Коблуков, Е. Н. Гапон и М. А. Гриндель. Физическая и коллоидная химия. М., Сельхозгиз, 1937, стр. 449.
19. Seidel. Solubilities of inorg. and org. compounds. N. Y., 1907, 1911, 1919, стр. 615.
20. Gmelin. Handbuch d. anorg. Chem. Palladium, 1941, S—N 65, L. 2, S. 269.
21. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье и А. С. Смирнов. Иониты и их применение. М., Стандартгиз, 1949, стр. 20.