

*Бумага*

## Разделение платиновых металлов.

Лотар Велер и Метц<sup>1).</sup>

Реферири. О. Е. Звягинцев.

Методы аналитического разделения платиновых металлов требуют изучения и улучшения. Л. Велер и Метц подробно разобрали существующие методы разделения и предложили ряд новых.

### 1. Отделение осмия от теллура и рутения.

Для отделения осмия от теллура в отсутствии рутения предложено два способа. Первый заключался в окислении металлического мелко-раздробленного осмия перманганатом калия с серной кислотой до летучей четырехокиси и в последующей отгонке  $\text{OsO}_4$  при  $120^\circ$  в медленном токе воздуха. Четырехокись принималась в раствор, содержащий 12% едкого кали, 4% спирта и 84% воды и осмий осаждался спиртом в виде гидрата двухокиси по Паль и Амбергеру<sup>2)</sup>. Теллур восстанавливается щавелевой кислотой и осаждался гидразин-гидратом по Гутбиру<sup>3)</sup>. При втором способе окисление осмия до четырехокиси производится не перманганатом, а хромовой смесью: 30 г  $\text{CrO}_3$  и 100 к. с. 2/п серной кислоты.

В присутствии рутения оба описанных способа непригодны, так как вместе с осмием будет улетать и рутений. Поэтому были испробованы способы отгонки осмия при нагревании в токе воздуха, закиси, окиси и двуокиси азота. При одинаковых

<sup>1)</sup> Lothar Wöhler und L. Metz. Zeit. anorg. u. allg. Chem. 149, 297 (1925).

<sup>2)</sup> Ber. 40, 1878 (1907).

<sup>3)</sup> Ber 34, 2724 (1901).

скоростях газа в 0,57 метр. в час улетучилось из навески в 0,15 грамм осмия при 275°:

в окиси азота.....	0%
" окиси " .....	3 "
" кислороде.....	8 "
" двухокиси азота	
(нитрозо-газ).....	100 "

Навеска осмия в этих опытах помещалась в фарфоровой лодочке в трубчатую печь, через которую шел ток газа. Осмий улавливался в спиртовой раствор едкого кали, как описано выше.

Рутений при этих условиях совершенно не улетучивается, теллур улетучивается очень немного.

Двуокись азота получалась из смеси окиси азота и кислорода, которая пропускалась через стеклянную дробь или бой для равномерного смешивания и конденсировалась в четырехокись. Эту последнюю хранили при постоянной температуре 26°. В случае необходимости иметь двуокись азота, четырехокись пропускали через очистительную стеклянку с парафином и нагретый до 150° стеклянный бой, где она диссоциирует до двухокиси.

Было произведено пробное определение осмия отгонкой нитрозо-газом в синтетической смеси из осмия, иридия, рутения и свинца. Ошибка анализа не превышала 1,5% определяемого содержания осмия. Отгонка продолжалась полтора часа при 270°. Сернистые соединения и сера сильно задерживают отгонку; степень измельчения анализируемого продукта влияет на скорость улетучивания. Для ускорения улетучивания осмия в нитрозогазе полезно предварительно восстановить навеску в токе водорода при 400°.

Попутно при опытах с окисью азота обнаружилось, что осмий при нагревании до 520° в этом газе легко превращается в двухокись OsO<sub>2</sub>. Выход двухокиси до 50%. Этот способ получения двухокиси осмия гораздо проще и лучше известного ранее нагревания осмия в парах четырехокиси<sup>1)</sup>.

При окислении мелко раздробленного теллура в нитрозогазе при 275° было замечено, что он постепенно переходит сна-

1) Zeit. anorg. Chem. 19, 333 (1899).

чала в оливково-зеленый, потом в сине-бурый и, наконец, в черно-бурый. Это обозначает, что теллур дает сперва закись, которая переходит медленно, постепенно в окись. Удалось изолировать закись теллура в довольно чистом виде. Этот способ получения ее гораздо легче и чище предложенного Диверсом и Чимозе<sup>1)</sup>.

## 2. Отделение родия от иридия.

Были испробованы известные уже методы разделения родия и иридия и были выбраны наилучшие, которые разработаны детально и усовершенствованы.

А) *Осаждение родия в виде сульфогидрата цезия* <sup>2)</sup> производится следующим образом: родий осаждается щелочью в виде гидрата окиси, которая затем растворяется в серной кислоте и из раствора осаждается сульфо-родит цезия сернокислым цезием. Однако, отделить таким способом весь родий не удается, так как нельзя полностью высадить весь родий в виде гидрата окиси.

Б) *Сплавлением с перекисью натрия* родий переводится в нерастворимую окись, в то время как иридий делается растворим в царск. водке. Оказалось, что растворение иридия происходит при этом далеко не полно: в лучшем случае растворяется 86% его.

✓ В) *Сплавлением с бисульфатом калия* по Клаусу<sup>3)</sup>, которое до сих пор являлось единственным надежным способом разделения родия и иридия, возможно при соблюдении некоторых условий полностью выделить родий. Прежде всего необходимо чрезвычайно мелкое раздробление металлов и, затем, многократное и продолжительное действие бисульфата. Установлено, что бисульфат не действует также и на рутений.

Г) Отделение, основанное на нерастворимости хлоро-родита натрия в *ацетон-эфире*. Существуют две хорошо кристаллизующиеся формы комплексных хлорно-натровых солей иридия, отвечающих четырехвалентному и трехвалентному металлу,  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; для родия имеется одна соль трехвалентного металла  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  темно-крас-

1) Divers и Shimos, Ber. 16, 1004 (1883).

2) Zeit. anorg. Chem. 27, 68 (1901).

3) Beitr. Chem. d. Platinmetalle. Dorpat. 1854.

ного цвета. Было найдено, что безводная соль четырехвалентного иридия легко растворима в смеси ацетона и эфира 1:1, совершенно обезвоженная соль трехвалентного родия наоборот совсем нерастворима.

Чистые комплексы получают хлорированием чистых металлов при 600° с достаточным количеством хлористого натра. Продукты хлорирования растворяют в воде и выпаривают. Четыреххлористый иридиевый легко восстанавливается в треххлористый; поэтому выпаривание ведут в токе хлора, прибавляя царской водки.

Обезвоженные при 400° комплексные соли родия и иридия, обработанные безводным ацетон-эфиром, показали растворимость

при 18° —  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  — 0,5026 г на 100 к. с.

$\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  — 0,000 „ „ „ „

В чистом ацетоне родий немного растворим; при недостаточно тщательном обезвоживании ацетон-эфира родий также переходит в раствор, а растворимость хлоро-придата падает.

Разделение производилось так: смесь металлов смешивалась с избытком хлористого натра, подвергалась хлорированию при 650°, и растворялась в воде, раствор выпаривался в струе хлора, смесь хлоридов высушивалась также в струе хлора при 350°. Затем смесь встряхивалась повторно с равными по объему порциями ацетон-эфира до тех пор, пока раствор переставал окрашиваться. Остаток восстанавливали в водороде и родий отмывали водой от хлористого натра. После испарения ацетон-эфира остаток иридия аналогичным образом восстанавливался и иридиевый освобождался от хлористого натра.

Этот метод, хотя и достигает цели, но не прост и довольно мешковат.

✓ Д) Разделение, основанное на растворимости родий-висмутового сплава в азотной кислоте.

Открывший родий Волластон<sup>1)</sup> нашел, что нерастворимый в кислотах родий может быть растворен в царской водке после сплавления с висмутом или с медью. Росслер<sup>2)</sup> нашел, что из висмутового сплава с 2—5% родия разбавленной холодной

1) Phil. Transact. 94, 425 (1804).

2) Chem. Zt. 24, 11, 734 (1900).

азотной кислотой извлекается только висмут, после чего остается растворимое в кипящей азотной кислоте и царской водке соединение  $\text{RhBi}_4$ , кристаллизующееся в виде игл. При 12% родия весь сплав состоит из этого соединения.

Велер и Метц прежде всего проверили и подтвердили наблюдения Волластона и Росслера: сплав родия с висмутом в пропорции 1:20 оказался растворимым в 50% азотной кислоте, если температура сплавления была 800—900°. При сплавлении при 700° тот же сплав растворялся лишь в 83% кислоте. Затем было установлено, что иридий при отношении 1:31 не сплавлялся с висмутом при 800° в течение 45 минут и после растворения висмута в азотной кислоте остается неизмененным. Из этих опытов вытекает возможность разделения иридия и родия сплавлением с висмутом.

Сплавление производилось в трубчатой печи или электрической тигельной при 800° под слоем древесного угля либо в струе водорода или чистого азота. Висмут брался чистейший Мерка, свободный от мышьяка. Лучшая пропорция была  $\text{Rh:Bi} = 1:25 - 1:50$ . Нужно избегать пропорции ниже 1:25, температуры ниже 800° и окисляющего влияния кислорода воздуха, который дает с висмутом и стенками тигля висмутовый силикат. Продолжительность плавления — 1 час при навеске 0,1 г родия. Королек растворялся в 50% азотной кислоте, вначале с бурым, потом с светло-зеленым окрашиванием раствора. Не растворившийся иридий отфильтровывался. Фильтрат выпаривался с соляной кислотой досуха, соли растворяли в небольшом количестве соляной кислоты и сильно разбавляли водой: большая часть висмута осаждалась в виде основной хлористой соли. Если осадок был розовый от увлеченного родия, его вторично растворяли в соляной кислоте и осаждали вновь; если родия много, необходимо проделать это до трех раз. Соединенные фильтраты, которые содержат еще немного висмута, восстанавливали цинком, осадок освобождали от висмута, улетучивая его хлорированием в присутствии хлористого натра и при помешивании. Полученный хлорородит натрия растворяли, родий восстанавливали магнием из кислого раствора и взвешивали в виде металла. Контрольные опыты показали полное отсутствие в нем иридия.

Пробовали отделять висмут от родия в фильтрате, осаждая висмут в виде фосфата, а также хлорировали смесь висмута

и родия без выделения избытка первого, но при этом получалась заметная потеря родия.

Е) Заменить сплавление с висмутом *сплавлением со свинцом*, в котором иридий не растворяется, не удалось. Утверждение Волластона, что сплав родия со свинцом 1:3 растворим в царской водке, не верно. Как показал еще Дебрэ<sup>1)</sup>, рядом с растворимым в царской водке сплавом получается нерастворимое соединение  $Rh_2Pb$ . Велером и Метцом были проделаны опыты, которые подтверждают данные Дебрэ: при кипячении сплава родия со свинцом в течение двух часов в царской водке часть родия осталась нерастворенной в виде  $Rh_2Pb$ , в то время как иридий заметно начал растворяться. Были приготовлены сплавы родия со свинцом в отношении 1:3; 1:10 и 1:40 из 2,0; 0,2 и 0,1 г родия часовым сплавлением при 700°. Переход родия в раствор был 60 $\frac{1}{2}$ , 31 $\frac{1}{2}$  и 66 $\frac{1}{2}$ %.

Рутений ведет себя по отношению к висмуту так же, как иридий. Попутно с описанными опытами разделения металлов было получено новое химическое соединение — сплав  $RhBi_2$ . Если взять незначительный избыток висмута 20:1 или лучше 10:1 при 800° (1 час), то получается королек, пронизанный листоватыми или игловатыми кристаллами этого соединения. Оно трудно растворимо в горячей азотной кислоте и его можно выделить, удалив этой кислотой избыток висмута, в виде кристаллов похожих на сурьмяной блеск. В царской водке  $RhBi_2$  растворяется с красной окраской раствора.

### 3. Отделение рутения от иридия и родия.

#### ✓ А) *Перевод рутения в раствор сплавлением с едким натром.*

Обычно рутений отделяется от иридия сплавлением их со смесью едкого кали с окислителями (селитрой, перекисью натра), при чем рутений переходит в растворимый рутенат, однако при этом переходит в растворимое состояние также и небольшое количество иридия.

Велер и Метц предлагают отделение рутения от иридия производить сплавлением их с *едким натром*, так как при этом весь рутений переходит в рутенат, а иридий совершенно не растворяется. Сплавление производилось в никелевых или се-

1) Compt. Rend. 90, 1195 (1880).

ребряных тиглях, в которые помещали мелко раздробленные металлы, смешанные с большим избытком (на 0,15 г Ir + Ru — 7,5 г NaOH) едкого натра, в течение полутора часа. Плав выщелачивался водой, раствор фильтровался через тигель Гуча (бумажные фильтры восстанавливают рутеновый раствор до черно-зеленого гидрата окиси) и рутений осаждали спиртом при нагревании в виде водной четырехокиси. Осадок сушили при 50%, обрабатывали водородом при комнатной температуре и потом прокаливали в струе этого газа, очищали кипячением с разбавленной азотной кислотой, еще раз восстанавливали водородом и взвешивали.

При сплавлении с едким натром большую роль играет температура сплавления: при 275° — переходило в рутенат только 2½% рутения, при 500° — 76,4%. Некоторая часть рутения всегда остается нерастворимой и не переходит в водный раствор, но ее можно извлечь концентрированной азотной кислотой.

Этим же способом рутений можно отделять и от родия, так как последний при сплавлении с NaOH дает нерастворимый Rh(OH)<sub>3</sub>.

Б) *Перевод рутения в летучую четырехокись нагреванием с гипохлоритом.*

При растворении рутения в гипохлорите получается четырехокись рутения, которая при стоянии самопроизвольно распадается с образованием комплексной соли, вероятно Na<sub>3</sub>RuCl<sub>6</sub>.

Если имеется мелко раздробленный металл, то можно привести отгонку рутения в виде четырехокиси из щелочи с хлором. Предварительное сплавление со щелочью можно отбросить.

Если же рутений находится в крупнозернистом порошке или в виде сплава, где свойства его сильно меняются, то необходимо сначала перевести его в раствор повторным сплавлением с едким кали и селитрой, а затем подвергнуть отгонке с хлором.

Велер и Метц предложили удобный прибор для отгонки рутения (и осмия). Сосуд, из которого производится отгонка, в форме колбы Эрленмейера со шлифами, помещается в парофильовую баню, которая нагревается горелкой сперва умеренно (70°), а потом до 110°. К колбе присоединен холодильник и три приемника, первый с концентрированной соляной кислотой, второй с водным спиртом и третий (контрольный) с водой. Хлор пропускался из бомбы через склянку Дрекселя (2—3 пузырька в сек.). Сначала хлорировали с 50 к. с. щелочи на холodu ½ часа, потом при 75—80°, когда отгонялась большая часть рутения, и,

под конец, еще час при кипячении ( $110^{\circ}$ ), чтобы удалить остатки рутения. При этом в перегонную колбу прибавляли несколько раз раствора едкого натра.

Определение рутения производилось в соединенных из приемников жидкостях. Прибавлялась серная кислота и производилось выпаривание с хлористым аммонием. Сухой осадок восстанавливался до металла при возможно низкой температуре и с большой осторожностью (возможен взрыв).



#### 4. Ход отделения при анализе платиновых металлов.

На основании описанных опытов был установлен следующий порядок отделения платиновых металлов при анализе сложных смесей.

*Оsmий* отгонялся нитрозо-газом, из восстановленного остатка палладий и платина извлекались разбавленной царской водкой. В растворе *платина* отделялась от *палладия* концентрированным раствором напашыря.

*Родий* получался сплавлением нерастворившегося в царской водке остатка с висмутом. После этого оставшаяся смесь подвергалась сплавлению с едким натром или перегонке из щелочного раствора с хлором для отгонки *рутения*.

*Иридий* оставался нерастворенным.

Можно сначала отогнать рутений, а потом уже восстановленный остаток сплавить с висмутом для отделения *родия* от *иридия*.

Если нужно было определить неблагородные металлы, имевшиеся в смеси, то бралась отдельная навеска, обрабатывалась царской водкой, из раствора осаждались все платиновые металлы кипячением с муравьиной кислотой и отфильтровывались. Фильтрат анализировался обычными методами на железо, алюминий, сурьму, теллур и проч.

Предлагаемый ход анализа был испробован на сложных смесях, содержащих как платиновые, так и другие металлы, кремнекислоту, серу, теллур, и оказался вполне удовлетворительным.