

Б. Г. КАРПОВ и А. Н. ФЕДОРОВА

К ВОПРОСУ ОБ АНАЛИТИЧЕСКОМ РАЗДЕЛЕНИИ ИРИДИЯ
И РОДИЯ

Разделение этих двух элементов до сих пор является самым большим местом в аналитической химии платиновой группы. Трудности здесь возникающие являются результатом вообще большой близости в химических свойствах этих элементов и очень резко выраженной способности их к совместному осаждению при целом ряде реакций. Так например, реакция с иодистым калием (проф. В. Лебединский) резко отличающая растворы хлористого родия и хлористого иридия в отдельности, причем первый может быть выделен количественно в виде иодида, второй же совершенно не дает осадка, при совместном же их нахождении в растворе выделяется смесь иодидов. То же относится ко всем почти до сих пор известным реакциям разделения этих двух элементов. Методы разделения основанные на различном отношении к кислотам некоторых сплавов этих металлов, например с висмутом (Карпов), свинцом (Девилль), удовлетворительные в качестве технических методов, оказываются недостаточными, когда дело идет об определении ничтожных количеств одного из этих элементов в присутствии большого количества другого, как это имеет место при исследовании технических, а тем более чистых металлов, являющихся конечным звеном металлургической обработки этих металлов. Все нижеописываемые опыты имели в виду такие смеси, когда в растворе были весьма незначительные количества того и другого, или же такие, когда иридий был в подавляюще большом количестве против родия. Опыты при обратном соотношении элементов имеют быть поставлены в ближайшем будущем.

С целью разделения иридия и родия мы изучили ближе действие трех неорганических восстановителей: хлористого ванадия (VCl_2), хлористого хрома ($CrCl_2$) и трехвалентного сернокислого титана [$Ti_2(SO_4)_3$]. Последний получается действием цинка на раствор сернокислого титана или же восстановлением последнего электрическим током, и применяется обычно в лабораториях для восстановления солей железа при титровании его. Этот реактив предложен был для отделения родия от иридия и платины японскими химиками Wada и Nakazono (Paper. Inst. Phys. Chem. Research., 1, 1925, 139—54).

Одиннадцать опытов, произведенных с этим реактивом, убедили нас в том, что он действительно восстанавливает родий до металла, а иридий только до трехвалентной формы его, но лишь тогда, когда реагирует с растворами хлоридов в отдельности; при наличии смесей отношение изменяется: осадок родия включает такие количества соосажденного иридия, что совершенно не годится для количественного определения родия. Сильное разбавление раствора, вообще способствующее уменьшению адсорбции иридия, здесь не применимо, так как чрезвычайно затрудняет и делает неполным выделение родия.

Вышеизложенное заставило нас отказаться от применения этого реактива и искать других восстановителей. Мы остановились на изучении растворов двухлористого хрома (CrCl_2) и двухлористого ванадия (VCl_2). Первый получался восстановлением раствора хлорного хрома (CrCl_3) цинком, второй — также восстановлением цинком раствора ванадата аммония $(\text{NH}_4)\text{VO}_4$ в соляной кислоте. Шесть опытов с раствором хлористого хрома показали, что восстановление родия идет быстро и полно, и допускает значительное подкисление растворов, способствующее уменьшению соосаждения иридия. Существенным неудобством этого реактива оказалась его способность очень быстро поглощать кислород воздуха; для успешного манипулирования с ним пришлось бы все операции вести в атмосфере углекислого газа, что весьма осложнило бы аппаратуру.

Раствор хлористого ванадия (VCl_2), фиолетового цвета столь же успешно восстанавливающий соль родия до металла, а соль иридия до трехвалентной формы, и при том более стойкий относительно кислорода воздуха оказался более подходящим в данном случае реагентом.

Весьма ценной оказалась его способность выделять металлический родий из сильно кислого раствора. Так, при весьма небольшом содержании в растворе хлористых солей иридия и родия и достаточном подкислении растворов, уже ординарное осаждение родия дает удовлетворительные результаты.

Таблица 1

В з я т о		Количество куб. см		Получено
Ir	Rh	Объем раств. в куб. см	Крепость сол. кисл.	Rh
0.0087	0.0080	320	20	0.0082
0.0029	0.0080	—	20	0.0082
0.0174	0.0080	—	20	0.0082
0.0087	0.0080	—	40	0.0080
0.0674	0.0080	—	40	0.0029
0.0183	0.0152	220	100	0.0152
0.0399	0.0152	—	100	0.0150

В двух последних опытах осаждение родия продолжалось 24 часа.

Всего было произведено с растворами хлористого ванадия 29 опытов при самых разнообразных условиях концентрации и кислотности. Все осаждения велись при комнатной температуре. Совокупность этих опытов показала нам, что удовлетворительные результаты могут быть получены при ординарном осаждении только при относительно малом содержании иридия в растворе; когда же количество его достигает нескольких десятых долей грамма при общем объеме жидкости около 350 куб. см, то осаждение его с родием становится настолько значительным, что мы пришли к заключению о необходимости повторных осаждений для получения удовлетворительных результатов. Повторное осаждение требует быстрого и удобного способа перевода в раствор осадков родия с примешанным к нему иридием. Несмотря на то, что осадки эти получаются на холоду, царская водка растворяет лишь небольшую часть родия; прибегать же к другим известным способам перевода родия в раствор мы не решились, ввиду их сложности и неизбежности значительных потерь, особенно при малых количествах родия.

В прошлом (1931) году, во время нашей работы над изысканием метода отделения иридия и родия от платины, А. Н. Федоровой сделано было наблюдение, что при осаждении родия, из его растворов совместно с ртутью, родий выделяется, повидимому, в виде амальгамы, весьма легко растворимой в азотной кислоте и слабой царской водке. Такие же свойства приобретает и адсорбированный иридий. Эти амальгамы получаются тогда, когда совместное осаждение производится на холоду и идет примерно одинаковым темпом как для родия, так и для ртути. Бурное действие цинка разрушает такие образования, переводя всю ртуть в амальгаму цинка. Действие же хлористого ванадия как-раз вполне благоприятно для образования таких легко растворимых в кислотах сортучек родия, допускающих быстрое растворение осадков и следовательно, повторение осаждений.

Основываясь на материале тридцати шести опытов, мы приняли следующую схему разделения.

1) Растворы смесей хлористых солей иридия и родия разбавлялись до объема 600—800 куб. см; прибавлялось около 40 куб. см крепкой соляной кислоты, 3—5 куб. см насыщенного раствора сурьмы (HgCl_2) и при помешивании на холоду постепенно прибавлялся раствор хлористого ванадия (VCl_2) в избытке.

2) Через 2 часа осадок отфильтровывался через фарфоровый тигель с пористым дном (A_2); фильтровальная бумага, даже плотная, очень трудно удерживает такие осадки. Промывание производилось горячей водой, подкисленной соляной кислотой, затем осадок растворялся, на фильтре же, в царской водке.

3) Раствор выпаривался досуха, причем сурьма улетучивалась, сухой остаток растворялся в 30—40 куб. см крепкой соляной кислоты

при слабом нагревании, раствор разбавлялся до 400—500 куб. см, прибавлялось 3—5 куб. см насыщенного раствора сулемы и снова производилось осаждение хлористым ванадием.

4) Осадок, полученный при вторичном восстановлении (частое помешивание) оседает на дно стакана быстрее, чем при первом осаждении. Через 2 часа осадок отфильтровывался через плотный бумажный фильтр (синяя бандероль) и промывался горячей водой, подкисленной соляной кислотой.

5) В случае третьего осаждения, осадок растворялся в царской водке, бумажная масса после разбавления водой, отфильтровывалась и фильтрат выпаривался досуха. Сухой остаток растворялся так же, как при первых двух осаждениях и родий осаждался избытком хлористого ванадия на этот раз без прибавления сулемы, так как нового растворения родия уже не предвиделось. Осадок родия в отсутствие ртути получается более плотным и хорошо фильтрующимся через бумажный фильтр.

6) Прокаленный осадок родия перед взвешиванием обрабатывался смесью кислот плавиковой и соляной для удаления небольших примесей кремнекислоты, железа и цинка, обычно захватываемых осаждающимся родием, затем восстанавливался водородом и взвешивался, после чего в том же тигле плавился с пиросульфатом калия для опробования на присутствие иридия.

При выработке этого метода мы считали излишним определять также иридий, довольствуясь проверкой чистоты выделенного родия.

Таблица 2

Двукратное осаждение

Взято		Получено		Взято		Получено	
Ir	Rh	Rh	Ir выд. KHSO ₄	Ir	Rh	Rh	Ir выд. KHSO ₄
0.43	0.0010	0.0014	—	2.01	0.0030	0.0090	0.0010
0.43	0.0020	0.0023	—	2.02	0.0010	0.0012	0.0002
0.43	0.0040	0.0047	—	2.02	0.0030	0.0023	0.0001
0.50	0.0010	0.0009	0.0000	2.02	0.0060	0.0061	0.0005
0.50	0.0020	0.0032	0.0000	2.00	0.0020	0.0021	0.0002
0.50	0.0040	0.0050	0.0011	2.00	0.0040	0.0043	0.0002
0.76	0.0020	0.0020	0.0002	2.00	0.0080	0.0081	0.0004
1.00	0.0030	0.0033	—	4.04	0.0020	0.0023	0.0008
1.00	0.0060	0.0061	0.0005	4.04	0.0020	0.0022	0.0003
1.00	0.0090	0.0089	0.0007	4.0	0.0040	0.0055	—
2.02	0.0020	0.0021	0.0005	4.0	0.0080	0.0109	—
2.02	0.0040	0.0043	0.0005	—	—	—	—

Таблица 3

Трехкратное осаждение

Взято		Получено		Взято		Получено	
Ir	Rh	Rh	Ir выд. KHSO ₄	Ir	Rh	Rh	Ir выд. KHSO ₄
0.53	0.0010	0.0008	—	1.00	0.0040	0.0041	0.0004
0.53	0.0106	0.0111	—	1.00	0.0080	0.0078	0.0004
1.00	0.0020	0.0019	—	4.00	0.0020	0.0019	0.0000
1.00	0.0040	0.0046	—	4.00	0.0040	0.0038	0.0000
1.00	0.0020	0.0024	0.0002	4.00	0.0080	0.0082	0.0002

Тридцать пять опытов с дву- и трехкратным осаждением родия в присутствии иридия, включают смеси с содержанием родия от 0.0010 г до 0.0106 г, при содержании иридия от 0.4 г до 4.0 г. В подавляющем большинстве, даже при двукратном осаждении получились результаты удовлетворительные, как видно из приведенных таблиц; но при высоком содержании иридия лишь трехкратное осаждение дает уверенность в полном отделении иридия, которого в последнем осадке или вовсе не удается открыть, или же он еще присутствует в количествах, близких к пределу точности взвешивания обычных аналитических весов. Осаждение иридия из фильтратов от родия весьма удобно может быть осуществлено с помощью сероводорода под давлением, при предварительной нейтрализации большей части кислоты.

(Поступило в Редакцию 1 октября 1932 г.).