

Этот метод является быстрым и удобным и может быть применен для приготовления палладия какой угодно степени чистоты. В некоторых случаях, может быть, следует соединять с ним одно или более осаждающие металла в виде хлоропалладата аммония.

Если палладий находится не в растворе, то его растворяют в царской водке, применяя для этой цели те же пропорции кислот, как описано при очистке платины. Палладий растворяется гораздо быстрее, чем платина. Реакция должна производиться в закрытой фарфоровой чашке, которая, если необходимо, может быть нагрета. Иногда случается, что губка палладия содержит немного окиси палладия. Это соединение растворяется в царской водке с большим трудом и может поэтому быть найдено в нерастворимом остатке. Раствор выпаривается на водяной бане чтобы удалить большую часть кислоты, после чего сиропообразный остаток растворяется в воде и небольшом количестве соляной кислоты. Раствор двухвалентного хлористого палладия, полученный таким образом, разбавляется до содержания от 40 г до 50 г палладия на литр. Если присутствует много серебра, то большая его часть оседет в виде хлористого серебра, а остаток останется в растворе. Так как процесс очистки идет попеременно в крепких хлористых и аммиачных растворах, то может потребоваться несколько повторных осаждений, чтобы удалить все серебро.

После отфильтрования хлористого серебра и других нерастворимых веществ к раствору прибавляется аммиак, пока не прекратится осаждение соединения телесного цвета $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2\text{PdCl}_2$. Раствор затем нагревают на водяной бане 15—20 минут для растворения осадка. Может оказаться необходимым прибавить еще немного аммиака; однако, следует избегать излишка этого реактива из-за разогревания, которое происходит, когда раствор затем подкисляется соляной кислотой.

Железо и некоторые другие примеси осаждаются в виде гидроокисей или основных солей. Цвет аммиачного раствора дает указание на количество меди, которое может в нем находиться. Если раствор бледножелтый или соломенного цвета, меди очень мало или ее совсем нет. Если он синий или синезеленый, количество меди может быть значительно и число повторных осаждений, необходимых для удаления всей меди, соответственно увеличивается. Если присутствует много меди, то может быть лучше осадить палладий сначала в виде хлоропалладата аммония. Повидимому, этим способом медь быстрее удаляется, нежели повторным осаждением дихлордиамина палладия, но платиновые металлы гораздо скорее удаляются последним методом.

Если случайно прибавлен большой избыток аммиака, некоторое количество его может быть удалено нагреванием на водяной бане в течение некоторого времени. Раствор затем охлаждается и подкисляется соляной кислотой, которая превращает растворимый дихлортетрамин палладия $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ в относительно нерастворимый дихлордидамин палладия — $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$. Соляная кислота прибавляется до тех пор, пока не пре-

кратится образование желтой соли. Следует избегать большого избытка кислоты и длительного нагревания, так как иначе аммиачное соединение может быть частично разложено, что влечет за собою неудовлетворительный выход осадка.

Желтая соль быстро оседает и ее отделяют от маточного раствора путем отсасывания на подходящем фильтре с отсасыванием, например, на воронке Бюхнера и затем промывают холодной водой. Для дальнейшей очистки соль взбалтывается в воде и растворяется прибавлением аммиака и нагреванием. Процесс повторного осаждения повторяют столько раз, сколько это оказывается необходимым. И, наконец, для избежания загрязнения примесями, которые могут находиться в водном аммиаке, соль взбалтывают в воде и пропускают струю газообразного аммиака, полученного из раствора гидрата окиси аммиака.

Если нужно приготовить палладий самой высшей чистоты, то быть может следует чередовать несколько раз осаждение дихлордиаммина палладия с одним или более осаждениями хлоропалладата аммония. Если это нужно сделать, то желтая соль сушится и прокаливается до губки в атмосфере водорода. Губка растворяется в царской водке и избыток кислоты устраняется выпариванием как указано выше.

Остаток растворяется и полученный раствор фильтруется, чтобы удалить кремнекислоту и другие нерастворимые вещества, которые могли быть введены предыдущими операциями с участием щелочных растворов. Объем раствора делается таким, чтобы он содержал 100 или более грамм палладия в литре. Затем прибавляется равный объем насыщенного раствора хлористого аммония и одна треть объема крепкой азотной кислоты (уд. в. 1.42) и весь раствор нагревается в покрытой чашке на водяной бане, пока палладий не осядет в виде кристаллической красной соли — хлоропалладата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_6$. Осаждение может быть проведено почти нацело, так что маточный раствор получается почти бесцветным. Соль отфильтровывается на воронке Бюхнера и промывается 20% раствором хлористого аммония. Если нужно сделать повторное осаждение, то соль прокаливается до губки и последняя растворяется в царской водке. Как было выше сказано, этот метод очистки позволяет удалить примеси неблагородных металлов, особенно тех, которые остаются растворенными в аммиачном растворе, но не дает возможности быстро отделять платиновые металлы.

Как и в случае с платиной, успех очистки можно оценить исследуя металлы, остающиеся в маточных растворах от каждого осаждения. Для того, чтобы это сделать, маточные растворы выпаривают досуха на водяной бане и остаток нагревают с азотной кислотой, чтобы разрушить хлористый аммоний. После этой обработки, раствор снова выпаривается досуха и остаток переносится полностью в тигель и прокаливается в токе водорода. Это необходимо для того, чтобы разложить аммиачные соединения платины и некоторых других металлов, которые не дают обычных качественных реакций, характерных для этих металлов. После прокаливания,

остаток нагревается с царской водкой и исследуется на такие металлы, присутствие которых предполагается. Платина и медь повидимому являются наиболее трудно удалимыми металлами.

И та и другая соли, полученные в процессе очистки, могут быть сразу прокалены до губки палладия. Желательно это делать в атмосфере водорода. Применение водорода препятствует окислению палладия, которое в противном случае произошло бы. С другой стороны, не следует охлаждать металл в водороде, потому что губка палладия поглощает большое количество этого газа. Струю водорода поэтому прерывают после того, как прокалка закончена, но до охлаждения металла. Во время охлаждения губка частично окисляется, но это может быть исправлено увлажнением муравьиной кислотой и просушиванием при $100-150^{\circ}$ С или смачиванием губки спиртом, зажигая последний и давая ему сгореть самопроизвольно. Может оказаться необходимым повторение этих операций. Вполне восстановленная губка палладия имеет однообразный светло-серый цвет.

РОДИЙ

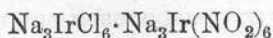
Главным источником родия являются остатки от аффинажа шпиховой платины. Сырой материал может содержать некоторые или все платиновые металлы и главным образом иридий, а также и неблагородные металлы, как то: железо, свинец, цинк, олово и т. д.

Для очистки родия применяются два соединения — относительно нерастворимый хлоропентамин-родий-хлорид, известный также под названием пурпурео-хлорид родия $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и калиевый гексанитрит родия $\text{K}_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$, тоже относительно нерастворимый. Вполне возможно, что несколько повторных осаждений первого из названных соединений достаточно для отделения других платиновых металлов. Однако, было найдено, что эта соль не настолько подходит для целей очистки, как аммиачное соединение, применяющееся при очистке палладия. Она не так легко растворяется в аммиаке и процентный выход продукта меньше, так что только небольшая часть исходного материала получается в виде очищенного металла, если осаждение повторяется несколько раз. Кроме того, свинец при этом является упорной примесью. Гораздо удобнее работать с нитритородиатом калия; однако, этот осадок загрязняется примесями, которые выпадают при гидролизе в нейтральном или слегка щелочном растворе. Этот недостаток был устранен получением сначала гораздо более растворимого, натриевого нитрита родия, отфильтровыванием примесей, осажденных гидролизом и прибавлением хлористого аммония для того, чтобы образовать сравнительно нерастворимый аммониевый нитрит родия. Последнее соединение легко разлагается соляной кислотой, образуя раствор хлористого родия. Как будет ниже указано, было найдено, что необходимо соединять с этим методом обработку

сернистым натрием, главным образом для того, чтобы удалить свинец. Свинец и иридий представляют собою примеси, очень трудно отделяемые нацело. Описываемый метод применялся для получения родиевой губки, в которой нельзя было обнаружить спектроскопически никаких примесей заключавшихся в исходном материале, содержащем только 75—80% родия. Главными примесями были иридий, платина, палладий и свинец и гораздо меньшие количества цинка и рутения. Хотя продажный родий имеет обычно большее содержание родия, однако примеси в нем встречаются те же самые, поэтому и метод очистки для него остается тот же. Как и в случае очистки других платиновых металлов желательная степень чистоты определяется количеством повторенных операций.

Сырой родий лучше всего переводится в растворимое соединение смешиванием металла примерно с двумя с половиной весовыми частями хлористого натрия и нагреванием приблизительно до 600° С в токе хлора. Металл и соль должны быть смешаны тщательно, что может быть сделано, измельчая оба вместе в шаровой мельнице. Смесь кладется в лодочки в электрическую трубчатую печь, или в какую-либо другую подходящего типа печь, и нагревается в течение двух или четырех часов в струе хлора, причем температура под конец поднимается до температуры начала плавления смеси. Незначительные количества некоторых других соединений платиновых металлов могут перегнаться, но они задержатся в холодной части печи или в приемном сосуде, содержащем воду. Сплавленная масса охлаждается в атмосфере хлора и затем растворяется в воде. Обычно остается немного нерастворимого остатка, количество которого зависит от многих факторов, как например, от природы и количества присутствующих примесей, температуры и тщательности, с которой металл был смешан с хлористым натрием. Обработка нерастворимого остатка повторяется до тех пор, пока весь или почти весь родий не окажется в растворе.

Раствор разбавляется таким образом, чтобы содержалось около 40 г родия на литр. Он отфильтровывается от нерастворимого остатка и нагревается на водяной бане. Затем прибавляется азотистонатриевая соль до тех пор, пока цвет раствора не перейдет из темнокрасного в желтый, после чего раствор кипятится примерно в течение часа. Азотистокислого натрия следует прибавлять от 500 г до 550 г на каждые 100 г родия. При этом происходит превращение родия и других платиновых металлов в двойные нитриты, которые все растворимы, за вероятным исключением смешанного двойного хлорида и нитрита иридия, описанного Лангом,¹ имеющего формулу



и являющегося чрезвычайно мало растворимым в воде. Большая часть присутствующих неблагородных металлов осаждаются в виде гидроокси-

¹ Fremy. Enc. Chimique, 30, 3, 212.

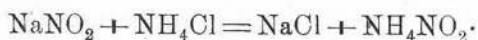
сей или основных солей, но некоторые из них при этом превращаются в растворимые двойные нитриты. Если раствор был слишком концентрирован, то некоторая часть родиевой соли может выделиться при охлаждении. В этом случае прибавляется больше воды, чтобы снова растворить соль. Осадок отфильтровывается от раствора и снова перерабатывается из-за небольшого количества драгоценных металлов, которые он может содержать.

К холодному раствору нитритов прибавляется затем небольшое количество сернистого натрия и раствор оставляется стоять на ночь. Этот реактив осаждает свинец, а также те небольшие количества палладия, платины и иридия, которые находились в растворе, и очень мало родия. Обыкновенно достаточно 5—10 г сернистого натрия, чтобы обработать раствор, содержащий несколько сот граммов родия. После стояния в течение ночи обычно еще может быть обнаружен в растворе запах сернистого водорода. Это может быть принято как указание на полноту реакции. Сернистые соединения отфильтровываются и обрабатываются отдельно для выделения драгоценных металлов.

Фильтрат нагревается до кипения, причем остающееся некоторое количество сернистого натрия, реагируя, осаждает сернистый родий, который отфильтровывается. Раствор затем обрабатывается добавочно 30—50 г азотистокислого натрия, считая на каждые 100 г родия, чтобы таким образом быть уверенным что весь родий будет в виде двойного нитрита. Раствор охлаждается и обрабатывается достаточным количеством насыщенного раствора хлористого аммония, чтобы образовать мало растворимый аммонийный нитрит родия $(\text{NH}_4)_3\text{Rh}(\text{NO}_2)_6$. Это соединение представляет собою мелкокристаллическую соль белого цвета, если она чистая, или желтоватую, если она загрязнена другими металлами платиновой группы. Другие металлы не образуют подобных солей, которые относительно нерастворимы, но возможно, что соответствующая соль иридия изоморфна с солью родия. Быть может некоторые затруднения происходят при этом также от возможного образования смешанного двойного хлорида и нитрита иридия, ссылка на который была сделана выше. Опыт указывает, что после свинца, отделяющегося обработкой сернистым натрием, иридий является самой трудно удаляемой примесью. Если исходный родиевый материал содержит много иридия, то хорошо провести предварительное отделение этого элемента путем осаждения в виде хлороиридата аммония, как это описано в отделе общих разделений.

При обработке раствора натриевого нитрита родия хлористым аммонием следует соблюдать некоторые предосторожности. Раствор нитрита обыкновенно слегка щелочной и поэтому может образоваться аммиак, когда к нему будет прибавлен хлористый аммоний. По этой причине употребляется слегка кислый раствор хлористого аммония: вполне удовлетворительным является насыщенный раствор хлористого аммония,

содержащий 10 куб. см соляной кислоты (уд. в. 1.18) на литр. Тепло реакции, которое получается от прибавления раствора хлористого аммония причиняет некоторую потерю нитрита из-за самопроизвольного разложения нитрита аммония, образующегося согласно следующей реакции:



Эта чрезмерная потеря нитрита вызывает неполное осаждение родия. По этой причине раствор охлаждается в проточной воде, предпочтительно ниже 18° во время и после прибавления хлористого аммония. Осадку аммонийного нитрита родия дают осесть из раствора в течение примерно часа, после чего он отфильтровывается на воронке Бюхнера и промывается холодной водой. Если соль остается в растворе на более долгий срок, то возможно, что она загрязнится вследствие медленного осаждения некоторых примесей, особенно иридия. Фильтрат нагревается до кипения. После того, как прекратится разложение остающегося в растворе азотистокислого аммония, содержащиеся в растворе металлы осаждаются сероводородом.

Осадок аммонийного нитрита родия готовится для следующей стадии очистки, нагревая его с соляной кислотой на водяной бане. Кислоту следует разбавить примерно четырьмя объемами воды, чтобы избежать слишком бурной реакции. Раствор хлористого родия, получающегося в результате этой обработки, выпаривается до сиропообразного состояния, чтобы удалить таким образом избыток кислоты, затем разбавляется и обрабатывается азотистокислым натрием, как указано выше. Вся процедура может быть повторена столько раз, сколько необходимо для получения родия желаемой степени чистоты. Было найдено, что пять или шесть обработок достаточно для получения металла, в котором спектроскопически могут быть обнаружены только самые незначительные следы примесей.

Свободный от примесей тяжелых металлов азотистокислый натрий не всегда доступен. Поэтому желательно удалить тяжелые металлы из реактива, применяющегося для конечных стадий очистки, следующим образом: к концентрированному раствору 5 кг азотистокислого натрия прибавляется от 5 г до 10 г сернистого натрия. Когда раствор постоит ночь, то выпадают сульфиды тяжелых металлов. Избыток сернистого натрия удаляется прибавлением незначительного излишка раствора хлорного железа. Происходит осаждение всех сульфидов. Так как азотистокислый раствор слегка щелочной, то осаждаются также и избыток железа. Раствор нагревается для того, чтобы скоагулировать осадок, который затем отфильтровывается.

Как и в случае других металлов, за ходом очистки наблюдают исследуя металлы, получающиеся из маточных растворов после осаждения аммонийного нитрита родия, а также исследуя осадок, образующийся от

сернистого натрия. Было найдено, что две или три обработки сернистым натрием достаточны для удаления свинца. Когда больше нельзя уже открыть свинца, то эта стадия уже исключается из цикла операций.

Окончательный осадок аммонийного нитрата родия высушивается и сохраняется в качестве источника получения чистого родия, но он не годен для прямой проковки до металла. Лучше превратить его в хлорородиат аммония. Это делается путем растворения соли в соляной кислоте и прибавления хлористого аммония на 50% более того, чем это требуется для образования $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$. Эта соль очень растворима в воде, но может быть осаждена прибавлением к раствору полуторых объемов 95% спирта. Соль отфильтровывается, промывается спиртом и сушится. Остающийся родий может быть осажден из раствора сероводородом.

Хлорородиат аммония может быть прокален прямо до металла как и другие подобные соли. Если это производится не в водороде, то металл частично окисляется, однако он легко может быть восстановлен путем прокаливании и охлаждения в токе водорода.

ИРИДИЙ

Из всех платиновых металлов иридий наиболее трудно поддается воздействию реагентов. Лучший метод переведения в раствор сырого иридия или его природных сплавов с осмием, состоит в сплавлении со щелочной окисляющей смесью, например, с едким кали и селитрою, или с едким натром и перекисью натрия, или, наконец, с перекисью бария и азотно-кислым барием или без него. Обработка только что упомянутыми реактивами по существу не является плавлением, так как масса скорее спекается, нежели плавится, вследствие чего имеется большая свобода в выборе тиглей. Металлические тигли лишь слегка разъедаются и нагревание поэтому может быть проведено в глиняных тиглях. Если желательно, соли бария могут быть легко удалены из полученного раствора иридия путем осаждения в виде сульфата бария. Обыкновенно следует избегать калиевых солей из-за осаждения хлороиридата калия, когда иридий в конце переводится в хлорид. Сплавление с тремя частями по весу едкого натра и одной частью перекиси натрия в серебряном, в никелевом или в толстостенном железном тигле, повидимому является наилучшим и наиболее удовлетворительным методом.

Если необходимо, металл сначала переводится в мелкораздробленный цинковый сплав, как это описано в отделе общих разделений. Высушенный материал прибавляется к смеси едкого натра и перекиси натрия, которая сначала сплавляется для удаления влажности. Плавление производится при 650—750° в течение 2—3 часов и, если возможно, при перемешивании. Расплавленная масса выливается на железную плиту, от которой она начисто отделяется после охлаждения. При выщелачивании сплава холодной водой, растворяется немного иридия в виде натриевой

соли, но большая часть его остается в виде нерастворимой окиси, или быть может в виде натриевой соли. Почти весь осмий и большая часть присутствующего рутения будет в щелочном растворе. Но много рутения остается с иридием и другими платиновыми металлами, а также с неблагородными металлами, как железо, никкель и др. Большая часть рутения, остающегося с иридием, может быть удалена обработкой остатка раствором хлорноватистокислого натрия. Последний готовится насыщением холодного 20% раствора едкого натра хлором. Этот раствор смешивается еще с небольшим количеством раствора гидроокиси натрия, примерно с одной пятой его объема, для того, чтобы предотвратить окисление рутения в летучую четырехокись рутения. Свежие порции хлорноватистокислого натрия прибавляются до тех пор, пока промывные воды не станут почти бесцветными. При этой обработке осадка выделяется свободный кислород.

Остаток нагревается с соляной кислотой на водяной бане в течение нескольких часов, и получающийся раствор хлористого иридия декантируется. Затем прибавляется свежая порция соляной кислоты для того, чтобы быть уверенным в извлечении всех растворимых соединений иридия. Неразложившийся остаток от этой обработки подвергается дальнейшему щелочному плавлению или если преобладает родий, смешивается с хлористым натрием и нагревается в струе хлора, как описано в главе о родии.

Повторное осаждение хлороиридата аммония является наиболее подходящим методом для освобождения иридия от большей части примесей, которые он может содержать. Существенные исключения представляют платина и рутений. Главным недостатком этой схемы является затруднение, заключающееся в повторном растворении соли иридия. Это может быть сделано взбалтыванием ее в горячей воде и насыщением сернистым газом. Иридиевая соль довольно легко растворяется благодаря ее восстановлению в растворимые соединения трехвалентного иридия. Этот метод растворения имеет дальнейшим преимуществом осаждение большого количества родия, если он присутствует в заметных количествах, в виде мало растворимого двойного сульфата. Полученный раствор отфильтровывается от осадка и выпаривается с избытком соляной кислоты для того, чтобы разложить сернистокислые соединения. Остаток извлекается водой и обрабатывается хлором или царской водкой, причем осаждается хлороиридат аммония. К раствору прибавляется немного хлористого аммония, чтобы заменить то количество соли, которое было разрушено и чтобы уменьшить растворимость двойной соли. Хлороиридат аммония может быть разложен также продолжительным нагреванием с царской водкой или хлором. Эта обработка может быть более утомительна, нежели применение сернистого газа, но зато она приводит к полному разрушению радикала аммония и способствует также удалению небольших количеств осмия в виде летучей четырехокиси.

По понятным причинам платина не может быть удалена повторным осаждением хлоропридата аммония. Рутений тоже упорно остается с иридием; несмотря на большую растворимость его аммонийной соли. Большая часть находящегося с иридием рутения может быть удалена вливанием раствора хлоридов в избыток едкого натра, насыщая хлором полученную смесь и отгоняя четырехокись рутения.

Детали этой обработки описаны ниже в отделе рутения. Повторяя дистилляцию несколько раз, можно получить иридий почти совсем свободный от рутения; однако полное удаление последнего элемента этим методом очень трудно, если не невозможно.

Результаты, полученные другим и более простым методом для удаления рутения, являются очень удовлетворительными, но требуют дополнительного подтверждения. Раствор, содержащий около 37 г иридия в виде хлорида, и 25 куб. см соляной кислоты в 700 куб. см, был насыщен сероводородом при комнатной температуре. Он был оставлен примерно на 60 часов, после чего раствор был отфильтрован и дальше обработан сероводородом в течение нескольких часов, причем температура поддерживалась около точки кипения. Раствор был оставлен на ночь и затем отфильтрован от осажденных сульфидов. Металлы, осажденные этими двумя обработками составляли немного менее 15% всего металла находившегося в растворе. После вливания оставшегося раствора иридия, предварительно снова окисленного хлором, в избыток раствора гидроокиси натрия и дистилляции его с хлором, в дистиллате не было найдено даже и следов рутения. Отделение основывается на относительной легкости, с которой рутений осаждается сероводородом.

Освобожденный таким образом от рутения иридий был затем осажден в виде хлоропридата аммония, и эта соль была прокалена до губки. Иридиевая губка была смешана примерно с 12-кратным по весу количеством пробирного свинца, и смесь нагревалась в графитовом тигле Эчисона, примерно при 1200° С в продолжении 12 часов. Полученный сплав охлаждался и обрабатывался азотной кислотой для растворения избытка свинца. Кристаллический остаток разваривался в разбавленной царской водке для растворения свинцовоплатинового и свинцовородиевого сплавов, которые могли в нем находиться. В этом растворе не были обнаружены ни платина, ни родий. Вполне возможно, что большая часть, если не все количество этих металлов, было удалено при обработке сероводородом. Спектрографическое исследование кристаллического иридия дало полное отсутствие каких бы то ни было других платиновых металлов или свинца, но показало немного железа и кремния, вероятно, введенных из графитового тигля. Следует отметить, что спектрографический метод исследования является не столь удовлетворительным для определения иридия, как для определения некоторых других металлов. Спектр иридия сложный и многие чувствительные линии других платиновых металлов совпадают с линиями иридия, если не применять большого рассеяния.

Плавление иридиевой губки со свинцом повидимому очень полезно для удаления платины, палладия и, вероятно, родия, так как эти металлы образуют со свинцом сплавы, которые растворимы в царской водке. При этой обработке остаются с иридием рутений и железо.

Недостаток этой реакции состоит в том, что она оставляет иридий в кристаллическом состоянии, так что его очень трудно перевести в раствор, если он подлежит дальнейшей очистке.

Недавно была снова возобновлена работа над отделением рутения и платины от иридия. Нужно надеяться, что удастся найти способ полного отделения платины мокрым путем, исключая таким образом плавление со свинцом и связанную с ним опасность введения загрязнений из тигля и избегая других невыгод. Являются полезными методы дифференциального восстановления, например обработка медью или ртутью, которые были предложены Аойама¹ и Карповым² для отделения иридия и платины для аналитических целей. В подтверждение работы Вада и Наказона³ наша лаборатория нашла, что растворы солей титана нацело осаждают родий и платину в присутствии иридия. Опыты были произведены на аналитических образцах, приложение же этого метода для очистки сравнительно больших количеств иридия представляется затруднительным.

Хлорoirидат аммония может быть прокален непосредственно до металлического иридия.

Если прокаливание произведено на воздухе, то губка частично окисляется. Это может быть исправлено прокаливанием и охлаждением губки в водороде.

РУТЕНИЙ

Рутений — один из немногих металлов образующих соединения, которые могут быть дистиллированы из раствора. Благодаря этому свойству рутений довольно легко отделяется от неблагородных металлов и от металлов платиновой группы, исключая осмий. Рутений и осмий превращаются в четырехокиси, когда щелочные растворы, содержащие соединения этих металлов насыщаются хлором. Обе четырехокиси могут быть дистиллированы из таких растворов при точке кипения или около нее. Отделение от осмия облегчается потому, что осмий может быть удален в виде летучей четырехокиси путем дистилляции с азотной кислотой. Четырехокись рутения при этих условиях не образуется.

¹ S. T. Aoyama. Quantitative separation of Platinum and Iridium. Journ. Chem. Soc., Japan, 44, 1923, 427. Chem. Abs., 17, 1923, 3146.

² Б. Карпов. Новый метод разделения платины и иридия. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 4, 1926, 360; Chem. Abs., 21, 1927, 3168.

³ J. Wada and T. Nakazona. On a New Method of separation of Iridium from Rhodium and Platinum, and the separation of Platinum and Rhodium. Sci. Papers, Inst. Phys. and Chem. Research, Japan, 1, 1923 139; Chem. Abs., 20 1926, 1040.

Хлорид рутения, который был получен способом, описанным в главе общих разделений, может быть непосредственно превращен в щелочной раствор рутената прибавлением едкого натра. Если металл был отделен в виде хлорорутената аммония, то соль можно разложить царской водкой или хлором. Аммиак, который образуется прибавлением щелочного раствора к соли, может реагировать с хлором, применяемым для последующей обработки образуя хлористый азот, который самопроизвольно взрывает. Согласно данным Хау и Мерсер,¹ металлический рутений может быть легко переведен в раствор обработкой крепким раствором хлорноватистокислого натрия, содержащего немного едкого натра. При работе с этим методом в нашей лаборатории были испытаны некоторые затруднения, возможно потому, что металл не был достаточно тонко размельчен, или потому, что в нем находились некоторые примеси. Рутений может быть легко превращен в растворимые рутенаты плавлением металла с тремя частями гидроокиси и одной частью перекиси натрия при 600—700° С в подходящем сосуде. Наиболее подходящим для этой цели является серебро, однако можно пользоваться никкелем или железом, если нет возражения против введения значительных количеств этих металлов. При выщелачивании такого сплава водой извлекается большая часть рутения в виде растворимого рутената натрия Na_2RuO_4 . Однако, немного рутения может остаться в остатке, особенно если в нем находятся другие металлы, например, иридий. Этот остаток после высушивания может быть опять сплавлен для того, чтобы закончить извлечение рутения, или обработан раствором хлорноватистокислого натрия, как это описано в главе об иридии.

Если присутствует осмий, что почти всегда наблюдается, то щелочной раствор рутения сперва окисляется азотной кислотой для чего прибавляется от 5% до 10% по объему и смесь дестиллируется до полного удаления всего осмия в виде четырехокиси. Для этой дестилляции раствор помещается в колбу подходящего объема, снабженную стеклянной пробкой, через которую проходит входная трубка, доходящая почти до дна колбы, затем отводная трубка, ведущая к приемным сосудам, и воронка, снабженная краном для введения азотной кислоты. Часть входной трубки, опущенной в раствор, должна быть по возможности более широкой для того, чтобы предотвратить закупоривание ее солями. Желательно, чтобы приемные склянки были также снабжены стеклянными пробками и чтобы в цепь были включены по крайней мере две или три таких склянки. После того, как вся азотная кислота прибавлена, раствор нагревается и четырехокись осмия дестиллируется, как описано в главе об общих разделениях.

После того как дестилляция четырехокиси осмия закончена, раствор охлаждают, делают его щелочным помощью едкого натра и приба-

¹ J. L. Howe and F. N. Mercer. Contribution on the Study of Ruthenium. Journ. Amer. Chem. Soc., 47, 1925, 2927.

влияют излишек в 20—30 г гидроокиси натрия на литр. Холодный раствор насыщается хлором, после чего температура повышается до 80° или 90° и продолжается ток хлора, значительно разбавленного воздухом. При этой температуре четырехокись рутения отгоняется весьма быстро.

Приемные сосуды содержат соляную кислоту, разбавленную четырьмя объемами воды и одним объемом спирта, за исключением первой склянки, в которую вовсе не следует добавлять спирта. Следует быть осторожным, чтобы отводная трубка и первый приемник не охлаждались ниже, чем 25—30°C, чтобы помешать закупориванию отводной трубки кристаллами четырехокиси рутения. Когда в отводной трубке больше не появляется масляных капелек четырехокиси рутения, раствор кипятится короткое время, продолжая пропускать ток хлора, смешанного с воздухом. После того, как будет казаться, что дистилляция четырехокиси рутения остановилась, прибавляется еще некоторое количество едкого натра и снова пропускают ток хлора, вследствие чего происходит новая дистилляция четырехокиси рутения. Эта операция повторяется до тех пор, пока будут отгоняться заметные количества четырехокиси рутения. Небольшие количества рутения и других металлов, остающихся в перегонной колбе, могут быть открыты, как описано в главе об общих разделениях.

Содержимое приемных склянок содержит трехвалентный хлорид рутения в растворах, содержащих спирт. Они соединяются и выпариваются для того, чтобы удалить большую часть излишка соляной кислоты, прибавляя перед этим, если необходимо, еще спирта. К остатку прибавляется немного азотной кислоты и раствор опять выпаривается досуха. Это повторяется два или три раза, чтобы удалить незначительные количества осмия. Если исходный раствор подвергался дистилляции с азотной кислотой, то раствор рутения не содержит достаточного количества осмия, чтобы оправдать его извлечение. Остаток от выпаривания с азотной кислотой выпаривается один раз с соляной кислотой. Остаток затем извлекается водой и перегоняется с хлором из щелочного раствора, как указано раньше. Вторая дистилляция отделяет небольшие количества иридия или других примесей, которые могли быть увлечены механически при первой дистилляции. Рутениевые растворы из приемных сосудов снова выпариваются с азотной кислотой для удаления оставшихся следов осмия. Наконец остаток выпаривается один раз с соляной кислотой. Он состоит главным образом из нитрозохлорида рутения RuNOCl_2 , или из соответствующей кислоты $\text{H}_2\text{RuNOCl}_3$. Это соединение образует сравнительно нерастворимую двойную соль с хлористым аммонием, подобную солям других платиновых металлов. Осаждение двойного хлорида превращает рутений в форму, которая может быть непосредственно прокалена в губку и дает возможность, таким образом, отделить небольшие количества примесей неблагородных металлов. Если желательно произвести повторное осаждение, то соль разлагают царской водкой и полученный раствор выпаривают досуха. Остаток извлекается

водой, отфильтровывается от нерастворимого остатка и снова осаждается хлористым аммонием из небольшого объема. Благодаря довольно значительной растворимости рутениевой соли, лучше употреблять более концентрированные растворы рутения, чем это применяется для других платиновых металлов. Соль фильтруется через воронку Бюхнера и промывается 20% раствором хлористого аммония или спиртом.

Губчатый рутений окисляется при нагревании в воздухе. Для того, чтобы получить металл, свободный от поверхностного окисления, губка прокаливается и охлаждается в токе водорода. При окислении рутения во время прокаливания в воздухе не происходит образования заметных количеств летучей четырехокси рутения, за исключением очень высоких температур. Когда губка плавится в кислородно-водородном пламени, легко обнаруживается характерный запах четырехокси, немного похожий на запах озона.

Рутений, оставшийся в фильтрах от осаждения хлористым аммонием, может быть выделен путем выпаривания досуха, разрушения избытка хлористого аммония азотной кислотой и наконец прокаливания всего остатка в токе водорода. Удаление других металлов, кроме осмия, во время процесса очистки, можно контролировать, исследуя металлы остающиеся в растворе в перегонной колбе. Отсутствие заметных количеств осмия можно установить перегонкой порции раствора рутения с азотной кислотой, принимая дистиллат в раствор едкого натра, содержащего немного спирта. Даже небольшие количества осмия дают окрашенный в лиловый цвет раствор. Спектрографическое исследование очищенного металла повидимому является лучшим методом для определения его чистоты.

ОСМИЙ

Дистилляция четырехокси осмия из раствора, сильно подкисленного азотной кислотой, дает простой и прямой способ отделения осмия от других платиновых металлов, а в отсутствии галоидных кислот также хороший способ отделения и от других металлов. При сплавлении сырого осмия или осмистого иридия с едким натром и перекисью натрия, как описано в главе об иридии, раствор, полученный при выщелачивании сплава водою, содержит осмий в виде осмиата натрия Na_2OsO_4 , а также рутений и небольшие количества других платиновых металлов. Кроме того, могут присутствовать также и некоторые неблагородные металлы, как например, олово, свинец и цинк. Описание проведения дистилляции дано в главе об общих разделениях.

Был предложен целый ряд методов для выделения осмия из щелочного раствора осмиата. Повидимому, лучшим из них является электролиз раствора,¹ когда на катоде осаждается двуокись осмия, или метод точной

¹ H. Moraht and C. Wischin. Beiträge zur Kenntniss des Osmiums. Zeitschr. anorg. Chem., 3, 1893, 153.

нейтрализации раствора серной кислотой.¹ В последнем случае осаждается также гидрат двуокиси осмия.

Раствор нагревается на водяной бане в течение нескольких часов, чтобы свернуть осадок и превратить его в форму, которая не могла бы вспыхнуть при последующем накаливании. Осадок двуокиси осмия высушивается и восстанавливается до металла в токе водорода. Полученный таким образом металлический осмий практически свободен от платиновых металлов, однако, может содержать небольшие количества этих металлов, механически увлеченных из перегонного сосуда. Металл может содержать щелочные соединения и небольшие количества примесей, как например, железо и кремнекислоту, которые находились в растворе едкого натра. Его можно дальше очистить сжиганием непосредственно в четырехокись осмия в токе кислорода. Для приготовления осмия с целью определения его атомного веса,² металл нагревался в лодочках, в тугоплавкой стеклянной трубке, в электрической печи. Половина сжигательной трубки была отогнута вниз под углом в 45° , конец трубки помещался в открытой колбе Эрленмейера, содержащей достаточно соляной кислоты (уд. в. 1.12), чтобы закрыть отверстие трубки. Приемная колба охлаждалась льдом. Когда температура печи достигла $220-230^\circ\text{C}$ произошла бурная реакция, сопровождавшаяся быстрым поглощением кислорода и прогрессивным раскаливанием металла. Продукт реакции оказался черным порошком большего объема, чем исходный металл, и представлял собою, повидимому, двуокись. В этот момент необходимо было быстро подавать кислород, чтобы избежать уменьшенного давления в трубке. После того как эта реакция затихла, температура была постепенно поднята и затем материал в лодочках спокойно окислен в четырехокись. Последняя осаждалась в твердом состоянии в холодной части трубки. Когда весь металл был превращен в четырехокись, твердый возгон был переведен в приемный сосуд осторожным нагреванием трубки, пока масса не отстала и не стекла в колбу. Изменение этого метода, при котором отсутствует соляная кислота, и приемная колба охлаждается в холодильной смеси, можно применять в том случае, если четырехокись осмия является конечным продуктом.

Содержимое приемной колбы было быстро перенесено в колбу, снабженную обратным холодильником; при этом употребляются только стеклянные соединения. В эту колбу была прибавлена соляная кислота (уд. вес 1.12) и немного спирта. Колба осторожно нагревалась, причем температура постепенно повышалась в течение примерно 3 часов до

1 O. Ruff and F. Bornemann. Über des Osmium, seine analytische Bestimmung seine Oxide und seine Chloride. Zeitschr. anorg. Chem., **65**, 1910, 429.

2 R. Gilchrist. The Preparation of Pure Osmium and the Atomic Weight of Osmium Dissertation, The Johns Hopkins University, 1922. То же: R. Gilchrist. New Determination of the Atomic Weight of Osmium, briefly described in Journ. Wash. Acad. Sci., **13**, 1923, 46.

начинающегося кипения. Четырехокись осмия была постепенно восстановлена в четырехвалентный хлорид осмия, причем окончание реакции определялось по отсутствию капелек четырехокси осмия, конденсирующихся на стенках колбы, изменением цвета раствора в ясный, прозрачно-красный цвет и отсутствием характерного запаха четырехокси осмия. Конец обратного холодильника был соединен с промывалкой, содержащей раствор едкого натра и спирт, чтобы уловить небольшое количество четырехокси осмия, которое прошло через холодильник. Соляной кислоты было взято двойное количество против требуемого теорией для образования H_2OsCl_6 .

Подобная же реакция применялась для приготовления бромосмиевой кислоты H_2OsBr_6 . Когда употребляется бромистоводородная кислота, то прибавление спирта по существу не нужно, однако его можно прибавить, чтобы ускорить процесс восстановления четырехокси.

Раствор, содержащий хлороосмиевую кислоту выпаривается на водяной бане без потери осмия. Необходимо поддерживать раствор ясно кислым, чтобы предотвратить осаждение основного соединения, вероятно гидрата двуокиси. Осаждение хлороосмиата аммония из этого раствора прибавлением хлористого аммония аналогично с осаждением подобных солей других металлов. Хлороосмиат аммония кирпичнокрасного цвета и относительно нерастворим. Эта соль была прокалена до металла в токе водорода при температуре, доходящей под конец до $600-700^\circ\text{C}$. Горячая губка была охлаждена в азоте, свободном от кислорода. Такой металл при сохранении в закупоренной склянке в продолжении нескольких дней не обнаруживал запаха четырехокси осмия. Как хорошо известно, тонко распыленный осмий соединяется с кислородом с образованием четырехокси даже при обыкновенной температуре. Осмий, который охлажден в водороде, раскаляется при соприкосновении с воздухом, чем вызывается некоторая потеря осмия в виде четырехокси.

Дальнейшая очистка, если ее считают необходимой, может быть осуществлена повторением цикла только что описанных операций, начиная с губки, полученной прокаливанием хлороосмиата аммония. Осмий, остающийся в фильтрах от осаждения хлористым аммонием, может быть выделен выпариванием раствора досуха и прокаливанием всего остатка в токе водорода.

При работах с осмием, нужно всегда принимать во внимание опасность отравления четырехокисью осмия. Даже в малых количествах пары OsO_4 вызывают сильное раздражение слизистых оболочек. Продолжительное действие небольших концентраций так же, как и кратковременный контакт с большими количествами ее, может причинить серьезный и, возможно, продолжительный вред, особенно глазам. Соединение, к счастью, имеет острый, свободно узнаваемый запах, который служит предостережением.

В заключение выражается благодарность L. R. Kleinschmidt, Howard, A. Jones и Max Norrer, которые содействовали экспериментальной

работе над очисткой платины и родия, а также другим сотрудникам Бюро стандартов, особенно в лаборатории пирометрии, спектроскопии и химической металлургии, которые производили физические опыты определения чистоты металлов.



инв 2111