

В. Г. ТРОНЕВ и С. М. БОНДИН

## ДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА СМЕСИ СОЛЕЙ ПЛАТИНЫ И ИРИДИЯ

Как известно, большинство принятых в аналитической практике методов разделения платины и иридия требует повторения манипуляций, причем разделение тем полнее, чем большее число раз повторяется пересаждение. Это относится не только к методу осаждения хлороплатината из смеси солей иридия и платины после восстановления иридатов в иридиты, но и к методам осаждения платины из смесей с иридием каломелью по Б. Г. Карпову или медью по Аояма (Aoyma). Поскольку каждая из операций осаждения платины связана со значительной длительностью и, кроме того, требует последующего растворения осадка, удаления окислов азота и т. д., не говоря уже о возможных потерях при повторении осаждения и о загрязнениях платины примесями применяемых реагентов, нам представлялось интересным попытаться применить быстрый метод вытеснения платины из смесей ее с иридием водородом под высоким давлением. Преимуществами этого метода в случае его удачи были бы, во-первых, быстрое разделение платины и иридия без затраты большого количества времени; во-вторых, отсутствие загрязнений платины реагентами, так как для осаждения в данном случае нужен только чистый водород.

В основе метода разделения платины и иридия водородом лежит тот же принцип, что и при других существующих методах, а именно: если четырехвалентной платине сравнительно легко восстанавливаются не только до платинитов, но и до платиновой черни, в то время как хлороиридаты сравнительно легко восстанавливаются только до иридитов и с большим трудом до металла. Это экспериментально давно доказанное положение о «легком» восстановлении платины до металла и «трудном» осаждении иридия восстановителями находит себе естественное объяснение с точки зрения электрохимического ряда напряжений и ряда окислительно-восстановительных потенциалов. Пользуясь имеющимися в литературе, хотя неполными и недостаточно достоверными, указаниями о потенциалах платины и иридия, можно объяснить наблюдаемую на практике закономерность последовательного их восстановления различными металлами и водородом под давлением. Как известно, платину из растворов ее солей можно осаждать магнием, цинком, железом, медью, ртутью и другими менее благородными по сравнению с платиной металлами, восстанавливающими иридаты только до иридитов и лишь частично до металла.

Литературные данные о потенциалах не дают точных величин ни для Pt, ни для Ir в силу того, что Pt- и Ir-электроды, погруженные в растворы соответствующих солей, не показывают фактически соответствующих переходов металла в металл-ион. Так, например, Штэллинг (Stelling), приводя для потенциала перехода  $\text{Pt}|\text{Pt}^{IV}$  величину +0.790 V и для  $\text{Pt}|\text{Pt}^{IV}$  величину +0.770 V, указывает при этом, что Pt-электрод в растворах солей  $\text{Pt}^{II}$  и  $\text{Pt}^{IV}$  по существу является индифферентным электродом. Если погрузить Pt-электрод в раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , то устанавливается

потенциал, зависящий не только от концентрации раствора, но прежде всего от характера электрода, что типично для пассивирующихся электродов: гладкий платиновый электрод в 0.1 N  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  давал величину потенциала +0.906 V, а платинированный платиновый электрод—значительно меньшую. Такие же явления наблюдались и автором в опытах, опубликованных в диссертации. Поэтому о величине потенциала платины можно говорить пока лишь ориентировочно: порядок ее +0.8—0.9 V. Исходя из этой ориентировочной величины, можно все же вычислить равновесные концентрации ионов при восстановлении растворов платины другими металлами. Например, вычислим соотношение между платиной и медью, в момент равновесия при вытеснении платины медью. В состоянии равновесия потенциалы  $\varepsilon_{\text{Cu}} = \varepsilon_{\text{Cu}}^0 + 0.029 \log C_1$  и  $\varepsilon_{\text{Pt}} = \varepsilon_{\text{Pt}}^0 - 0.029 \log C_2$  должны быть равны, откуда:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{\text{Cu}} + 0.029 \log C_1 &= \varepsilon_{\text{Pt}}^0 + 0.029 \log C_2 \\ \log \frac{C_1}{C_2} &= \frac{\varepsilon_{\text{Pt}}^0 - \varepsilon_{\text{Cu}}^0}{0.029} = \frac{0.8 - 0.34}{0.029} = 15.8, \end{aligned}$$

т. е. соотношение между концентрациями ионов меди ( $C_1$ ), и ионов платины ( $C_2$ ) будет в момент равновесия практически недостижимое. Следовательно, процесс вытеснения платины медью пойдет до конца, что и подтверждается данными Аояма.

Совершенно иная картина будет наблюдаться при действии меди на растворы солей иридия. Если взять окислительно-восстановительный потенциал  $\text{Ir}^{\text{VI}}|\text{Ir}^{\text{III}}$ , с достаточной достоверностью установленный Ву и Иостом и равный +1.02 V, то, как видно, он выше потенциала платины, и поэтому восстановление иридатов в иридите будет протекать при действии меди и других менее благородных металлов практически полностью, что вполне согласуется с аналитической практикой.

Если же взять величину потенциала  $\text{Ir}|\text{Ir}^{\text{III}}$ , плохо изученного и не определенного до настоящего времени с достаточной достоверностью, равную приблизительно +0.4 V по косвенным данным потенциометрического титрования, то окажется, что соотношение концентраций ионов меди и иридия в растворе при действии меди на хлороиридит будет выражаться аналитически определяемыми величинами. Действительно, Аояма не мог полностью осадить Ir медью, сколько бы новых порций меди ни прибавлялось к раствору хлороиридата.

Как при количественном разделении металлов электролизом требуется минимальная разница между величинами потенциалов подлежащих разделению металлов, точно так же и при взаимном вытеснении металлов из растворов солей необходим какой-то минимум различия потенциалов осаждаемого металла и металла-восстановителя. По аналогии с электролизом, если убрать фактор возможной поляризации и образования водорода *in situ nascendi*, следует ожидать, что тем легче можно достичь полноты осаждения и разделения металлов, чем больше разница потенциалов у металлов, подлежащих разделению. С этой точки зрения разница потенциалов у платины и иридиев вполне достаточная (0.4 V) для их разделения, причем трудность восстановления их водородом по сравнению с медью и ртутью может заключаться лишь в том, что водород является менее благородным по сравнению с медью и ртутью восстановителем и может теоретически восстанавливать полностью не только платину, но иридий до металла. Вопрос о применимости водорода для разделения, как показывают описанные далее результаты, сводится к созданию условий, при которых восстановившаяся в первую очередь платина полностью выпала бы в осадок, трудно же восстанавливаемый до металла иридий остался бы весь в растворе в виде иридита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

## ДЕЙСТВИЕ ВОДОРОДА ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА РАСТВОРЫ РАЗЛИЧНЫХ СОЛЕЙ ПЛАТИНЫ

Все опыты ставились в автоклаве из хромо-никелевой стали, снабженном мешалкой. В автоклав помещался стеклянный стакан с изучаемым раствором соли платины. Во избежание попадания в раствор посторонних примесей с крышкой и стенок автоклава стакан неплотно закрывался стеклянным колпачком, имеющимся на стеклянной мешалке.

Автоклав помещался в термостат с терморегулятором, нагревался до нужной температуры, после чего давалось давление водорода, поступающего непосредственно из баллона, и пускалась мешалка. Через определенный промежуток времени (от 30 мин. до 48 час.) автоклав вынимался из термостата, выпускался водород, развинчивалась крышка, и вынимался стакан с раствором. Анализ производился следующим образом: если получался осадок черни, он отфильтровывался, промывался разбавленной HCl и водой, прокаливался в токе водорода и взвешивался. В фильтрате определялось содержание Pt осаждением его водородом при более высокой температуре и прокаливанием полученной черни в токе водорода.

Прежде всего представляло интерес сравнить скорости вытеснения платины водородом под давлением из растворов различных комплексных солей, а именно:  $H_2PtCl_4$ ,  $K_2PtCl_4$ ,  $K_2Pt(NO_2)_4$  и  $H_2PtCl_6$ ,  $K_2PtCl_6$ ,  $Na_2PtCl_6$ .

Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Действие  $H_2$  под давлением на растворы различных солей платины

№ опыта	Комплекс в растворе	Содержание Pt в 100 см <sup>3</sup> раствора (г)	Концентрация добавки в растворе	Температура (°C)	Давление $H_2$ (атм.)	Продолжительность опыта (часы)	Результаты	
							В осадке	Черни
1	$H_2PtCl_4$	0.75	нет	25	50	2	12.4%	Pt
2	$H_2PtCl_4$	0.75	1 N HCl	25	50	2	»	6.7% Pt
3	$K_2PtCl_4$	0.756	нет	25	50	2	»	94.4% Pt
4	$K_2PtCl_4$	0.756	нет	25	50	12	»	100% Pt
5	$K_2PtCl_4$	0.765	1 N KCl	25	50	12	»	88% Pt
6	$K_2PtCl_4$	0.756	1 N KBr	25	50	12	»	96% Pt
7	$K_2Pt(NO_2)_4$	0.6	нет	25	50	2	Черни нет	
8	$K_2Pt(NO_2)_4$	0.6	нет	25	50	4	В осадке	5.4% Pt
9	$H_2PtCl_6$	0.45	нет	25	50	2	»	31% черни
10	$H_2PtCl_6$	0.45	нет	25	50	18	»	100% »
11	$H_2PtCl_6$	0.45	1 N HCl	25	50	3	Черни нет	
12	$H_2PtCl_6$	0.45	1 N HCl	25	50	18	В осадке	27% черни
13	$H_2PtCl_6$ (насыщенный раствор)	—	нет	25	50	2	»	100% »
14	$Na_2PtCl_6$	0.48	нет	25	50	1/2	»	30% »
15	$Na_2PtCl_6$	0.48	нет	25	50	1	»	71% »
16	$Na_2PtCl_6$	0.48	нет	25	50	2	»	100% »

Как видно из табл. 1, при одинаковых условиях, а именно при температуре 25° С и давлении водорода в 50 атм., скорость осаждения платины из различных комплексов, как и следовало ожидать, не одинакова. При сравнении опытов № 1, 3, 7, 9, 13 и 16 оказывается, что из растворов без

добавок посторонних кислот или солей при 25° и давлении 50 атм. выделяется за 2 часа:

Раствор	% Pt	Раствор	% Pt
Na <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	100	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	31.0
K <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	100	H <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	12.4
K <sub>2</sub> PtCl <sub>4</sub>	94.4	K <sub>2</sub> Pt(NO <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	0

Таким образом, легче всего вытеснить водородом платину из растворов хлороплатинатов калия и натрия, а также из хлороплатинитов калия и, вероятно, натрия, как действительно нейтральных солей. Из кислых растворов H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> и H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub> вытеснение Pt водородом идет сравнительно медленно, и, наконец, из раствора платонитрита калия за 2 часа не удается осадить черни при +25° и 50 атм. давления.

Далее опыты, приводимые в табл. 1, показывают, что в присутствии HCl или хлоридов происходит некоторое замедление осаждения платины водородом (ср. опыты № 1 и 2 и № 4, 5 и 6, № 9 и 11, № 10 и 12). Это замедление объясняется, как указывалось в ранее опубликованной статье одного из авторов совместно с В. В. Ипатьевым, смещением равновесия  $\text{PtCl}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{Pt}^{3+} + 6\text{Cl}^-$  в сторону образования комплексного иона в присутствии HCl и хлоридов.

Интересно было далее объяснить факт неосаждения из нейтрального раствора K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. Для этого были поставлены опыты действия H<sub>2</sub> на раствор этого комплекса при более высокой температуре и в течение более продолжительного времени, именно при 50 и 80° в течение 4 и 6 час.

Результаты этих опытов приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Действие H<sub>2</sub> под давлением на раствор K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>

Темпе- ратура (°C)	Давле- ние H <sub>2</sub> (атм.)	Продол- житель- ность (час.)	Результаты	
			Осадка нет	В осадке
25	50	1		
25	50	4		5.4% черни
50	50	1	» »	0.7% »
50	50	4	» »	11.9% »
80	50	1	» »	86.1% »
80	50	4	» »	100% черни и сильный запах NH <sub>3</sub>

Данные табл. 2 показывают, что вытеснение платиновой черни водородом можно осуществить и из раствора K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, но для этого необходимо повысить температуру. При этом оказывается, что можно полностью вытеснить при 80°C за 4 часа всю платину в виде черни с одновременным образованием аммиака. Следовательно, можно предполагать, что медленное осаждение черни из данного раствора объясняется взаимодействием водорода прежде всего с нитрогруппами, в результате чего, возможно, получаются промежуточные продукты, указанные И. И. Черняевым при восстановлении K<sub>2</sub>Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub> водородом *in statu nascendi*, а именно:

возможная теоретически, но не выделенная } K [Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>] — соль Косса,

затем цис- и транс-дinitриты { (NH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt

транс-дinitриты { (NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt

и т. д. до полного восстановления нитрогрупп до аммиака и выделения Pt.

Косвенным указанием на образование промежуточных аминонитритов платины в наших опытах явился желтый осадок на мешалке и стенах стеклянного стакана над раствором. Поскольку изучение промежуточных продуктов реакции не входило в нашу задачу, этот осадок, а также растворы с возможными промежуточными продуктами не анализировались. Но по образованию аммиака можно судить о том, что до выделения всей платины из раствора происходит восстановление нитрогруппы водородом, и лишь после частичного их восстановления начинает осаждаться платиновая чернь.

Таким образом, из растворов всех указанных комплексов платины можно с различной скоростью при сравнительно низкой температуре (от 25 до 80°) полностью выделять водородом платиновую чернь. Поскольку из предварительных опытов нам было известно, что вытеснение иридия из растворов совершенно не происходит при 25° и очень медленно идет только выше 50°, необходимо было изучить скорость вытеснения платины из растворов  $H_2PtCl_6$  при различных температурах, давлениях и различной кислотности для нахождения условий полного ее осаждения водородом при возможно более низкой температуре, при которой Ir не осаждается. В табл. 3 приведены результаты опытов по изучению влияния давления

Таблица 3

Результаты опытов вытеснения Pt из 0.1 N раствора  $H_2PtCl_6$  водородом под давлением

№ опыта	Давление $H_2$ (атм.)	Темпера- тура (°C)	Продолжитель- ность опыта (часы)	Результаты
а) влияние давления $H_2$ при $t^{\circ} = 50^{\circ}$ в присутствии 1 N HCl				
1	25	50	3	В осадке 86% Pt
2	50	50	3	» » 95% Pt
3	125	50	3	» » 100% Pt
б) влияние температуры при давлении в 25 атм. $H_2$ в присутствии 1 N HCl				
4	25	15	3	Осадка нет
5	25	25	3	Осадка нет
6	25	50	3	В осадке 86% Pt
7	25	50	18	» » 100% Pt
8	25	100	3	» » 100% Pt

Таблица 3а

№ опыта	Давление $H_2$ (атм.)	Температура (°C)	Концентрация добавки в растворе	Продолжи- тельность опыта (часы)	Результаты
с) влияние концентрации свободной HCl в растворе					
9	50	50	без доб. своб. HCl . . . . .	3	В осадке 100% Pt
10	50	50	0.5 N HCl . . . . .	3	» » 95% Pt
11	50	50	0.5 N HCl . . . . .	18	» » 100% Pt
12	50	50	1 N HCl . . . . .	3	Осадка нет
13	50	50	1 N HCl . . . . .	18	В осадке 100% Pt
14	50	50	2 N HCl . . . . .	3	Осадка нет
15	50	50	2 N HCl . . . . .	18	Осадка нет

$\text{H}_2$ , температуры и концентрации свободной  $\text{HCl}$  на скорость осаждения платины из 0.1 N раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ .

Из табл. 3 и З видно, что, во-первых, для быстрого (за 3 часа) осаждения всей платины из раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  при  $+50^\circ$  нужно применять возможно большее давление водорода, во-вторых, нельзя брать сильно кислый раствор, так как при этом слишком замедляется осаждение платины при  $50^\circ$ . При такой температуре целесообразнее всего осаждать платину из смесей с иридием, так как иридий при этом не вытесняется (см. ниже).

### ДЕЙСТВИЕ $\text{H}_2$ НА РАСТВОРЫ СОЛЕЙ ИРИДИЯ И ИХ СМЕСИ С СОЛЯМИ ПЛАТИНЫ

Из предыдущих работ одного из авторов совместно с В. В. Ильинским известно, что восстановление растворов иридатов водородом под давлением протекает в две стадии: 1) иридат восстанавливается до иридита при любой температуре сравнительно быстро — за несколько часов, и 2) иридит восстанавливается до металла очень медленно, и только при температуре выше  $50^\circ$  начинается осаждение металла с заметной скоростью.

О второй стадии восстановления иридия до металла в литературе имеются лишь отрывочные данные. Поэтому, прежде чем приступить к опытам, по разделению платины от иридия водородом под давлением, необходимо было выяснить вопрос о влиянии температуры на скорость осаждения иридия. Опыты ставились с растворами  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  и  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  в автоклаве с мешалкой так, как описано для солей платины. Результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4  
Действие  $\text{H}_2$  под давлением на растворы солей иридия

№ опыта	Колич. Ir в 100 см <sup>3</sup> раствора (г)	Давление $\text{H}_2$ (атм.)	Температура (°C)	Продолжи- тельность опыта (часы)	Результаты		
					В растворе $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$		
4	0.385	50	15	48			
2	0.385	50	40	3			
3	0.385	50	50	3			
4	0.385	50	80	3			
5	0.070	50	125	24	»	»	$100\%$ Ir-черни
6	0.385	50	250	2	»	»	$100\%$ Ir-черни
В растворе $\text{H}_2\text{IrCl}_6$							
7	0.042	50	25	72			
8	0.042	50	40	18			
9	0.042	50	50	18			
10	0.042	100	50	18			
11	0.042	100	100	18			
12	0.150	50	150	24	»	»	$100\%$ Ir-черни
13	0.150	50	240	3	»	»	$100\%$ Ir-черни

Как видно из табл. 4, иридий не вытесняется водородом под давлением 50—100 атм. из растворов  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  и  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$  в течение многих часов при температуре ниже  $80$ — $100^\circ$  C. При  $25$ — $50^\circ$ , когда платина полностью

может быть осаждена водородом из растворов ее хлористых солей, иридиев не осаждается. Сравнительно быстрое осаждение Ir начинается только при  $80^\circ$  из нейтральных растворов  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  и при  $100^\circ$  из кислых растворов  $\text{H}_2\text{IrCl}_6$ . Следовательно, имеется возможность из смеси солей платины и иридия осадить водородом под давлением при температуре до  $50^\circ$  платину, отфильтровать осадок и из фильтрата при более высокой температуре вытеснить полностью иридиев.

Результаты опытов со смесями солей платины и иридия приведены в табл. 5.

Таблица 5

Действие водорода на смеси растворов солей  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ 

№ опыта	Содержание Pt и Ir в 100 см <sup>3</sup> смеси (г)	Добавка кислоты	Давление Н <sub>2</sub> (атм.)	Температура (°C)	Продолжительность опыта (часы)	Результаты
1	Pt — 0.38 . . . . Ir — 0.07 . . . .	{ нет	50	25	24	В осадке 100% <sub>0</sub> платины со следами Ir
2	Pt — 0.098 . . . . Ir — 0.07 . . . .	{ нет	50	25	24	В осадке 93.3% <sub>0</sub> Pt со следами Ir; в растворе Ir <sup>III</sup>
3	Pt — 0.006 . . . . Ir — 0.07 . . . .	{ нет	50	25	24	В осадке 99.5% <sub>0</sub> Pt с примесью Ir
4	Pt — 0.0016 . . . . Ir — 0.07 . . . .	{ нет	50	25	48	В осадке 100% <sub>0</sub> Pt с примесью Ir
5	Pt — 0.22 . . . . Ir — 0.07 . . . .	{ 1 N HCl	50	25	24	В осадке 99.4% <sub>0</sub> Pt без Ir; в растворе Ir <sup>III</sup>
6	Pt — 0.38 . . . . Ir — 0.07 . . . .	{ 1 N HCl	50	25	24	В осадке 99.98% <sub>0</sub> Pt без Ir; в растворе Ir <sup>III</sup>

Из приведенных в табл. 5 опытов разделения платины и иридия вытеснением платины водородом под давлением из смесей растворов  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  и  $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$  видно, что при  $25^\circ$  и давлении Н<sub>2</sub> 50 атм. при обязательном размешивании можно выделить в осадке платину количественно, оставив в растворе иридиев в виде иридита. Это осуществимо, как видно из опытов, при различных соотношениях Pt : Ir в исходном растворе, а именно в опыте № 1 Pt : Ir = 5.4; в опыте № 2 Pt : Ir = 1.4; в опыте № 3 Pt : Ir = 1 : 1.7; в опыте № 4 Pt : Ir = 1 : 43.7. В первых четырех опытах (табл. 5) осажденная платина оказалась с незначительной примесью иридия, порядка долей процента, что было обнаружено после растворения осадка в царской водке по цвету осаждения хлороплатината аммония, который был не канареечно-желтым, а имел оранжевый оттенок, указывающий на примесь иридия. Количественно определить примесь иридия в осажденной платине не удалось, так как последняя целиком растворима в царской водке, и в фильтрате хлороплатината аммония даже качественно нельзя было при кипячении с  $\text{HNO}_3$  обнаружить бурого окрашивания иридита. Только после выпаривания фильтратов от всех опытов удалось обнаружить иридиев, который из-за незначительных количеств не мог быть определен.

В опытах № 5 и 6, проведенных при тех же условиях, как и предыдущие, но с добавкой к исходному раствору солей платины и иридия такого количества конц. HCl, чтобы в растворе находилась 1N HCl, получены осадки платины, в которых качественно не удалось обнаружить иридиев.

Исходя из этих опытов, нам представлялось желательным изучить: 1) влияние кислотности на полноту и чистоту вытеснения Pt, 2) по возможности уменьшить время, необходимое для осаждения платины повышением температуры и давления при оптимальной кислотности раствора.

В табл. 6 приводятся результаты опытов в этом направлении с растворами  $H_2PtCl_6$  и  $H_2IrCl_6$ .

Таблица 6

№ опыта	Содержание Pt и Ir в 100 см <sup>3</sup> раствора (г)	Добавка кислоты	Давление $H_2$ (атм.)	Температура (°C)	Продолжительность опыта (часы)	Результаты
1	Pt — 0.091 . . . Ir — 0.023 . . .	{ нет	50	50	18	В осадке 100% Pt со следами Ir (часть Pt в коллоидном состоянии)
2	То же . . . . .	0.1 N HCl	50	50	18	В осадке 99.8% Pt со следами Ir (часть Pt в коллоидном состоянии)
3	» . . . . .	1 N HCl	50	50	18	В осадке 97.7% Pt без Ir
4	» . . . . .	2 N HCl	50	50	18	Неполное осаждение Pt без Ir
5	Pt — 0.091 . . . Ir — 0.023 . . .	{ 1 N HCl	50	15	3	Осадка нет
6	То же . . . . .	{ 1 N HCl	50	25	3	Осадка нет
7	» . . . . .	{ 1 N HCl	50	40	3	Осадка нет
8	» . . . . .	{ 1 N HCl	50	50	3	В осадке 64.5% Pt (от взятого количества) без Ir
9	» . . . . .	{ 1 N HCl	50	75	3	В осадке 94.4% Pt с примесью Ir
10	» . . . . .	{ 1 N HCl	50	100	3	В осадке смесь 100% Pt и 62% Ir от взятых количеств
11	» . . . . .	1 N HCl	40	50	3	В осадке 3% Pt (от взятого количества) без Ir
12	» . . . . .		25	50	3	В осадке 41% Pt (от взятого количества) без Ir
13	» . . . . .		50	50	3	В осадке 64.5% Pt (от взятого количества) без Ir
14	» . . . . .		75	50	3	В осадке 99.4% Pt без Ir

Из опытов, приведенных в табл. 6, можно сделать следующие заключения:

1. Вытеснение водородом платины из смесей растворов солей платины и иридия, как показывают опыты № 1, 2, 3 и 4, замедляется в присутствии свободной HCl, но при наличии достаточной кислотности получается более чистая платина без примеси иридия, повидимому, благодаря тому, что в кислом растворе не образуется коллоидной платины. При концентрации 2 N свободной HCl в растворе происходит неполное осаждение платины даже за 18 час. при 50°. Поэтому для разделения платины и иридия наиболее подходящей в смысле скорости и чистоты осаждения платины является 1 N HCl.

2. Опыты № 5, 6, 7, 8, 9 и 10 показывают, что с повышением температуры, хотя и увеличивается скорость осаждения платины из смесей с иридием в присутствии 1 N HCl, но уже при 75 и 100° платина выделяется со зна-

чительными примесями иридия, как и следовало ожидать, на основании того, что иридиевый начиняет вытесняться водородом с заметной скоростью при температуре 75—100°. Поэтому для осаждения платины водородом нельзя повышать температуру выше 50°C во избежание загрязнений осажденной платины иридием.

3. Повышение давления, как видно из опытов № 11, 12, 13 и 14, значительно ускоряет осаждение платины из смесей с иридием, и поэтому желательно применять возможно более высокое давление  $H_2$ .

Далее, представлял интерес вопрос о влиянии соотношения концентраций платины и иридия в растворе на чистоту их разделения водородом под давлением.

Для этого были поставлены опыты с различным соотношением Pt и Ir в растворе, результаты которых даны в табл. 7.

Таблица 7

Влияние соотношения концентраций платины и иридия на их разделение водородом

№ опыта	Содержание Pt и Ir в 100 см <sup>3</sup> (г)	Отношение Pt : Ir в исходном растворе	Добавка кислот	Давление $H_2$ (атм.)	Температура (°C)	Продолжительность опыта (часы)	Результаты	
							В осадке	Pt без Ir
1	Pt — 0.091 . . . Ir — 0.023 . . .	3.95	1 N HCl	50	50	18	97.7%	Pt без Ir
2	Pt — 0.273 . . . Ir — 0.023 . . .	11.87	1 N HCl	50	50	18	95.0%	Pt без Ir
3	Pt — 0.910 . . . Ir — 0.023 . . .	39.50	1 N HCl	50	50	18	95.8%	Pt без Ir
4	Pt — 0.091 . . . Ir — 0.115 . . .	0.79	1 N HCl	50	50	18	98%	Pt со следами Ir
5	Pt — 0.091 . . . Ir — 0.230 . . .	0.395	1 N HCl	50	50	18	100%	Pt и 0.7% Ir (от взятых количеств)

На основании опытов (табл. 7) можно сделать вывод о возможности выделения платины из смесей ее с иридием при любых соотношениях концентраций, причем при преобладании платины над иридием в смеси труднее выделить всю платину в осадок, а при больших концентрациях иридия по сравнению с платиной осадок платины содержит небольшую примесь Ir.

### ВЫВОДЫ

1. Резюмируя результаты опытов по разделению платины и иридия, можно сказать, что вытеснением Pt из растворов  $H_2PtCl_6$  и  $H_2IrCl_6$  можно разделить их.

2. Разделение целесообразнее вести в следующих условиях: Pt осаждается из смесей растворов солей платины и иридия при давлении  $H_2$  от 50 до 1000 атм. и температуре 25—50° в присутствии свободной 1N HCl, в то время как иридиевый при этих условиях остается в растворе в виде иридита. После осаждения Pt можно из фильтрата от нее осадить Ir при более высокой температуре (100—250°) за несколько часов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. von Chamier-Glisczynski H. Centralbl., 1700, (1936).
2. Аоуама. Z. anorg. Chem., 133, 230 (1924).
3. Карпов Б. Г. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 9, 107 (1932).
4. Stelling. Z. Electroch., 37, 321 (1931).
5. Woo a. Jost. J. Amer. Chem. Soc., 53, 884 (1931).
6. Черияев И. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 7, 52 (1929).
7. Ипатьев В. В. и Тронев В. Г. ДАН, I, 627 (1935).
8. Ипатьев В. В. и Тронев В. Г. ДАН, II, 29 (1935).
9. Тронев В. Г. Изв. АН СССР (сер. хим.), № 2 (1937).

Поступило в редакцию 31 декабря 1939 г.