

Н. К. ПШЕНИЦЫН, И. А. ФЕДОРОВ и П. В. СИМАНОВСКИЙ

## О КОЛИЧЕСТВЕННОМ РАЗДЕЛЕНИИ ИРИДИЯ И РОДИЯ ПО СПОСОБУ ГИББСА

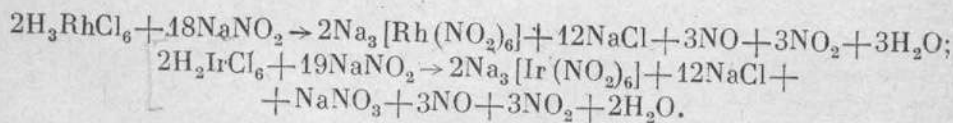
Количественное разделение родия и иридия представляет собой трудную задачу для аналитика.

Предлагаемые различными авторами методы основаны либо на различной способности ионов родия и иридия к восстановлению хлоридами и сульфатами  $Ti^{III}$  [1],  $V^{II}$  [2],  $Cr^{II}$  [3], либо на свойствах родия в отличие от иридия давать растворимые в кислотах сплавы с висмутом, цинком и свинцом. Метод разделения родия и иридия, основанный на получении растворимых в кислотах сплавов родия с висмутом, находит широкое применение в заводской практике и является почти единственным в настоящее время.

Аналитики, работающие по этому методу, хорошо знают его недостатки — длительность анализа и неуверенность в точности полученных результатов, но тем не менее другие способы разделения родия и иридия в аналитической практике почти не применяются.

Желая изыскать иные, более удобные методы анализа, мы остановили свое внимание на нитритно-сульфидном методе количественного разделения родия и иридия, который был предложен Гиббсом [4] еще в 60-х годах прошлого столетия.

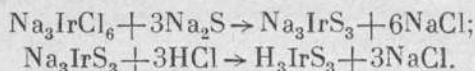
По этому методу хлориды родия и иридия переводятся сначала в нитриты, для чего водные растворы хлоридов подвергаются кипячению с 50%-ным раствором  $NaNO_2$ . При этом образуются растворимые в воде гексанитриты родия и иридия, а примеси благородных металлов и золота остаются в осадке. Реакции, при этом происходящие, могут быть выражены следующими уравнениями:



Образующиеся гексанитриты родия и иридия отличаются друг от друга различной прочностью, и от действия сульфида натрия  $Na_2S$  гексанитрит родия дает черный осадок  $Rh_2S_3^*$ , в то время как соответствующие соединения иридия осадков с сульфидом не дают. Чтобы осадить иридий из такого раствора сульфидом натрия, надо разрушить гексанитрит и перевести его снова в гексахлорид. Для этого фильтрат после отделения родия разрушается соляной кислотой, выпаривается досуха и растворяется в воде.

\* По Leidié при действии  $Na_2S$  на хлориды родия может образоваться также  $Rh_2S_3 \cdot 3Na_2S$ . Образование того или иного соединения зависит от концентрации исходных веществ (Leidié.) Ann. chim. et phys. 6, 298 (1889).

В раствор прибавляются  $\text{Na}_2\text{S}$  и затем соляная кислота до образования слабокислой среды. При этом происходят следующие реакции:



Образующаяся в результате происходящих реакций сульфокислота  $\text{H}_3\text{IrS}_3$  выпадает в виде осадка светлошоколадного цвета.

Для исследования пригодности метода Гиббса к аналитической практике нами была проделана следующая работа:

- 1) проверена возможность полного количественного осаждения родия сульфидом натрия из нитритного раствора;
- 2) установлено, что иридий сульфидом натрия при этих условиях не осаждается;
- 3) испытаны различные способы осаждения иридия из раствора после осаждения родия;
- 4) проверена точность количественного определения родия и иридия по этому методу в том случае, когда оба металла присутствуют совместно;
- 5) выработана методика полного анализа заводских концентратов, содержащих Au, Pt, Pd, Rh и Ir.

Возможность количественного осаждения родия из нитритного раствора сульфидом натрия мы проверили на титрованных растворах  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  с содержанием 0.00204 или 0.00105 г родия на 1 мл; 10 мл такого раствора разбавлялись водой до 30—40 мл, нагревались до 60—70°, и к ним прибавлялся понемногу 50%-ный раствор  $\text{NaNO}_2$  до тех пор, пока новая порция  $\text{NaNO}_2$  переставала вызывать выделение пузырьков газа. После этого раствор некоторое время кипятился.

К кипящему раствору прибавлялся понемногу избыток сернистого натрия в виде 10%-ного раствора. Получался черный осадок. Раствор с осадком кипятился еще некоторое время (пока не мешали толчки получающегося осадка) и затем переносился на водяную баню, где и нагревался 2—3 часа. В течение этого времени осадок хорошо коагулировался. После охлаждения раствор отфильтровывался и осадок на фильтре промывался 5%-ным раствором  $\text{NaCl}$ . Затем осадок вместе с фильтром сжигался и прокаливался. После этого он восстанавливался в токе водорода и охлаждался в токе  $\text{CO}_2$ .

Полученный таким образом родий еще содержит  $\text{NaCl}$ . Поэтому необходимо промыть его на фильтре несколько раз кипящей водой, подкисленной соляной кислотой, и снова восстановить до металла. Операцию эту нужно повторить до получения постоянного веса. Результаты проделанных нами опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Взято Rh, г	Получено Rh, г				
	0.0204 0.0105	0.0206 0.0106	0.0199 0.0104	0.0205 0.0106	0.0201 0.0107

Как видно из приведенной таблицы, наши опыты показали, что родий может быть практически полностью осажден сернистым натрием из нитритного раствора.

В то же время в этих условиях иридий не осаждается в сколько-нибудь заметных количествах.

Затем нами была изучена возможность осаждения иридия из растворов гексахлоридов при помощи сульфида натрия. Оказалось, что сульфид натрия осаждает иридий медленно, и поэтому, чтобы добиться полноты выделения иридия, приходится вновь осаждать его из фильтра после первого осадка. Опыты наши показали, что в растворе после первого осаждения оказывалось еще значительное количество иридия, так что первый осадок содержал в себе далеко не весь взятый для опыта иридий. Это видно из табл. 2.

Таблица 2

Взято Ir, г	Получено Ir путем однократного осаждения, г			
	0.0118	0.0084	0.0077	0.0082

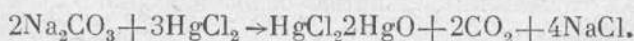
Для осуществления достаточно полного количественного выделения иридия при помощи сернистого натрия мы выработали следующую методику.

Нитритный раствор после отделения родия разрушается соляной кислотой, выпаривается досуха, осадок растворяется в горячей воде, вновь выпаривается с HCl, полностью таким образом освобождается от окислов азота и переводится в хлорид. В кипящий водный раствор, не содержащий свободной HCl, прибавляется по каплям 10%-ный раствор Na<sub>2</sub>S в значительном избытке (5 мл 10%-ного раствора Na<sub>2</sub>S на 0.01 ч. иридия), затем раствор кипятится 5—10 мин. и к нему по каплям прибавляется концентрированная соляная кислота, до слабой, но ясно кислой реакции. При этом выпадает коричневый осадок иридиевой сульфокислоты H<sub>3</sub>IrS<sub>3</sub>. Раствор с осадком переносится на водяную баню и прогревается в течение 1½—2 час. После этого осадок отфильтровывается и фильтрат проверяется на полноту осаждения. Для этого он выпаривается досуха и до полного удаления HCl; сухой остаток растворяется в горячей воде, и из раствора осаждается оставшийся там иридий по вышеописанному способу сернистым натрием. Вновь полученный осадок присоединяется к первоначальному осадку. Общий осадок промывается на фильтре слабым раствором соляной кислоты, прокаливается, восстанавливается в токе водорода и охлаждается в токе CO<sub>2</sub>. Фильтрат после второго осаждения необходимо вновь проверить на полноту осаждения иридия. При тщательной проверке полноты осаждения можно достигнуть хороших результатов (табл. 3).

Таблица 3

Взято Ir, г	Получено Ir, г			
	0.0118	0.0118	0.0119	0.0116

В дальнейшем, при систематическом ходе анализа мы отказались от осаждения иридия при помощи сернистого натрия вследствие длительности этого способа и определяли иридий в растворе после осаждения родия, либо бромид-броматным способом по Мозеру [5], либо при помощи основного хлорида ртути. Эта последняя соль получается в результате реакции между содой и сулемой по следующему уравнению:



Основная соль ртути создает в растворе рН, при котором 4-валентный иридий осаждается в виде гидрата, черного или черно-синего цвета.

Так как при нитровании иридий восстанавливается до 3-валентного, необходимо предварительно окислить его азотной кислотой или перекисью водорода. Осаждение производится следующим образом: готовится суспензия основной соли ртути, для этого смешиваются 10%-ный раствор  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и насыщенный раствор  $\text{HgCl}_2$  в отношении по объему 1 : 3 (берется некоторый избыток соды сравнительно с теоретическим). Раствор, содержащий иридий, подщелачивается содой. В этот раствор приливается суспензия основной соли ртути в таком количестве, чтобы сохранилась обильная муть. Затем раствор кипятится около 1 часа, охлаждается и отфильтровывается. Фильтрат испытывается на полноту осаждения. Осадок промывается на фильтре 2%-ным раствором  $\text{NaCl}$  и восстанавливается обычным методом до металла.

Оба способа — бромид-броматный и при помощи основной соли ртути — оказались одинаково пригодными и достаточно точными, так что выбор того или другого зависит от имеющихся в распоряжении аналитика реактивов. Для того чтобы сравнить точность определения иридия по бромид-броматному способу и при помощи основной соли ртути, мы поделили раствор, содержащий иридий, на две равные части: в одной иридий осаждался бромид-броматным способом, в другой — основной солью ртути. Результаты этих опытов приведены в табл. 4.

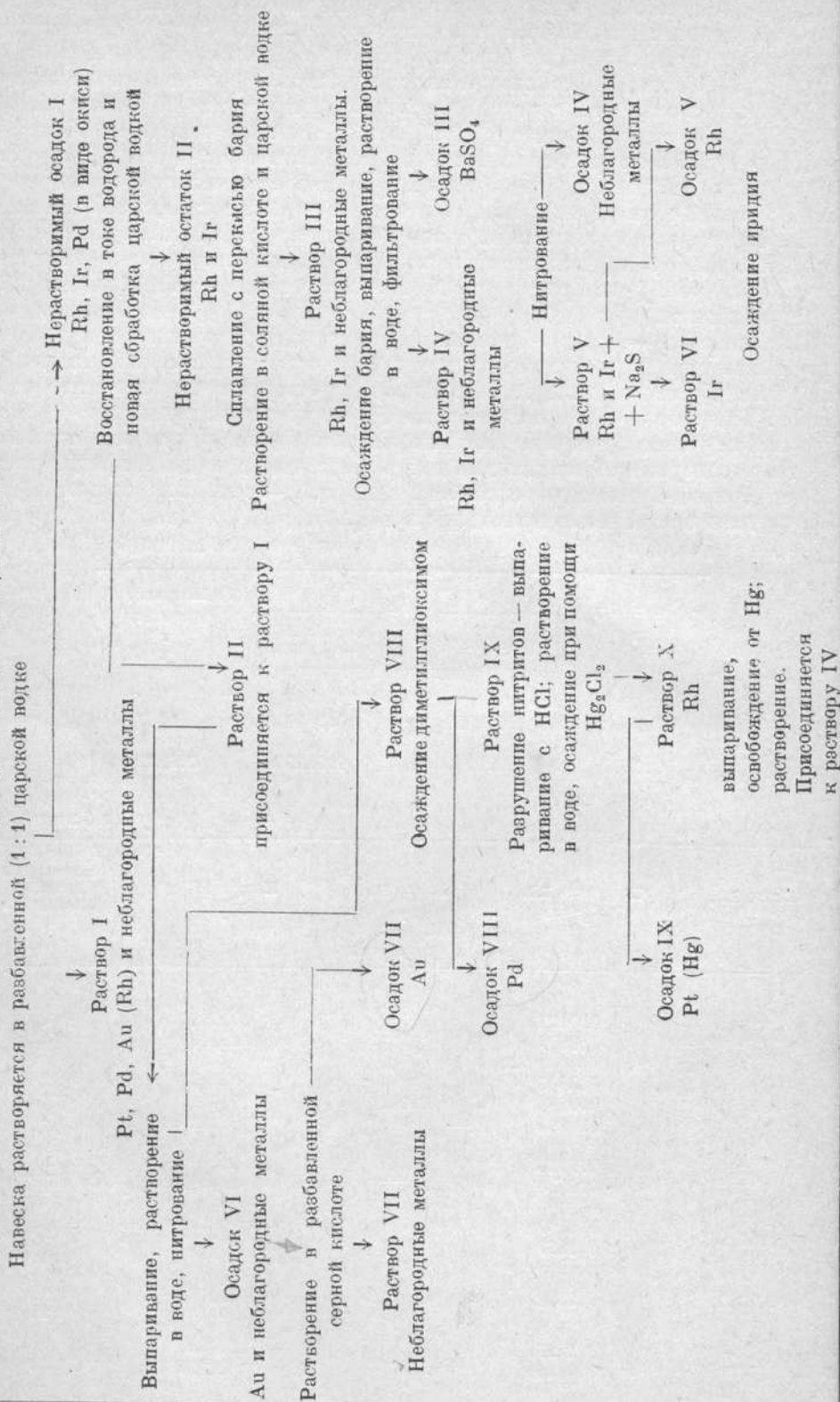
Таблица 4

Взято Iг, г	Получено Iг, г		Получено всего Iг, г
	по Мозеру	с основной солью ртути	
0.0102	0.0053	0.0054	0.0107
0.0204	0.0105	0.0106	0.0211

Таблица 5

Взято Rh, г	Получено Rh, г	Взято Iг, г	Получено Iг, г	Отношение количества родия к иридию $\frac{\text{Rh}}{\text{Iг}}$
0.0112	{ 0.0112 0.0109	0.0225	{ 0.0222 0.0230	$\frac{1}{2}$
0.0204	{ 0.0206 0.0208 0.0205	0.0116	{ 0.0117 0.0118 0.0115	$\frac{2}{1}$
0.0224	{ 0.0226 0.0220	0.0022	{ 0.0023 0.0022	$\frac{10}{1}$
0.1120	{ 0.1107 0.1117	0.0056	0.0060	$\frac{20}{1}$
0.1344	0.1334	0.0448	0.0440	$\frac{3}{1}$
0.1220	{ 0.1215 0.1225	0.0010	{ 0.0010 0.0012	$\frac{122}{1}$

## СХЕМА АНАЛИЗА КОНЦЕНТРАТОВ



Наконец, была изучена возможность определения родия и иридия при их совместном присутствии в растворе.

Для этого мы пользовались смесью титрованных растворов  $\text{Na}_3\text{RhCl}_6$  и  $\text{H}_2^{113}\text{IrCl}_6$ , переводили их в нитриты, из нитритного раствора определяли родий, осаждая его сернистым натрием, и в фильтрате разрушали нитриты соляной кислотой (предварительно проверив полноту осаждения родия). После этого определяли иридий одним из вышеописанных способов.

Чтобы убедиться, не влияет ли на точность анализов соотношение количеств родия и иридия, мы брали их для разных опытов в различных отношениях. Результаты показаны в табл. 5 (см. стр. 25).

В результате проделанной нами работы мы пришли к убеждению, что способ Гиббса дает достаточно точные результаты, не требует много времени и каких-либо редких реактивов и таким образом вполне применим в заводской обстановке. Мы пользуемся им при анализах шламов и заводских концентратов.

В заключение приводим схему разделения благородных металлов в концентратах, которой мы обыкновенно пользуемся.

### ВЫВОДЫ

1. Показано, что метод Гиббса количественного разделения родия и иридия вполне пригоден для введения в лабораторную практику.
2. Установлено, что определение иридия из раствора после отделения родия удобнее производить либо по бромид-броматному способу, либо при помощи основной соли ртути.
3. Предложена схема анализа концентратов применительно к способу Гиббса.

Поступило в редакцию  
21 марта 1946 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Isaburo Wada, Tamaki Nakazono. Ztschr. f. Anal. Ch. **80**, 69 (1930); Sci. Pap. Inst. Tokyo, **140**, 150 (1922/1924).
2. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Изв. Инст. платины АН СССР **11**, 135 (1933).
3. Н. К. Пшеницын. См. статью в этом выпуске.
4. Chemical News. Vol. VII, № 169 (1863).
5. L. Moser, H. Nackhofer. Monatsh. **59**, 54 (1932).