

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С Р  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
ИМ. Н. С. КУРНАКОВА

*На правах рукописи*

И. В. ПРОКОФЬЕВА

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ  
РАЗДЕЛЕНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
РОДИЯ И ИРИДИЯ

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ, ПРЕДСТАВЛЕННОЙ  
НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ  
КАНДИДАТА ХИМИЧЕСКИХ НАУК

*Москва — 1958*

Ч Е С С К А Я П Е Ч А Т А Н И Ц А

ИЗДАТЕЛЬСТВО И ПЕЧАТНИЦА

В. П. С. ПЕЧАТНИЦА

Москва 1971

Л. П. ПЕЧЕРНИКОВ

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ

член-корреспондент АН СССР

Н. К. ПШЕНИЦЫН

ИЗДАТЕЛЬСТВО И ПЕЧАТНИЦА  
В. П. С. ПЕЧАТНИЦА  
В. П. С. ПЕЧАТНИЦА

## ВВЕДЕНИЕ

В анализе платиновых металлов разделение родия и иридия, а также определение каждого из этих элементов представляет довольно трудную задачу.

Трудность определяется не только близостью химических свойств этих элементов, но также и тем обстоятельством, что в большинстве подлежащих анализу промышленных материалов, как родий, так и иридий присутствуют в незначительных количествах.

Особенно это относится к иридию.

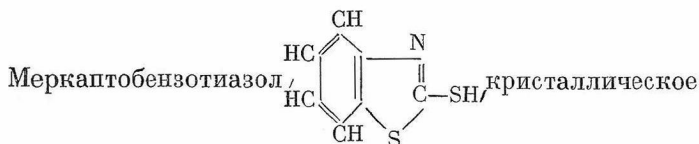
Несмотря на наличие в литературе описания ряда методик в практике химического анализа платиновых металлов используются лишь немногие, но выполнение некоторых из них тоже часто является сложным и длительным.

Поэтому, в настоящее время существует большая необходимость в разработке более простых, более быстрых и вместе с тем достаточно чувствительных и точных методов, как для определения малых количеств родия и иридия, так и для разделения этих элементов.

Учитывая существующие требования платиновой промышленности, было начато данное исследование, которое посвящено изучению некоторых весовых и потенциометрических методов определения родия и иридия.

Был проверен метод разделения родия и иридия меркаптобензотиазолом в присутствии сульфата трехвалентного титана. Изучались потенциометрические методы определения иридия (IV)  $TiCl_3$  и аскорбиновой кислотой. Для весового определения малых количеств родия и иридия были применены органические реактивы:  $\beta$ -аминонафталид тиогликолевой кислоты (тионалид) и тиомочевина.

**1. РАЗДЕЛЕНИЕ РОДИЯ И ИРИДИЯ  
2-МЕРКАПТОБЕНЗОТИАЗОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ  
СУЛЬФАТА ТРЕХВАЛЕНТНОГО ТИТАНА.**



вещество, хорошо растворимое в едких щелочах и органических растворителях (спирте, уксусной кислоте, ацетоне и др.). Реактив дешевый, технический продукт под названием каптакс применяют при вулканизации каучука. Меркаптобензотиазол с элементами образующими труднорастворимые сульфиды способен давать соединения, которые по мнению некоторых исследователей во многих случаях являются внутрикомплексными соединениями.

В сернокислом растворе сульфатов родия и иридия, содержащем щелочной сульфат и нагретом до кипения, меркаптобензотиазол образует с родием, в присутствии  $Ti_2(SO_4)_3$ , трудно растворимое соединение. Реакция протекает с ионной скоростью. Иридий в этих условиях осадка с меркаптобензотиазолом не образует.

В результате проведенного исследования было выяснено, что разделение родия и иридия меркаптобензотиазолом можно производить в широком интервале концентраций сернокислого натрия и серной кислоты в растворе. Применение радиоактивного изотопа иридия для контроля полноты разделения элементов показало, что в осадок вместе с родием попадает и некоторое количество иридия, находящегося в растворе. Родий в иридии обнаружен не был. Растворимость осадка, образованного родием с меркаптобензотиазолом, в разбавленной царской водке позволяет легко переосадить осадок и практически полностью отделить родий от иридия.

Предложена несколько измененная методика разделения родия и иридия меркаптобензотиазолом в присутствии  $Ti_2(SO_4)_3$ . Конечное определение родия производится прокаливанием осадка и взвешиванием металла, после восстановления в токе водорода. Иридий определялся осаждением тиомочевинной в присутствии титана после разрушения избытка меркаптобензотиазола кислотами ( $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ ,  $HClO_4$ ). Существенным преимуществом метода является большая чувствительность реакции осаждения родия меркаптобензотиазолом (0,1  $\mu$ /мл), быстрота отделения родия от иридия, возможность разделения элементов в сернокислых растворах.

## II. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ (IV) ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ ТИТРОВАНИЕМ.

Потенциометрические методы определения иридия подвергались широкому изучению (работы школы А. А. Гринберга и других исследователей), в результате чего было предложено большое число аналитических методик.

Использование потенциометрического метода в ходе анализа сложных производственных материалов, содержащих платиновые металлы, даже для определения одного элемента без отделения его от других, позволило бы ускорить выполнение анализа, повысить его точность и несколько упростить сложные схемы анализа.

### а) Определение иридия (IV) потенциометрическим титрованием $TiCl_3$ .

Несмотря на известный по литературным данным характер взаимодействия  $TiCl_3$  с комплексными хлоридами иридия (IV) этому методу было уделено внимание по той причине, что условия подготовки растворов, получающихся в ходе анализа, для титрования не были разработаны. Это обстоятельство не позволяло включить ранее указанный метод, а также другие известные по литературным источникам объемные методы определения иридия (IV) в схемы анализа производственных материалов.

Подготовка раствора для титрования должна была заключаться в обработке раствора окислителем с целью переведения иридия, присутствующего в растворе в различных состояниях валентности, полностью в четырехвалентное состояние.

В случае чистых и негидролизированных растворов комплексного хлорида иридия добавление хлорной воды позволяло окислить весь иридий (III) до иридия (IV).

Изучены условия определения иридия (IV) потенциометрическим титрованием  $TiCl_3$  в присутствии избытка окислителя. Титрование протекает с двумя скачками потенциала на кривой титрования: первый в момент полного перехода  $Cl_2 \rightarrow 2Cl'$ , второй — при восстановлении  $[IrCl_6]''$  до  $[IrCl_6]'''$ . В случае гидролизированных растворов необходимо предварительное выпаривание испытуемого раствора с соляной кислотой в присутствии хлористого натрия до сухих солей с последующим растворением остатка в соляной кислоте требуемой концентрации. Титрование позволяет определять иридий (IV) в присутствии Rh, Cu, Ni.

Для производственных растворов оказалась необходимой предварительная обработка царской водкой, с целью разруше-

ния присутствующих в растворе восстановителей, с последующим выпариванием с соляной кислотой в присутствии хлористого натрия.

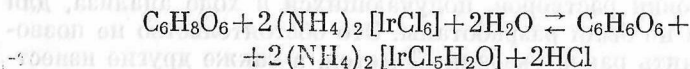
Относительная ошибка определения иридия в количествах 1—10 мг лежит в пределах  $\pm 5\%$ .

Метод определения иридия (IV) потенциометрическим титрованием был проверен на ряде промышленных материалов в производственных условиях и в настоящее время включен в схему анализа некоторых материалов на аффинажном заводе.

#### б) Определение иридия (IV) потенциометрическим титрованием аскорбиновой кислотой

В качестве восстановителя аскорбиновая кислота,  $C_6H_8O_6$ , применяется для объемного определения многих элементов (Fe, Au, Pt и др.). Наиболее важным для анализа свойством аскорбиновой кислоты является ее способность к обратимому окислению с образованием дегидроаскорбиновой кислоты.

Взаимодействие хлороиридата аммония с аскорбиновой кислотой происходит в согласии с уравнением:



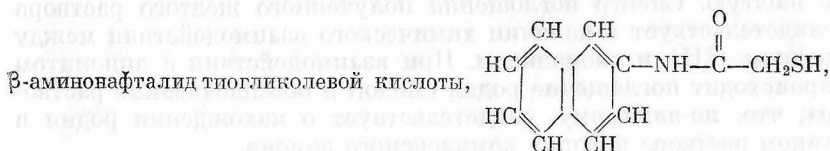
Будучи восстановителем более слабым, чем  $TiCl_3$  аскорбиновая кислота позволяет определять иридий (IV) в присутствии большего числа других элементов (Pt, Pd, Ru, Rh, Cu, Ni). Титр аскорбиновой кислоты можно определять по точной навеске хлороиридата аммония. Титрование производят без изоляции системы от кислорода воздуха.

Относительная ошибка определения иридия (IV) аскорбиновой кислотой в количествах 5—10 мг не превышает 5%.

Аскорбиновая кислота пригодна и для визуального определения иридия (IV) с дифениламином в качестве индикатора, как в чистом растворе его комплексного хлорида, так и в присутствии Pt, Rh, Cu, Ni.

Значительное сокращение времени анализа без ущерба для точности определения иридия, хорошая воспроизводимость результатов представляют преимущество методов титрования перед некоторыми весовыми методами определения иридия. Положительным моментом является возможность определения иридия в присутствии родия, без предварительного разделения этих элементов. Использование аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя позволяет в одной и той же пробе сначала определить иридий, а затем — сумму Rh + Ir каким либо из существующих методов (например, осаждением тиомочевинной).

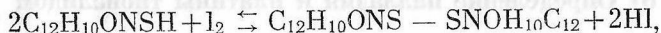
**III. ПРИМЕНЕНИЕ  $\beta$ -АМИНОНАФТАЛИДА  
 ТИОГЛИКОЛЕВОЙ КИСЛОТЫ (ТИОНАЛИДА)  
 К АНАЛИЗУ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ**



(тионалид) — твердое кристаллическое вещество с  $t^{\circ}$  пл. 109—111 $^{\circ}$  С, хорошо растворимое в уксусной кислоте, спирте, ацетоне. Тионалид принадлежит к группе реагентов, содержащих сульфгидрильную, —SH, группу. Элементы, для которых характерно образование устойчивой в присутствии воды связи Me — S имеют тенденцию к образованию труднорастворимых соединений с реактивами, содержащими тиольную группу (В. И. Кузнецов).

По мнению некоторых исследователей (Р. Берг и др.) эти соединения принадлежат к классу внутренних комплексных соединений.

Осадки, образуемые тионалидом с металлами во многих случаях имеют определенный состав, что позволяет использовать их в качестве весовой формы. Конечное определение можно производить как весовым путем, так и объемным. Возможность объемного определения основывается на способности тионалида обратимо окисляться иодом до дитионалида. Окислительно-восстановительная реакция, протекающая по уравнению:



может быть использована и для потенциметрического титрования. Имеется возможность использовать тионалид также для колориметрического и нефелометрического определения элементов.

Изучалось взаимодействие уксуснокислого раствора тионалида с комплексными хлоридами родия, иридия, а также платины и палладия.

**а) Определение родия и иридия тионалидом**

При исследовании действия тионалида на комплексные хлориды родия (III) и иридия (III) установлено, что количественное осаждение названных элементов наблюдается в растворах, концентрация соляной кислоты в которых не превышает 0,01 н. Родий и иридий осаждаются в виде соединений определенного состава,  $Rh(SNOH_{10}C_{12})_3$  и  $Ir(SNOH_{10}C_{12})_3$ , которые пригодны при определении в качестве весовой формы. Повышение содержания соляной кислоты в растворе приводит ко все менее пол-

ному осаждению родия и иридия тионалидом, а при концентрации  $\text{HCl}$ , превышающей 5 н, осадок не образуется. В случае родия при добавлении тионалида замечается изменение розовой окраски раствора, характерной для комплексных хлоридов, в желтую. Спектр поглощения полученного желтого раствора свидетельствует о наличии химического взаимодействия между родием (III) и тионалидом. При взаимодействии с анионитом происходит поглощение родия смолой и обесцвечивание раствора, что, по-видимому, свидетельствует о нахождении родия в таком растворе в форме комплексного аниона.

Следует отметить различное влияние изменения концентрации соляной или серной кислот в растворе на полноту осаждения родия и иридия тионалидом. Если увеличение концентрации соляной кислоты в растворе существенно понижает полноту осаждения как родия, так и иридия, то увеличение концентрации серной кислоты почти не сказывается на результатах определения родия, но в то же время, оказывает сильное влияние на полноту осаждения иридия тионалидом.

Предложены методики весового определения родия и иридия тионалидом. Конечное определение металлов можно производить взвешиванием осадка с последующим пересчетом на металл или взвешиванием металла после восстановления прокаленного осадка в токе водорода. Относительная ошибка определения родия в количествах 1—14 мг и иридия 1—20 мг лежит в пределах  $\pm 3,7\%$ . Чувствительность реакции для родия 0,4  $\gamma/\text{мл.}$ , в случае иридия — 1  $\gamma/\text{мл.}$

## б) Определение палладия и платины тионалидом

При действии уксуснокислого раствора тионалида на раствор комплексного хлорида палладия (II) образуется оранжевый осадок, который по составу отвечает соединению  $\text{Pd}(\text{SNOH}_{10}\text{C}_{12})_2$ . Увеличение концентрации соляной кислоты в растворе мало сказывается на полноте осаждения палладия и даже в растворе 10 н по соляной кислоте тионалид выделяет в осадок до 90% присутствующего в растворе палладия. Соединение палладия растворимо в бензоле, что отличает его от других соединений платиновых металлов с тионалидом.

В кипящем водном растворе хлороплатината натрия ( $\text{pH} \approx 3$ ) при добавлении избытка уксуснокислого раствора тионалида выделяется желтый рыхлый осадок. Термографическое исследование показало, что осадок неоднороден и загрязнен продуктом окисления тионалида — дитионалидом. Продолжительное промывание ледяной уксусной кислотой или спиртом приводит к получению однородного осадка, по составу отвечающему соединению  $\text{Pt}(\text{SNOH}_{10}\text{C}_{12})_2$ . Подобное соединение получено также при действии тионалида на раствор хлороплатинита



калия. Увеличение концентрации соляной кислоты в растворе приводит ко все менее полному осаждению платины тионалидом, но из раствора 10 н по соляной кислоте все же выделяется в осадок до 50% находящейся в растворе платины.

Реакции осаждения палладия и платины тионалидом обладают довольно большой чувствительностью. Окрываемый минимум — десятые доли  $\gamma$ /мл.

#### IV. ПРИМЕНЕНИЕ ТИОМОЧЕВИНЫ К АНАЛИЗУ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Литературные данные по применению тиомочевины в анализе платиновых металлов, помимо применения этого реактива в колориметрии (определение осмия, рутения и палладия), ограничивались лишь использованием его для выделения микроколичеств иридия после отделения от родия в серноокислом растворе (Поллард).

##### а) Определение родия, иридия, рутения, палладия и платины тиомочевинной

Целью исследования являлось применение тиомочевины для весового определения, в первую очередь родия и иридия, а также рутения, палладия и платины.

Исследования показали, что разложение первоначально образующихся растворимых тиомочевинных комплексных соединений при нагревании в серной кислоте позволяет количественно выделить иридий и родий в виде осадков сульфидного характера.

Определение полноты осаждения иридия с помощью радиоактивного изотопа показало, что в растворе остаются десятые доли мг иридия на 1 литр раствора. Конечное определение элементов производят взвешиванием металла после прокаливании осадка в токе водорода. Метод достаточно чувствительный, заметный осадок образуется для родия еще при концентрации 2  $\gamma$ /мл., а в случае иридия — 4  $\gamma$ /мл.

Анализ выделяющихся осадков сульфидного характера показал, что они имеют переменный состав, зависящий от температуры серноокислого раствора, из которого они были выделены. По этой причине осадки не пригодны в качестве весовой формы. Относительная ошибка определения родия в количествах 3—22 мг., а иридия 2—11 мг. не превышает  $\pm 3\%$ .

Выделение из растворов комплексных хлоридов рутения, палладия и платины путем разложения их комплексных тиомочевинных соединений при нагревании в серной кислоте привело также к удовлетворительным результатам, что представляет интерес с точки зрения количественного выделения из раствора суммы всех платиновых металлов.

Появление осадков сульфидного типа при нагревании сернокислых растворов для каждого из элементов происходит в определенном интервале температур. Рутений начинает образовывать осадок в сернокислом растворе при нагревании его до 120—140° С, родий — 150—170° С, иридий — 180—190, а палладий и платина — при нагревании раствора до ~ 200° С.

### б) Применение тиомочевины для концентрирования платиновых металлов

Обзор известных химических методов выделения платиновых металлов из растворов показывает, что несмотря на многие достоинства используемых методов и реагентов, ни один из них не позволяет количественно выделить иридий вместе с другими платиновыми металлами.

Экспериментальными данными показано, что метод разложения тиомочевинных комплексных соединений при нагревании их в серной кислоте позволяет выделить из раствора количественно не только платину, палладий, родий, рутений, но и иридий. Таким образом тиомочевина оказалась пригодной в качестве группового реагента для осаждения платиновых металлов.

Большая склонность элементов группы платины к образованию комплексных соединений с тиомочевинной, их способность образовывать труднорастворимые в кислых растворах сульфиды позволили применить тиомочевину для извлечения платиновых металлов из растворов, содержащих значительные количества примесей неблагородных элементов, т. е. использовать этот реагент с целью обогащения.

На синтетических растворах, а затем и производственном материале (никелевый шлам) показано, что платиновые металлы (Pt, Pd, Ru, Rh и Ir) извлекаются тиомочевинной количественно из растворов, содержащих значительно превосходящие количества таких примесей как Fe, Ni, Cu, Pb и др.

Сочетание нескольких способов отделения платиновых металлов от неблагородных элементов (осаждение тиомочевинной, гидrolитический метод и ионный обмен) позволяет получить чистую сумму платиновых металлов, анализ которой можно производить затем по одной из известных схем.

Приведены примеры определения суммы платиновых металлов, а также отдельных элементов выделенной суммы.

### ВЫВОДЫ

1. Проверен метод разделения родия и иридия в растворе их сульфатов 2-меркаптобензотиазолом в присутствии восстановителя  $Ti_2(SO_4)_3$ .

2. Установлено с помощью радиоактивного изотопа иридия, что осадок соединения родия с 2-меркаптобензотиазолом захватывает некоторое количество присутствующего в растворе иридия. Переосаждение осадка практически полностью освобождает родий от примеси иридия.

3. Выяснены условия подготовки растворов, получающихся в ходе анализа и содержащих иридий, для титрования, благодаря чему метод потенциометрического определения иридия (IV) был включен в схему анализа некоторых производственных материалов на аффинажном заводе.

4. Разработана новая методика определения иридия (IV) потенциометрическим титрованием аскорбиновой кислотой в растворе комплексных хлоридов иридия (IV).

5. Показано, что применение аскорбиновой кислоты позволяет определять иридий в присутствии платины, палладия, родия, рутения, меди, никеля.

6. Выяснены условия количественного определения родия  $\beta$ -аминонафталидом тиогликолевой кислоты (тионалидом) в растворе комплексных хлоридов родия (III) и определен состав выделяющегося осадка.

7. Установлено, впервые, что иридий может быть количественно выделен из раствора комплексных хлоридов иридия (III) тионалидом в виде соединения определенного состава.

8. Показано, что платина и палладий также количественно осаждаются тионалидом в растворе их комплексных хлоридов, не содержащих избытка соляной кислоты.

9. Выяснено, что при взаимодействии хлороплатината натрия с тионалидом происходит восстановление платины (IV) до платины (II) и образуется соединение состава  $Pt(SNOH_{10}C_{12})_2$ .

10. Разработан новый весовой метод определения родия и иридия тиомочевинной, основанной на разложении комплексных тиомочевинных соединений этих элементов при нагревании в серной кислоте.

11. Установлено, что тиомочевина может служить групповым реагентом на платиновые металлы, т. е. с ее помощью можно количественно осадить родий, иридий, рутений, палладий и платину.

12. Доказано, что тиомочевина пригодна в качестве реагента для извлечения платиновых металлов из растворов, содержащих значительно превосходящие количества неблагородных элементов и может быть применена для концентрирования платиновых металлов с целью обогащения.

\* \* \*

ОПУБЛИКОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ,  
ВОШЕДШИЕ В ДИССЕРТАЦИЮ.

1. Н. К. Пшеницын и И. В. Прокофьева. Изв. сект. платины, вып. 30, 176 (1955).
2. Н. К. Пшеницын и И. В. Прокофьева. Ж. неорг. хим. т. II, вып. I, 569 (1957).
3. Н. К. Пшеницын и И. В. Прокофьева. Ж. неорг. хим. т. III, вып. IV, 996 (1958).
4. Авторское свидетельство № 7122.

Подписано к печати 22/IX 1958 г. Формат 60×92<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
печ. л. 0,75 Тираж 175 экз. Т-09913. Тип. заказа 923

Бесплатно

Издательство Академии наук СССР, Москва, Б-64,  
Подосенский пер., д. 21