

Über die Fällbarkeit des Iridiums und Rhodiums und eine Trennung Palladium—Iridium mit Thioformamid.

Von

E. Gagliardi und R. Pietsch.

Aus dem Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 2. Jan. 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 17. Jan. 1952.)

Als weiterer Beitrag zur Kenntnis der Sulfidfällungen mit Thioformamid in der Platinreihe soll über die Abscheidung des Iridiums und Rhodiums sowie über eine Möglichkeit sulfidischer Trennung des Palladiums vom Iridium berichtet werden.

A. Fällbarkeit des Iridium- bzw. Rhodiumsulfids.

Zur Fällung des Iridiums als Sulfid wird in der Literatur wenig erwähnt. Ir sei zwar durch H_2S in saurer Lösung fällbar, allerdings nach vorangehender Reduktion und längerer Zeit¹. *Claus* berichtet über eine Reduktion unter Schwefelausscheidung², die von sehr wenig Sulfidfällung begleitet ist. Bessere Resultate als durch Fällung aus saurer Lösung mit H_2S soll man durch Zusatz von Na_2S und nachheriges Ansäuern bekommen¹. Rein werden Ir_2S_3 und IrS_2 nicht mit H_2S , sondern nach anderen Methoden erhalten³.

In die gleiche Richtung weist auch eine Angabe von *F. Mylius* und *A. Mazucchelli*⁴, wonach die Reduktionsgeschwindigkeit bei H_2S -Einleiten in der Reihenfolge Pd—Ru—Pt—Rh—Os—Ir abnimmt, also beim Ir am geringsten ist. Eine ähnliche Angabe über die Beständigkeit der Edelmetallsulfide ihren Lösungen gegenüber⁵ besagt, daß Iridium-

¹ *F. P. Treadwell* und *W. D. Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, S. 556.

² *C. Claus*, Ein Beitrag zur Chemie der Platinmetalle. Festschr. Univ. Kasan, S. 27.

³ *Gmelin*, Handbuch der anorganischen Chemie, Syst. 67, S. 76.

⁴ *Z. anorg. allg. Chem.* 89, 18 (1918).

⁵ *Chem. Abstr.* 1949, 7362.

sulfid von allen Edelmetallsulfiden das unbeständigste ist, in die Salzlösung eines anderen Edelmetalles gegeben, dieses als Sulfid niederschlägt und selbst in Lösung geht. Es zeigt sich also, daß die Fällung von Ir als Sulfid auf jeden Fall weit schwieriger durchzuführen sein wird als etwa die von Pd oder Pt, die den Anfang bzw. die Mitte der erwähnten Fällungsreihe bilden.

Experimenteller Teil.

Herstellung und Titer der Ir-Lösung. Das metallisch kompakte Ir wurde in einer Zinkschmelze, die sich unter einer Schicht von geschmolzenem KCl + NaCl befand, in Lösung gebracht. Der erstarrte Zinkregulus wird in HCl gelöst. Das fein verteilte Ir wird mit HCl gewaschen und getrocknet, dann in NaOH—NaClO₃ geschmolzen und so in säurelösliches Oxyd übergeführt. Nach Zusatz von HCl färbt sich die Lösung blau bis grün. Die Titerstellung erfolgte nach R. Gilchrist⁶.

Fällungen. Zunächst wurden Versuche in salz- und in schwefelsaurem Medium bei verschiedenen Normalitäten gemacht. Eine quantitative Fällung war dabei nicht zu erreichen. Im Filtrat, das licht- bis dunkelgelb gefärbt war, konnte immer Ir nachgewiesen werden. Es zeigte sich ein starker Einfluß von Säurekonzentration, Menge und Einwirkungszeit des Fällungsmittels auf die Ausfällung. Im folgenden wurde genau festgestellt, inwieweit diese Faktoren zu einer möglichst quantitativen Ausbeute an Iridiumsulfid beitragen. Stets wurden 22,8 mg Ir als Chlorid in 100 ml Lösung verwendet. Schon beim Zusatz der ersten Tropfen Thioformamid hellt sich die dunkelbraune Lösung auf, wird klar und fast farblos, danach grünlich, trübt sich langsam und es fällt ein brauner Niederschlag. Nach Filtration auf Blaubandfilter wird dieser mit heißem H₂O gewaschen, im Porzellantiegel getrocknet, danach mit gesättigter NH₄Cl-Lösung durchtränkt, um nicht ein Verpuffen des durch Abrösten des Sulfids entstandenen Oxyds mit Filterkohle befürchten zu müssen, vorsichtig verascht, im H₂-Strom bis zur Konstanz geglüht und als Metall ausgewogen.

Auch durch Anwendung eines Rührwerkes während der Fällung oder durch Zugabe von HgCl₂ wurde erfolglos versucht, die Fällung quantitativ zu gestalten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß für eine möglichst vollständige Fällung folgende Punkte günstig sind: 1. größerer Überschuß und lange Einwirkungszeit des Fällungsmittels und 2. höhere Salzsäurekonzentration. Eine Versuchsreihe, die diesen Bedingungen entgegenkommt und nur die Einwirkungszeit variiert, wurde angesetzt. Zu der an HCl 2,5 n-Lösung wurden 16 ml 10%iges Fällungsmittel zugegeben und diese Ansätze verschieden lange auf dem Wasserbad stehen gelassen. Nach 10 Min. waren die Lösungen bereits orangebraun und bald darauf der Niederschlag ausgefallen, der sich gut filtrieren und auswaschen ließ. Das Filtrat war nur mehr ganz schwach gelb, doch trat nach neuerlicher Zugabe von Thioformamid Nachfällung ein; daher wurde nunmehr das Fällungsmittel in Intervallen von je 1 Std. (insgesamt 40 ml) zugesetzt. Die Einwirkungszeit betrug 3 Stdn. Von den vorgelegten 22,8 mg Ir wurden 19,8 mg (87%) ausgefällt. Bei Betrachtung der verschiedenen Versuche scheint es zwar möglich, Ir durch Anwendung extremer Bedingungen quantitativ zu erfassen, doch ist

⁶ J. Amer. chem. Soc. 57, 2570 (1935).

damit ein praktischer Zweck infolge der großen Mengen des anzuwendenden Fällungsreagens und wegen der längeren Dauer nicht gegeben.

Unter analogen Bedingungen wurden auch mit H_2S Fällungen durchgeführt, bei bis zu 4 Stdn. dauernder Einwirkung auf 1,2 bis 2,1 n HCl-Lösung, wobei maximal eine Fällungsausbeute von 74% zu erreichen war.

Herstellung und Titer der Rhodiumlösung. Die Lösung wurde nach der Methode von *C. Claus*⁷ dargestellt. Das Na_3RhCl_6 wurde in H_2O gelöst und der Titer nach *Gutbier* und *Rieß*⁸ durch Fällen von Rh mit Hydrazinsulfat gestellt.

Fällungen. Hier verläuft der Fällungsvorgang besonders auffällig anders als etwa beim Pd oder Pt, während verschiedene Hinweise auf Ähnlichkeit mit Ir vorhanden sind. Nach Zugabe des Fällungsmittels zur heißen Lösung ist zunächst lediglich eine Änderung der Farbe von rot auf goldgelb festzustellen; Trübung oder Fällung tritt nicht ein. Danach beginnt eine von der Temperatur der Fällungslösung abhängige, mehr oder weniger starke Gasentwicklung. Erst nach einiger Zeit trübt sich langsam die Lösung. Nach und nach fällt ein gelb- bis orangefarbiger Niederschlag aus, der sich schwer zu Boden setzt. Bei genügender Säurekonzentration und weiterem Kochen wandelt sich dieser Niederschlag in einen dunkelbraunen, feinpulverigen um, der sich aber nur schlecht filtrieren und auswaschen läßt. In salzsaurem Medium liegen die Werte bei optimalen Bedingungen um zirka 4,5% unter dem Sollwert.

Im Gegensatz zur Abscheidung von Rh mit H_2S , das — nach Literaturangaben — aus schwefelsaurer Lösung nicht quantitativ erfaßt wird, gelingt mit Thioformamid quantitative Fällung.

Es wurden in einer Versuchsserie 24,5 mg Rh in 50 ml einer 16 Vol.-% H_2SO_4 enthaltenden Lösung mit etwa 15 ml 10%igem Fällungsreagens versetzt und im Druckgefäß auf siedendem Wasserbad stehen gelassen. Am Boden des im Druckgefäß befindlichen Becherglases setzen sich bald große, orangegefärbte Flocken ab; die überstehende Lösung ist noch undurchsichtig schwarzbraun gefärbt, hellt sich aber nach 30 Min. auf. Der Niederschlag bleibt orange bis braun gefärbt und ist gut filtrier- und auswaschbar. Das Filtrat ist Rh-frei. Die quantitative Überprüfung ergab die überraschende Feststellung, daß die Werte durchwegs zu hoch liegen, wobei der Überwert im Durchschnitt bei 11% liegt. Versuche auf dem Wasserbad ohne Druckgefäß zeitigten ähnliche Resultate. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich dabei um einen Rest an Kohlenstoff, weil der Niederschlag vermutlich nicht reines Rh_2S_3 , sondern eine Zwischenverbindung von Rh mit Thioformamid darstellt, also selbst schon C enthält. *Th. Wilm*⁹ hat gefunden, daß Rh im Leuchtgasstrom C unter Volumvergrößerung aufnimmt und nach Glühen an der Luft noch 11,2% C zurückgehalten werden, was ungefähr der Verbindung RhC entspricht. Es wurde versucht, Rückstände von C durch langes Glühen zu entfernen, was allerdings nicht einmal im reinen O_2 -Strom in der Gebläseflamme gelang, wobei auch dies mit den Beobachtungen von *Wilm* übereinstimmt.

Von Interesse ist diese Mitteilung der Reaktion des Rh und Ir für den noch zu besprechenden Mechanismus der Thioformamidfällungen.

⁷ *C. Claus*, Ein Beitrag zur Chemie der Platinmetalle. Festschr. Univ. Kasan, S. 70.

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. **42**, 1437 (1909).

⁹ Ber. dtsh. chem. Ges. **14**, 877 (1881).

B. Trennung des Palladiums vom Iridium.

Bei Betrachtung der Einzelfällungen von Pd und Ir findet man grundlegende Unterschiede im Fällungsablauf, die wohl mit den allgemeinen chemischen Eigenschaften dieser Elemente erklärt werden können. Pd als das auch mit H_2S am leichtesten fällbare Platinmetall, fällt in kurzer Zeit und wenig abhängig von der Säurekonzentration quantitativ, während Ir, als mit H_2S nur schlecht und nicht quantitativ fällbares Platinmetall, auch mit Thioformamid nur schlecht und langsam reagiert. Während beim Pd die Fällung in wenigen Sek. erfolgt, höchstens bei hohen Säurekonzentrationen eine Zwischenverbindung erkennen läßt, ist der Fällungsablauf beim Ir ein wesentlich anderer. Hier erfolgt zuerst überhaupt keine Fällung, lediglich die dunkle, meist undurchsichtig braun gefärbte Lösung wird schlagartig aufgehellt, jedoch ohne Fällungsvorgang. Zunächst ergibt sich ein als Reduktionsintervall zu bezeichnender Zeitraum, währenddessen das Thioformamid auf die Ir-Lösung reduzierend einwirkt; erst nach einer gewissen, von der Temperatur abhängigen Zeitspanne tritt langsam Fällung ein, die aber auch in besonders günstigen Fällen nie quantitativ ist.

Von diesen Überlegungen ausgehend, wurde der Gedanke auf eine mögliche Trennung des Pd vom Ir gelenkt. In einer Zeit, in der Pd bereits quantitativ gefällt wurde, ist Ir höchstens erst reduziert. Selbst wenn eine Fällung eingetreten wäre, so wäre dies höchstens zu einem ganz geringen Prozentsatz geschehen und ließe sich durch Umfällen leicht entfernen. Freilich muß bedacht werden, daß Platinmetalle, die, einzeln vorliegend, ganz eindeutige Reaktionen liefern, bei ihrem gemeinsamen Vorliegen diese Reaktionen vielfach überhaupt verlieren oder zumindest stark modifizieren, so daß man auf keines der beiden Metalle schließen kann.

Jedoch sind Faktoren, die für eine gute Fällung des Pd günstig sind, für eine Fällung des Ir ausgesprochen ungünstig. Kurze Fällungszeit, die für quantitative Erfassung des Pd genügt, ist für die Ir-Fällung ungünstig; kleiner Thioformamidüberschuß, der für die Fällung des Pd ohne weiteres ausreicht, ist für eine Ir-Fällung viel zu gering. Ferner ist auch eine mindere — im Bereich der besten Fällbarkeit des Pd liegende — Säurekonzentration für eine Ir-Fällung zu niedrig. Ebenso verhält es sich mit Rühren während der Fällung; dieses beschleunigt die Fällung des Pd und gewährleistet ein gutes flockiges Ausfallen und ein Nicht-ankleben des Niederschlages an der Glaswandung. Dazu kommt noch — wenn wir die Sulfidfällungsreihe betrachten — ein Umstand, der in der Natur der Sulfide von Pd und Ir gelegen ist⁵. Daraus folgend, müßte Iridiumsulfid, in eine Lösung von Pd gebracht, dieses ausfällen und selbst dabei in Lösung gehen. Es ist daher zu erwarten, daß Ir kaum mit-

gefällt wird, vor allem dann nicht, wenn man rasch arbeitet, um die Zeit des Reduktionsintervalles nicht zu überschreiten.

Experimenteller Teil.

Die Lösung von Palladium- und Iridiumchlorid wird mit soviel Salzsäure versetzt, daß die Lösung, auf 100 ml verdünnt, etwa 1 bis 1,5 n ist. Dann wird sie zum Sieden erhitzt und ein Rührwerk eingeschaltet; entlang des Rührers wird nun die 10%ige Lösung des Fällungsreagens zufließen gelassen, um das Pd auszufällen, nach der bei der Einzelfällung des Pd angegebenen Art. Vom ersten Moment der Zugabe des Fällungsmittels an gerechnet, läßt man das Rührwerk zirka 20 Sek. laufen, hält es dann an, stellt die Flamme ab, spült den Rührer ab, verdünnt mit kaltem H_2O auf das doppelte Volumen und filtriert sofort durch Absaugen auf einen Jenaer Glasfiliertiegel G 4, wobei darauf zu achten ist, daß im Tiegel vor dem Eingießen der Fällungslösung bereits eine geringe Menge heißen Wassers vorhanden ist. Man muß beim Absaugen besonders anfangs vorsichtig sein, da das Palladiumsulfid bei zu starkem Sog durch die Filterplatte gerissen wird. Der auf dem Glasfilter befindliche Niederschlag wird mit heißem Wasser gewaschen, ein Trockensaugen des Niederschlages während der Filtration soll vermieden werden.

Bereits nach der ersten Fällung konnte im Niederschlag Iridium mit qualitativen Nachweismethoden, wie Schwefelsäure und Ammoniumnitrat, Benzidinacetat und Leukomalachitgrün, nicht nachgewiesen werden. Ebenso war im gelben Filtrat Palladium nicht nachzuweisen. Da diese Nachweismethoden jedoch relativ wenig empfindlich sind, wurde der Niederschlag wieder aufgelöst und umgefällt, um gegebenenfalls geringe Mengen von mitgefallenem Ir, das neben der großen Menge Pd nicht nachgewiesen werden konnte, sicher zu entfernen. Um den Niederschlag in Lösung zu bringen, wurde er mit konz. Salzsäure und Wasserstoffperoxyd behandelt. Beide Reagenzien sollen vom p. A.-Grad sein, das Wasserstoffperoxyd möglichst hochprozentig. Ferner muß man Sorge tragen, daß bei der auftretenden starken Gasentwicklung keine Verluste entstehen. Bewährt hat sich ein schmaler Stehkolben mit möglichst engem Hals, durch den der Tiegel auf den Boden des Gefäßes gebracht wird. Portionenweise werden HCl und H_2O_2 in den Glasfiliertiegel einfließen gelassen. Der Kolben mit dem Filter wird vorsichtig auf dem Wasserbad erwärmt und die Gasentwicklung abgewartet. Durch Herunternehmen vom Bad, schiefes Halten und Schwenken kann man sich davon überzeugen, daß der Niederschlag von der Sinterplatte weggelöst wurde. Ist das noch nicht der Fall, wird neuerlich HCl und H_2O_2 zugegeben. Nach beendeter Auflösung wird der Kolben über einem Drahtnetz solange erhitzt und der Inhalt in geringem Maße sieden gelassen, bis sich an der Öffnung des Glaskolbens mit Jodkalium-Stärkepapier kein Chlor mehr nachweisen läßt, was nach etwa 10 Min. der Fall ist. Sodann wird der Tiegel aus dem Kolben genommen, mit Wasser gut ab- und durchgespült und die Lösungen in einem Becherglas vereinigt. Man kocht noch $\frac{1}{2}$ Std., um alles H_2O_2 zu zerstören, und setzt dann der Lösung für je 100 ml Lösungsvolumen 10 ml konz. HCl zu. Nunmehr ist die Lösung für die in gleicher Weise erfolgende Fällung bereit.

So kann der Palladiumniederschlag umgefällt werden, ohne Verluste von Pd befürchten zu müssen. Bei der zweiten Fällung wird dann eben nicht mehr auf einen G-4-Tiegel abgesaugt, sondern auf ein Blaubandfilter filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Die weitere Verarbeitung des

Pd-Sulfids erfolgt in der gleichen Weise, wie bei der Einzelfällung des Pd angegeben.

Die nach der Abtrennung des Palladiums anfallenden Filtrate werden vereinigt, das Iridium wird durch Hydrolyse gefällt. Die erhaltenen Werte dieser Fällung waren bei einer Einwaage von 20 mg um durchschnittlich 0,2 bis 0,4 mg zu hoch. Am günstigsten erwies sich noch Eindampfen bis fast zur Trockene, während Neutralisation der Säure mit Ätznatron höhere Fehler ergab, je nach der Provenienz des NaOH. Auf keinen Fall war der geringe Mehrwert auf in den Filtraten befindliches Pd zurückzuführen. Es muß sich dabei um Verunreinigungen handeln, die durch HCl, H₂O₂ und NaOH in die Lösungen eingeschleppt werden und bei der Fällung des Iridiums bei pH = 6 ebenfalls ausfallen oder zumindest okkludiert werden. Auf Verunreinigung des Fällungsmittels kann dieser Überwert nicht zurückzuführen sein, da parallel durchgeführte Versuche mit besonders gereinigtem Thioformamid die gleichen Fehler ergaben.

Es ist jedenfalls festzustellen, daß es bei einer geringeren bis gleichen Menge Iridium neben Palladium möglich ist, die beiden Metalle in saurem Medium zu trennen. Bereits bei einmaligem Umfällen war in diesem Falle die Abtrennung quantitativ gelungen.

Unter diesen Bedingungen ist auch der sichtbare Fällungsablauf genau so wie bei der Einzelfällung des Palladiums. Wenn jedoch die Menge des in Lösung vorhandenen Iridiums größer als die des Palladiums war, trat Mitfällung ein, die auch durch mehrmaliges Umfällen nicht beseitigt werden konnte.

Tabelle I.

In der Lösung vorhanden		Verhältnis Pd : Ir	Gefunden mg Pd	Fehler %
mg Pd	mg Ir			
80,3	22,8	4 : 1	80,0	— 0,4
40,15	22,8	2 : 1	40,15	± 0,0
40,15	45,6	1 : 1	39,95	— 0,5
40,15	91,2	1 : 2	40,98	+ 2,0
16,06	57,0	1 : 4	17,42	+ 8,0

Aus dieser Tabelle ist das oben Gesagte über die Fällungsverhältnisse bei wechselnden Mengen von Pd und Ir zu entnehmen.

Zusammenfassung.

Es werden Versuche zur Fällung des Iridiums und Rhodiums mit Thioformamid in sauren Medien beschrieben. Dabei und bei Parallelversuchen mit H₂S kommt man zum Schluß, daß Iridium sulfidisch nicht quantitativ fällbar ist. Die Ausbeute mit Thioformamid beträgt im besten Falle 87%. Rhodium läßt sich quantitativ fällen. Ein Überwert rührt von aufgenommenem Kohlenstoff her. Eine Trennung des Palladiums vom Iridium wird beschrieben. Dabei ergeben sich gute Werte, wenn die Menge des Iridiums kleiner oder gleich groß der Menge des Palladiums ist. Beleganalysen für die Trennung werden beigebracht.