

ODDĚLOVÁNÍ RUTHENIA A PALLADIA  
ZE SMĚSI ŠTĚPNÝCH PRODUKTŮ

1. část : Oddělování  
ruthenia a palladia  
sirovodíkem.

Ctirad Konečný

Václav Jeřábek

Obsah :

Úvod .....	1
Rozpouštění kovového Ru ...	2
Oddělování Ru z roztoků :	
1. metody oxidační .....	13
2. metody srážecí .....	17
Stanovení Ru .....	20
Rozpouštění kovového Pd ..	30
Srážení Pd jako PdS .....	30
Stanovení a oddělování Pd organickými činidly .....	31
Závěr .....	33
Seznam literatury .....	35

SEPARACE RUTHENIA ZE SMĚSI  
ŠTĚPNÝCH PRODUKTŮ.

1. část : Separace ruthenia  
sirovodíkem.

Dokonalé oddělení lehkých kovů platinových ze směsi štěpných produktů a z průmyslových odpadů patří v poslední době k aktuálním problémům. Zejména ruthenium způsobuje mnoho nesnází tím, že přechází do různých valenčních stavů, ale především proto, že v prostředí kyseliny dusičné tvoří řadu velmi stabilních komplexů, které dokonalé odstraňování ruthenia z dusičnanových roztoků značně ztěžují. Tyto komplexy způsobují, že selhávají běžné metody oddělování (metoda sirovodíková a její modifikace, na př. srážení thionalidem), není dosud známa spolehlivá metoda k dokonalé separaci ruthenia na iontoměničích a extrakcemi, neboť ruthenium přechází částečně do všech frakcí. Z toho důvodu byly zopakovány běžné metody izolace ruthenia s přihlédnutím k tomu, aby mohla býti vypracována vhodná modifikace těchto metod, které by umožňovaly nebo usnadňovaly vyřešení některého z problémů, souvisejících s odstraňováním ruthenia.

V této zprávě jsou probrány některé oxidační metody vedoucí k odstraňování ruthenia jako  $\text{RuO}_4$ , dále kolorimetrické stanovení ruthenia a konečně výsledky pokusů se srážením ruthenia sirovodíkem, prozatím z prostředí chloridového. Některé metody, o nichž je ve zprávě zmínka, byly prováděny orientačně a protože dosud nebylo jejich použití při práci zapotřebí, nebyla jim dále věnována větší pozornost. Zvláštní pozornosti bude ještě zasluhovat studium rozpouštění siričků ve vodných roztocích alkalických chlornanů, protože je to metoda prakticky nepoužívaná a zdá se býti jednodušší než metoda lučavková. Neméně závažným úkolem bude v dalším období

sledováním možnosti separace ruthenia z prostředí kyseliny dusičné.

### Rozpouštění kovového ruthenia.

Metody pro rozpouštění kovového ruthenia byly vyzkoušeny hlavně ze dvou důvodů :

- 1) vzorky ruthenia ( i radioruthenia ) bývají často dodávány v elementární formě,
- 2) konečným produktem mnoha způsobů regenerace nebo izolace ruthenia z různých odpadů a zbytků bývá kov.

Metody používané k rozpouštění kovového ruthenia lze rozdělit na dvě skupiny :

- 1) rozpouštění ruthenia v roztocích některých solí silných oxydačních vlastností, jež se hodí jen tehdy, je-li kov jemně práškovitý,
- 2) tavení ruthenia ve směsích různých solí se silnými oxydačními účinky,
- 3) tavení ruthenia s některými kovy, s nimiž dává lehce rozpustné slitiny. K této metodě nutno sáhnouti tehdy, je-li ruthenium přítomno v těžce rozpustných slitinách, zejména s jinými platinovými kovy.

Rozpouštění ruthenia v kyselinách je zdlouhavé, zejména tehdy, je-li kovové ruthenium kompaktní nebo hrubě zrnité, neboť ani horkou a koncentrovanou kyselinou sírovou není kompaktní kov napadán vůbec, práškovitý kov se rozpouští nepatrně (1) (2) (18) (19), kyselinou dusičnou je dokonce passivováno (2) (4). Podle HEMYHO (5) se za nepřítomnosti vzduchu kovové ruthenium nerozpouští v kyselinách vůbec, ani v lučavce ne. Podle MATIGNONA (6) (7) (18) reaguje rutheniová houba s koncentrovanou kyselinou solnou sycenou kyslíkem při normální teplotě pomalu, úplně se podařilo ruthenium rozpustiti v zatavené trubici při 125°C. Jen oxydační činidla energičtější než lučavka ( koncentrovaná HCl nebo HNO<sub>3</sub> s nadbytkem chlorečnanu draselného ) rozpou-

štějí ruthenium dosti intenzivně, dle některých autorů dokonce za explose (18) (19).

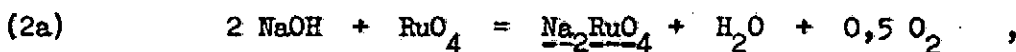
Pohodlně lze kovové ruthenium rozpustiti ve vodných roztocích alkalických chlornanů nebo alkalických hydroxydů nasycených chlorem, neboť rozpouštění probíhá i za normální teploty (1) (5) (7) (8) (9) (10) (11) (12) (13) (14) (18) (21), při čemž se ruthenium oxyduje až na  $\text{RuO}_4$ . Není-li po ruce hotový roztok alkalických chlornanů, lze kov rozptýliti ve vodném roztoku hydroxydu sodného a suspenzi sytiti plynným chlorem, při čemž se tvoří chlornan sodný podle rovnice :



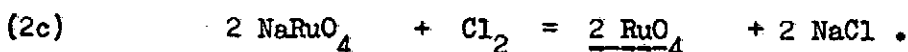
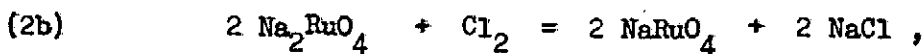
Protože se při teplotách nad  $35^\circ\text{C}$  chlornan rozkládá na chlorid a kyslík



je třeba z počátku reakční směs chladiti (22). Teplotu směsi zvyšujeme až tehdy, když je veškeré ruthenium převedeno na ruthenan a kdy další množství chloru pouze oxydují ruthenan na ruthenistan a posléze na  $\text{RuO}_4$ , jehož páry strhuje nezreagovaný chlor do řady předloh. Reakční pochody při oxydaci ruthenia chlornanem jsou dosti složité a bude je třeba důkladněji prostudovati. Protože roztok chlornanu obsahuje vždy volný hydroxyd, redukuje se v něm část vzniklého kysličníku rutheničelého na ruthenan, při čemž se uvolňuje kyslík :



proto se nesmí roztok chlornanu přealkalisovati nebo je třeba do směsi zaváděti dostatečné množství chloru, který uvolňuje  $\text{RuO}_4$  zpětnou oxydaci ruthenanu : (16)



Dík redukci  $\text{RuO}_4$  na ruthenan v alkalickém prostředí se nepodaří při rozpouštění ruthenia ve vodném roztoku chlornanu vypuditi proudem vzduchu veškeré ruthenium jako  $\text{RuO}_4$  a je třeba jeho poslední zbytky vypuzovati buď plynným chlorem / viz rovnice (2b) a (2c) /, nebo destilací s manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové.

#### Experimentální část :

Rozpouštění kovového ruthenia ve vodném roztoku alkalického chlornanu.

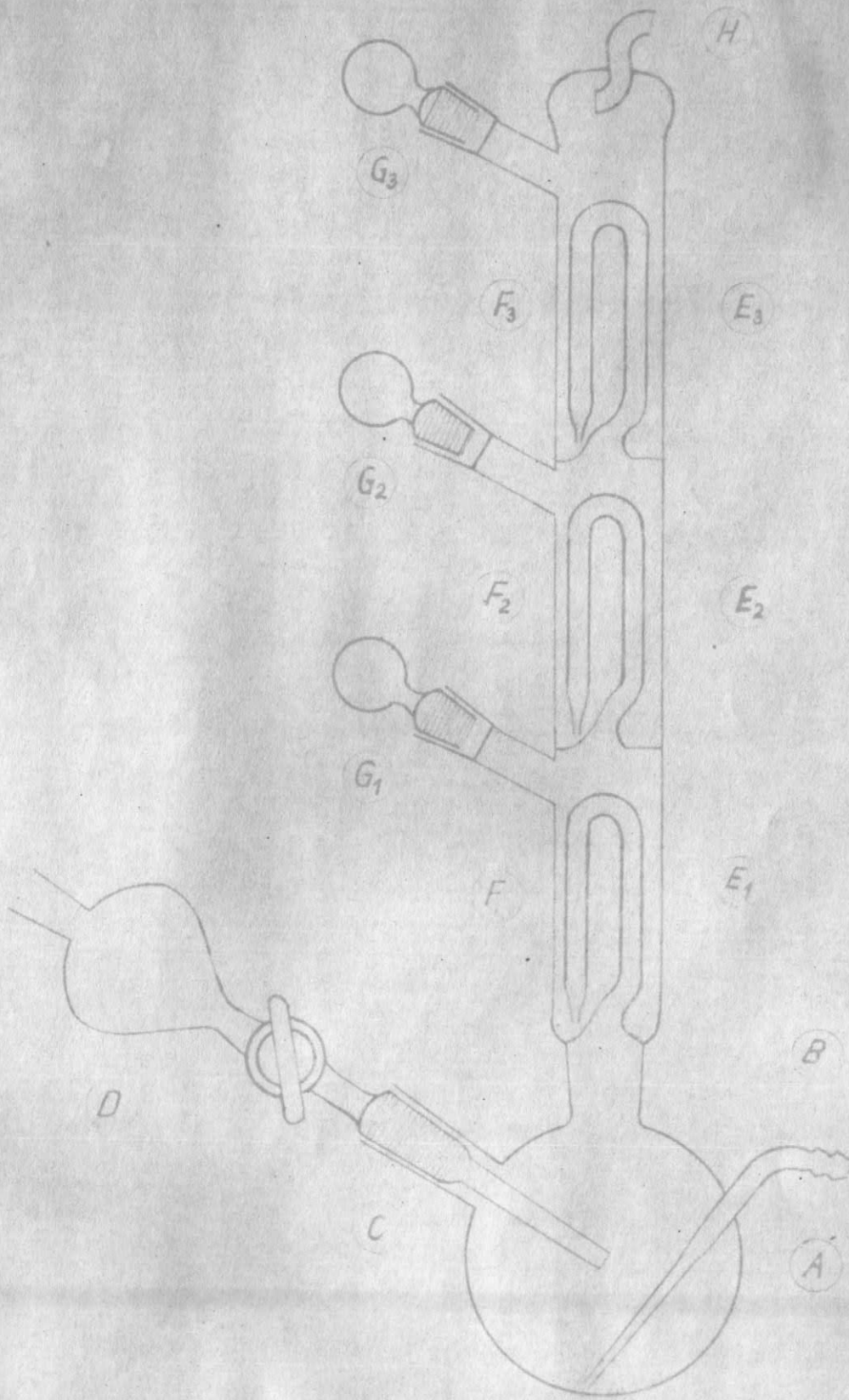
Rozpouštění kovového ruthenia v chlornanu a jímání unikajícího  $\text{RuO}_4$  bylo prováděno ve zvláštní aparatuře hodící se k oddestilování asi 6 mg ruthenia jako  $\text{RuO}_4$ . Její schema je znázorněno na obr. 1.

( Vysvětlivky a dodatky k obr. 1. :

Části aparatury :

- A ... destilační baňka
- B ... přívod vzduchu nebo chloru
- C ... tubus se zábrusem pro dělicí nálevku
- D ... dělicí nálevka
- $E_1 - E_3$  ... jímky
- $F_1 - F_3$  ... přívodí trubičky, jimiž se do jímek zavádí  $\text{RuO}_4$
- $G_1 - G_3$  ... výlevky se zabroušenými kohouty
- H ... odvodní trubička pro zbylý plyn prostý  $\text{RuO}_4$

Oxydace ruthenia se provádí v baňce A ze skla "Sial" o obsahu 250 ml. Dělicí nálevkou D přidáváme oxydační činidlo, vtavenou trubičkou B sahající téměř ke dnu baňky zavádíme do destilované směsi vzduch nebo chlor, který strhuje páry  $\text{RuO}_4$  trubičkami  $F_1 - F_3$  do jímek  $E_1 - E_3$ . Rozměry trubiček jsou: světlost 0,7 cm, výška kolen 5 cm, vzdálenost ramen 0,6 cm. Plyn prostý  $\text{RuO}_4$  je odssáván z aparatury vývodem H. Jím-



OBR. 1.

ky jsou válcovité, vysoké 11 cm, o průřezu 3,0 cm, užitečný obsah jímky je asi 40 ml. ) Výška celé aparatury : 52 cm.

Aparatura znázorněná na obr. 2. je zlepšením předchozího typu. Soustava pěti jímek umístěných nad sebou zaručuje dokonalejší zachycení  $\text{RuO}_4$  v rozpustidlech, je zlepšeno vyprazdňování jímek, destilační banka je s jímkami spojena zábrusem, což umožňuje lepší manipulaci s aparaturou.

( Vysvětlivky a dodatky k obr. 2. :

Části aparatury :

- A ... destilační banka
- B ... zábrus pro teploměr
- C ... zábrus pro dělicí nálevku
- D ... zábrus pro přívod vzduchu nebo chloru do destilační banky, ( v nákrese je skryt za zábrusem E )
- E ... spojovací zábrus pro destilační banku se soustavou jímek
- F ... teploměr
- G ... dělicí nálevka
- H ... zátka k uzavření nálevky nebo zábrusu C
- $J_1 - J_5$  ... jímky
- $K_1 - K_5$  ... výlevky se zátkami
- $L_1 - L_5$  ... přívodní trubičky, jimiž se do jímek zavádí  $\text{RuO}_4$
- M ... odvodní trubička pro zbylý plyn prostý  $\text{RuO}_4$

Celá aparatura je stavěna z molybdenového skla.

Rozměry aparatury :

Výška celé aparatury : 65 cm:

výška prvních čtyř jímek ... 9 cm

výška poslední jímky ... 12 cm

maximální průřez jímky ( v dolní části ) ... 4 cm

průřez střední části jímký ... 2,2 cm

( V hořejší části jsou jímký poněkud zúženy. )

výška kolen trubiček ... 6 cm

světlost trubiček ... 0,6 cm

vzdálenost ramen trubiček ... 0,6 cm

( Ústí trubiček je kulovitě rozšířeno a má 5 otvorů  
o průměru 1 mm )

užitečný obsah jednotlivých jímek ... cca 17 ml

maximální průřez destilační baňky ... 6 cm

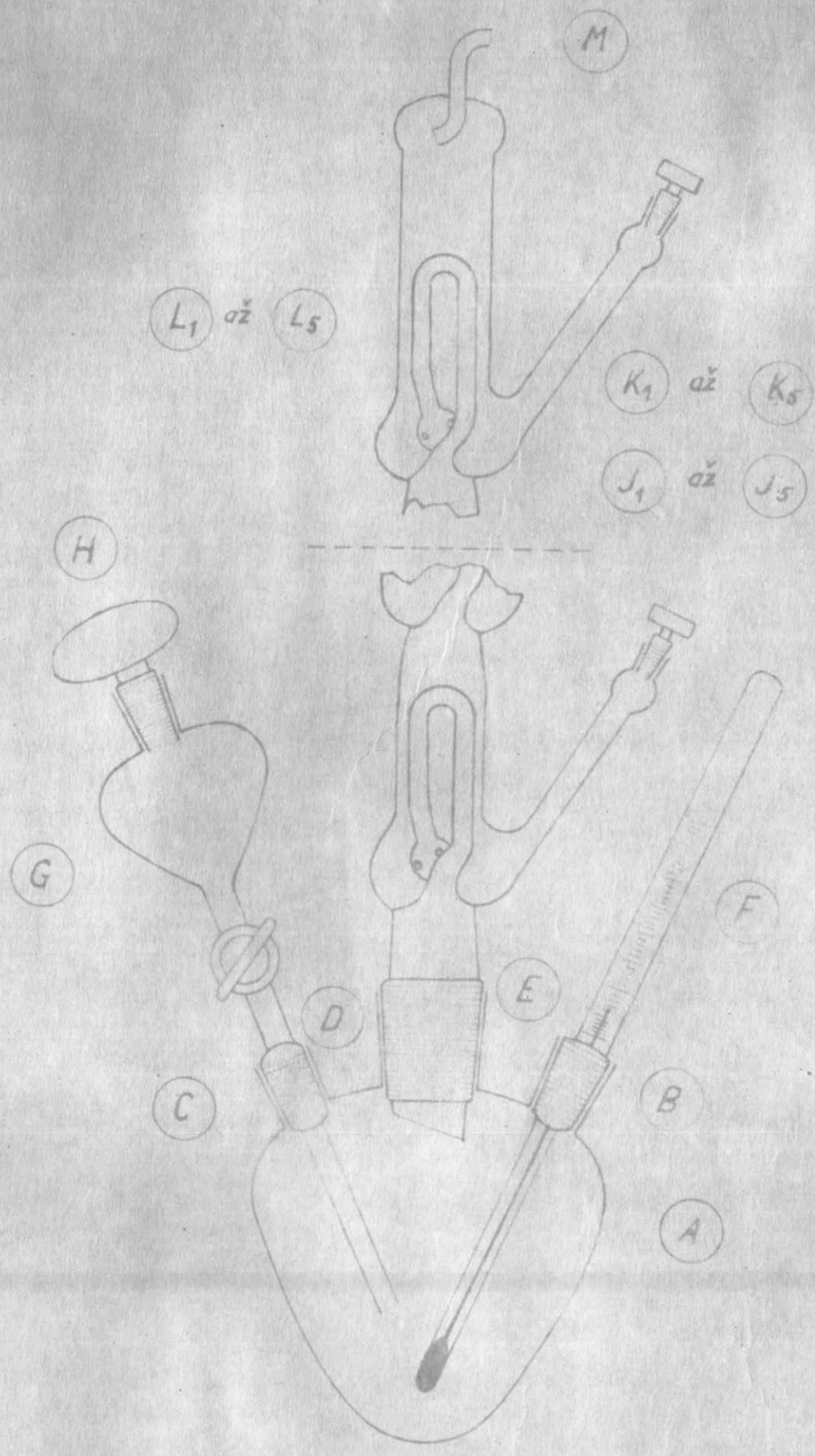
výška baňky ... 8,5 cm

užitečný obsah baňky ... 60 ml ).

Dosud v literatuře popsané aparatury na destilaci  $\text{RuO}_4$  mají jímký podobné promyvačkám a zapojené za sebou (1) (14) (23) (24) (25). Mají tu nevýhodu, že jsou málo skladné, hodí se však pro destilaci větších množství ruthenia a vývod z destilační baňky do jímek mají mnohem delší ( mnohdy bývá ještě chlazen ), takže se v něm kondensuje většina vodních par, které zředují obsah baňek.

Navážené množství práškovitého ruthenia se kvantitativně spláchne do destilační baňky malým množstvím chlornanu. Baňka se pak vnoří do vodní lázně, odvodní trubice pro plyny prosté  $\text{RuO}_4$  se připojí k vodní vývěvě a do roztoku se zavádí vzduch nebo chlor. Z počátku pracujeme při teplotě místnosti a teprve tehdy, když pozorujeme, že se nevyvíjí další kysličník, což lze sledovat podle tmanvutí roztoků v jímkách, zvyšujeme pozvolna teplotu až do  $90^\circ\text{C}$ . Proud vzduchu musí být mírný, aby nestrhoval páry  $\text{RuO}_4$  z aparatury. Vypuzujeme-li tetroxyd vzduchem, odstraňujeme poslední zbytky ruthenia z baňky buď plynným chlorem, nebo chlornanový roztok okyselíme kyselinou sírovou zředěnou v poměru 1 : 3, jakmile přestane unikati chlor vzniklý rozkladem chlornanu, přidáme pětiprocentní roztok  $\text{KMnO}_4$  ( po malých dávkách tak dlouho; až obsah baňky zůstává <sup>již</sup> ~~trvale~~ fialový, t.j. až se manganistan okamžitě neredukuje ) a destilujeme při  $90^\circ\text{C}$  aspoň půl hodiny.





OBR. 2.

Celkové trvání pokusu : asi 2 hodiny.

Zhodnocení výtěžků destilací :

Kovové ruthenium bylo oxydováno vodným roztokem chlornanu sodného ( obsah NaOCl : 83,1,7 mg chlornanu v 1 ml roztoku ), RuO<sub>4</sub> byl vypuzován proudem vzduchu a jímán v kyselině solné zředěné v poměru 1 : 1. Obsah ruthenia v jímkách byl stanoven kolorimetricky rubeanovodíkem.

Tabulka I.

Výtěžky destilace ruthenia z roztoku kovu v NaOCl.

( RuO<sub>4</sub> destilován z prostředí chlornanu sodného při 90°C proudem vzduchu )

Číslo vzorku	Navážka Ru ( mg )	Výtěžek Ru ( mg )	Procento výtěžku Ru ( % )	
1	3,1 <sub>8</sub>	2,6 <sub>3</sub>	82,6	
2	3,1 <sub>8</sub>	2,5 <sub>9</sub>	81,5	
3	5,5 <sub>0</sub>	4,3 <sub>0</sub>	81,7	
4	5,5 <sub>2</sub>	4,5 <sub>9</sub>	83,2	+)
5	6,8 <sub>0</sub>	6,1 <sub>1</sub>	89,7	+)
6	11,7 <sub>9</sub>	10,9 <sub>3</sub>	91,8	+)

+) ... destilováno 4 hodiny při velmi mírném proudu vzduchu, z toho dvě hodiny při 90°C. Obsah roztoku v první jínce se zředil vodními parami asi na dvojnásobek. Ztráty na rutheniu jsou způsobeny jednak vázáním jeho posledních zbytků v destilovaném roztoku jako ruthenan a pak tím, že část RuO<sub>4</sub> se v kyselině solné nerozpustí a prchá z aparatury jednak jsouc stržena proudem vzduchu nebo chloru, jednak proto, že se kyselina solná v jímkách zředí vodními parami nad mezní koncentraci ( 1 : 2 ), při které je ještě s to dobře rozpouštětí unikající RuO<sub>4</sub>.

Průměrný procentuální výtěžek ruthenia v tomto případě činí 85,0<sub>8</sub> %.

Tabulka 2.

Výtěžky destilace ruthenia z roztoku kovu v NaOCl.

( RuO<sub>4</sub> destilován z prostředí chlomanu sodného při 90°C po okyselení kyselinou sírovou a po přidání 5%-tního roztoku KMnO<sub>4</sub> proudem vzduchu )

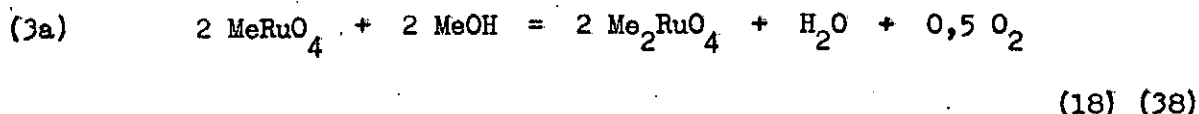
Číslo vzorku	Navážka Ru ( mg )	Výtěžek Ru ( mg )	Procento výtěžku Ru
1	1,6 <sub>0</sub>	1,5 <sub>2</sub>	95,0
2	2,3 <sub>3</sub>	2,2 <sub>0</sub>	94,5
3	2,7 <sub>5</sub>	2,6 <sub>1</sub>	94,9
4	6,6 <sub>0</sub>	6,2 <sub>0</sub>	93,9

Průměrný procentuální výtěžek ruthenia činí 94,5<sub>8</sub> %.

Přesné zhodnocení veškerých ztrát na výtěžcích ruthenia je dosti složité a bude vyžadovati řadu pomocných měření a přesněji stanovené podmínky. Předběžná měření obsahů ruthenia v jednotlivých jímkách ukázala, že v 1. jímce se zachytí asi 75 - 85 % teoretického množství ruthenia, ve 2. jímce 8 - 12 % Ru, v poslední jímce méně než 1 % veškerého ruthenia.

Nejběžnější způsob převádění kovového ruthenia do roztoku je jeho tavení se směsí alkalického hydroxydu a některých solí se silnými oxidačními vlastnostmi. Byla vypracována řada metod více méně se lišících ve způsobu provedení. Na př. JOLY a DEBRAY (7) (31) používali směsi čtyř dílů KOH a jednoho dílu KNO<sub>3</sub>, Gutbier a Trenkner (7) (32) doporučují poměr KOH ku KNO<sub>3</sub> rovný jedné, podobný předpis uvádějí i WOLLASTON, FRÉMY a GIBBS (7), JÍLEK a KOŤA (33), GILE, GARRISON a HAMILTON (37). Podle nejčastěji uváděného předpisu (5) (18) (26) (32) (34), jehož se používá v poslední době i k vytavování radioruthenia z ozářených vzorků (36) (37), se dává na 9 dílů ruthenia 75 dílů KOH a 9 dílů KNO<sub>3</sub>. Tavení je nutno prováděti ve stříbrném nebo niklovém kelímku, jež nejlépe odolávají korrosivním účinkům tavenin,

obvykle při teplotách 400 - 500°C (23). Během tavení vzniká z kovového ruthenia alkalický ruthenistan (18) (38) (39), který se při rozpouštění ve vodě, díky silnému alkalickému prostředí, redukuje pouze na ruthenan podle reakce :



a nikoliv, jako obvykle, na směs ruthenanu a černého kysličníku rutheničitého :

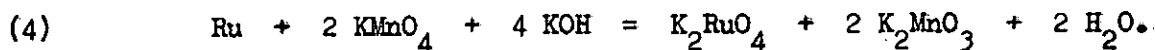


Zbyly nerozpuštěný kov je nutno přetaviti ještě jednou, rozpuštěné ruthenium se přečistí destilací.

Při výčtu těchto metod je třeba upozorniti ještě na dvě :

- 1) tavení ruthenia s alkalickým hydroxydem a manganistanem draselným,
- 2) tavení ruthenia s chloridem sodným v prostředí plynného chloru.

Při tavení ruthenia s manganistanem a hydroxydem jde o reakci :



Vzniklou zrnavozelenou taveninu doporučují autoři ponechat v tekutém stavu aspoň půl hodiny, aby se veškeré ruthenium dokonale zoxidovalo. Z vodného výluhu zchlazené taveniny lze pak  $\text{RuO}_4$  oddestilovati po přidání kyseliny sírové zředěné v poměru 1 : 3 (18) (27) (35).

Tavení ruthenia s chloridem sodným se provádí za přítomnosti dostatečně suchého a kyslíkuprostého chloru. Při tom vzniká komplexní chlororutheničitan sodný,  $\text{Na}_2[\text{RuCl}_6]$ , pravděpodobně podle rovnice :



Výluh taveniny se zalkalísuje a  $\text{RuO}_4$  se destiluje v proudu chloru

(1) (43) (44).

Dosud probírané metody převádění ruthenia do roztoku vycházely z předpokladu, že jiné přítomné kovy, zejména pak kovy platinové, prováze-

jí ruthenium jen jako příměs, nikoliv jako slitina. Tvoří-li ruthenium ve vzorku slitiny s jinými kovy, nevedou dosud vyjmenované metody k dokonalému oddělení ruthenia a vzorek je třeba taviti s olovem, vismutem nebo zinkem (1) (16) (34) (46).

Tavení s olovem se používá hlavně tehdy, tvoří-li ruthenium slitiny s pátinou. Po náležitém vytavení rozpouštíme vychladlý kov ve zředěné kyselině dusičné, při čemž v nerozpustném zbytku zůstávají iridium, osmium a ruthenium. Platínu, palladium a rhodium, pokud zůstaly též nerozpouštěny, rozpouštíme v lučavce. Zbytek, obsahující ruthenium, se pak taví obvyklým způsobem.

Tavení se zinkem : dobrých výsledků lze dle BUNSENA (48) docílit při tavení vsázek obsahujících 20 - 30 dílů zinku na jeden díl platinových kovů - povrchové oxidaci zinku lze zabránit tím, že taveninu pokryjeme ochrannou vrstvičkou z chloridu amonného nebo zinečnatého. Po řádném vytavení se obsah kelímku vyleje do vody, granulky se rozpustí ve zředěné HCl nebo  $H_2SO_4$ , palladium a platina se vyluhuje lučavkou a zbylé kovové ruthenium se přetaví obvyklým způsobem.

Tavení s vismutem se používá hlavně tehdy, chceme-li oddělit rhodium od ruthenia. Pracuje se s dvacetinásobným množstvím vismutu. Po vychladnutí se slitina rozpustí v kyselině dusičné a nerozpustný zbytek obsahující Ru se vytaví při  $550^{\circ}C$  s alkalickým hydroxydem a dusičnanem. (14)

Oddělování ruthenia z roztoků.

Klasické metody k oddělování ruthenia jsou v podstatě dvojího druhu :

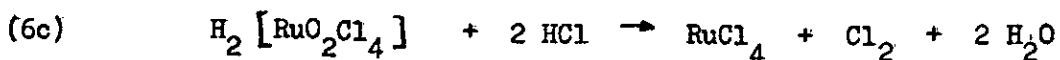
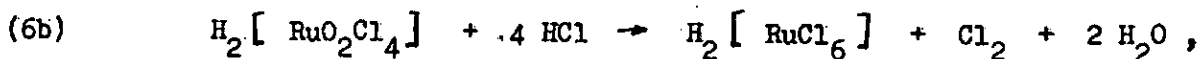
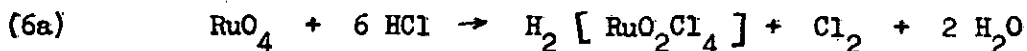
- 1) metody oxydační, využívající snadné oxydace ruthenia na  $\text{RuO}_4$ ,
- 2) metody srážecí, při nichž se ruthenium odděluje buď jako siřník z kyselého prostředí, nebo jako hydroxyd při  $\text{p}_H = 6$ .

1) Metody oxydační.a) Kysličník rutheničelý a některé jeho význačné reakce.

Je to zlatožlutá krystalická látka, tající při  $25,5^\circ\text{C}$ . Protože je velmi prchavý ( již při  $7^\circ\text{C}$  začíná tékat ), lze jej vypuzovati ze silně oxydačních prostředí i při teplotě místnosti. Při teplotách nad  $106^\circ\text{C}$ , zejména za přítomnosti stop organických látek nebo prachu, se samovolně rozkládá na  $\text{RuO}_2$  a kyslík (2) (4) (18) (23) (31). Je to silně oxydační činidlo, v pevném stavu nebo v parách reaguje s organickými látkami většinou explosivně, za současné redukce na  $\text{RuO}_2$ , proto na př. nesmějí býti zábrusy destilačních aparatur namazány tukem.

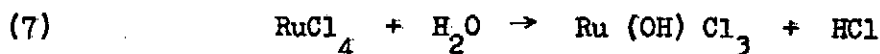
Chování  $\text{RuO}_4$  vůči kyselinám :

V koncentrované kyselině solné se  $\text{RuO}_4$  rozpouští za současné reakce :



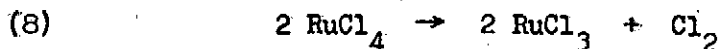
(18) (56) (57).

Všechny zplodiny reakcí (6a) až (6c) jsou ve vodě dobře rozpustné, barvy sytě hnědočervené. Ve zředěné kyselině solné nastává po delší době úplná hydrolysa  $\text{RuCl}_4$  za tvorby  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$  :



(1) (18) (5) (53) (54) (55).

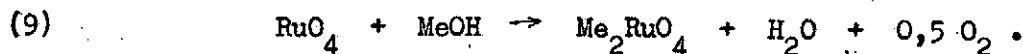
Další redukce čtyřmocného ruthenia ( jako  $\text{RuCl}_4$  ) na trojmocné podle rovnice:



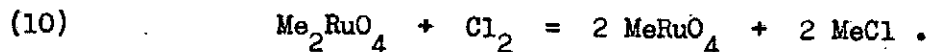
probíhá i v dosti zředěné  $\text{HCl}$  ( 15%-tní ) jen zvolna (18) (58), takže pouhým odpařením chloridů čtyřmocného ruthenia nelze připravit roztok obsahující pouze  $\text{RuCl}_3$ . Vodné roztoky  $\text{RuCl}_3$  jsou ve vyšších koncentracích žluté, v nízkých takřka bezbarvé. Žlutohnědé nebo dokonce hnědočervené roztoky obsahují vždy čtyřmocné ruthenium (18).

Mezní koncentrace, při níž mizí redukční účinky  $\text{HCl}$  na  $\text{RuO}_4$ , je o málo nižší, než koncentrace kyseliny solné zředěné vodou v poměru 1 : 2.

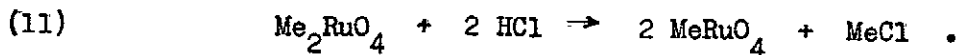
Ve vodných roztocích alkalických hydroxydů se  $\text{RuO}_4$  rozpouští za tvorby sytějších oranžových roztoků alkalických ruthenanů :



Roztoky jsou dosti nestálé a rozkládají se na směs ruthenistanů a hydratovaných kysličníků, zejména hydratovaného  $\text{RuO}_2$  a to dokonce i v silně alkalickém prostředí (12), ačkoliv někteří autoři, na př. BRIZARD (18) (60), tvrdí, že silně alkalisované roztoky ruthenanu draselného jsou dokonale stálé. Protože se ruthenany redukují za přítomnosti organických látek, je nutno pro filtraci ruthenanů používat pouze sklaněných filtrů. Působením plynného chloru přecházejí ruthenany na černozeleň zbarvené ruthenistany, jak to vystihuje rovnice:



I kyselinou solnou lze z roztoků ruthenanů vyloučiti černé krystalky ruthenistanů :



Podle DEBRAYE a JOLYHO (18) (38) vznikají kromě ruthenistanů ještě hydrato-

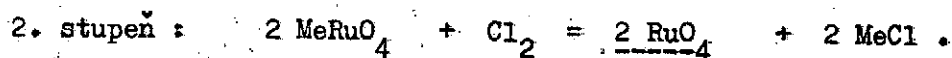
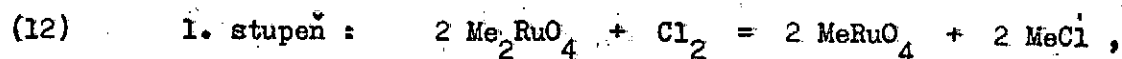
vané kysličníky ruthenia, jež se rozpouštějí v nadbytku kyseliny za vzniku chloridu a chloru.

b) Destilace z alkalických ruthenanů .

Pro destilaci ruthenia z alkalických ruthenanů se obvykle používá:

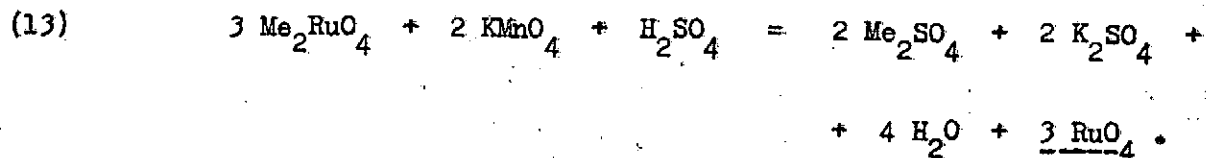
- 1) plynného chloru v alkalickém prostředí
- 2) manganistanu draselného v prostředí kyseliny sírové.

V prvním případě jde o oxydaci ve dvou stupních :



Destilaci provádíme z počátku při teplotě místnosti a teprve tehdy, když se již nevyvíjí další  $\text{RuO}_4$ , zvyšujeme teplotu postupně až na  $90^\circ\text{C}$ . Jsou-li v destilovaném roztoku přítomny pouze stopy ruthenia, počne se  $\text{RuO}_4$  vyvíjetí teprve po zahřátí (1) (20) (26) (31) (37) (41) (62). Jímáme-li  $\text{RuO}_4$  v roztoku alkalického hydroxydu, oxydují se v jímkách vzniklé ruthenany chlorem až na  $\text{RuO}_4$ , čímž mohou pochopitelně vzniknouti značné ztráty na výtěžku ruthenia. Proto je zapotřebí provést destilaci co nejrychleji a  $\text{RuO}_4$  jímati jen v koncentrovanějších roztocích hydroxydů.

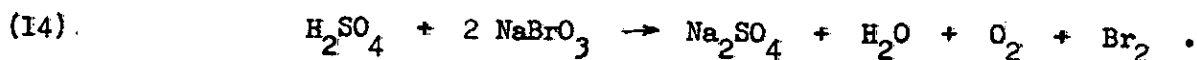
Destilace ruthenia z ruthenanů za přítomnosti  $\text{KMnO}_4$  se používá po- nejvíce tehdy, bylo-li kovové ruthenium vytaveno v oxydační směsi obsahující alkalický hydroxyd a manganistan draselný. Destilace se provádí v prostředí kyseliny sírové :





c) Destilace z prostředí chloridů.

Obvykle se provádí oxydací alkalickými bromičnany v prostředí kyseliny sírové. Touto metodou lze oxydovati roztoky chloridů třímocného i čtyřmocného ruthenia, lépe je však přítomnou kyselinou solnou odstraniti před destilací odkouřením s malým množstvím koncentrované kyseliny sírové. Kyselý odparek zředíme vodou a oxydujeme 10%-tním vodným roztokem  $\text{NaBrO}_3$ , směs zahříváme na  $90^\circ\text{C}$  a proháníme proudem vzduchu. Destilace miligramových množství ruthenia proběhne asi za 2 hodiny. (1) (18) (23) (24) (33) (36) (37) (61) (62). Do destilované směsi není výhodné přidávati příliš mnoho kyseliny sírové, zejména ne koncentrované, neboť se přítomný bromičnan rozkládá na brom, kyslík a příslušný síran:



Zkoušku na přítomnost zbytků ruthenia v destilované směsi lze na př. prováděti takto : ke konci destilace se z banky odebere asi 10 ml směsi, zbylý bromičnan se rozloží a po vypuzení bromu se zbytek odpaří skoro do sucha, zředí několika kapkami vody a zkouší na přítomnost ruthenia kapkovacími reakcemi ( na př. rubeanovodíkem v prostředí kyseliny octové ).

Tabulka 3.

Výtěžky ruthenia z  $\text{RuCl}_4$  oddestilovaného z prostředí bromičnanu sodného a kyseliny sírové.

Číslo	Teoretický obsah Ru ( $10^{-4}$ g )	Výtěžek Ru ( $10^{-4}$ g )	Procentuální výtěžek ( % )
1	2,9 <sub>5</sub>	2,8 <sub>3</sub>	94,9
2	1,9 <sub>8</sub>	1,8 <sub>9</sub>	95,4
3	0,4 <sub>7</sub>	0,4 <sub>3</sub>	93,5
4	5,9 <sub>5</sub>	5,5 <sub>0</sub>	93,2
5	17,8 <sub>5</sub>	16,4 <sub>3</sub>	92,8

Průměrná hodnota procentuálního výtěžku : 93,9<sub>6</sub> % .

## 2) Metody srážecí.

### Srážení ruthenia sirovodíkem.

Sirovodík sráží z kyselých roztoků třímocného a čtyřmocného ruthenia černohnědý sirník rutheničitý,  $\text{RuS}_2$ , rozpustný v lučavce. Úplného vysrážení lze dosáhnouti po delším zavádění sirovodíku do horkých roztoků. Během pokusů se ukázalo, že poslední zbytky sirníku se vylučují z roztoků ve filtrovatelné formě až po delším stání.

Příprava sirníku :

Roztoky  $\text{RuCl}_4$  připravené destilací  $\text{RuO}_4$  do  $\text{HCl}$  zředěné vodou v poměru 1 : 1 byly sráženy při 70 - 80°C plynným sirovodíkem po dobu 20 - 30 minut.  $p_{\text{H}}$  roztoků bylo nastaveno na hodnoty 2 až 3 ( při  $p_{\text{H}}$  vyšším než 4,5 probíhá srážení sirníku značně pomalu a tvoří se špatně filtrovatelná sraženina ). Po skončení srážení se sraženina nechala ustát nejméně do příštího dne. V následujících tabulkách je uveden přehled výtěžku ruthenia sráženého jako sirník. Sraženina byla rozpuštěna v lučavce , ruthenium bylo stanoveno kolorimetricky rubeanovodíkem.

Tabulka 4.

### Výtěžky ruthenia ze sirníku. Sraženina ustáta 24 hodiny.

číslo	Teoretický obsah Ru ( $10^{-4}$ g )	Výtěžek Ru ( $10^{-4}$ g )	Procentuální výtěžek ( % )
1	3,2 <sub>7</sub>	1,8 <sub>3</sub>	55,8
2	3,6 <sub>6</sub>	2,5 <sub>8</sub>	70,4
3	5,4 <sub>7</sub>	3,5 <sub>1</sub>	64,4

Tabulka 4.  
( pokračování )

Číslo	Teoretický obsah Ru ( $10^{-4}$ g )	Výtěžek Ru ( $10^{-4}$ g )	Procentuální výtěžek Ru ( % )
4	5,4 <sub>7</sub>	3,8 <sub>3</sub>	70,3
5	5,4 <sub>7</sub>	3,7 <sub>0</sub>	67,8
6	5,4 <sub>7</sub>	3,7 <sub>6</sub>	69,0

Průměrný výtěžek ruthenia : 66,2<sub>8</sub> % .

Tabulka 5.

Výtěžky ruthenia ze sirníku. Sraženina ustáta 48 hodin.

Číslo	Teoretický obsah Ru ( $10^{-4}$ g )	Výtěžek Ru ( $10^{-4}$ g )	Procentuální výtěžek Ru ( % )
1	3,2 <sub>7</sub>	2,6 <sub>0</sub>	79,5
2	3,2 <sub>7</sub>	2,6 <sub>5</sub>	81,0
3	3,2 <sub>7</sub>	2,6 <sub>0</sub>	79,5
4	5,4 <sub>7</sub>	4,0 <sub>6</sub>	74,6
5	5,4 <sub>7</sub>	4,2 <sub>3</sub>	77,4

Průměrný výtěžek ruthenia : 78,4<sub>0</sub> % .

Tabulka 6.

Výtěžky ruthenia ze sirníku. Sraženina ustáta nejméně 4 dny.

Číslo	Teoretický obsah Ru ( $10^{-4}$ g )	Výtěžek Ru ( $10^{-4}$ g )	Procentuální výtěžek Ru ( % )
1	1,5 <sub>0</sub>	1,4 <sub>6</sub>	97,9
2	3,2 <sub>7</sub>	3,2 <sub>7</sub>	100,0

Tabulka 6.

( pokračování )

Číslo	Teoretický obsah Ru ( $10^{-4}$ g )	Výtěžek Ru ( $10^{-4}$ g )	Procentuální výtěžek Ru ( % )
3	3,27	3,00	91,7
4	5,47	5,45	99,7
5	5,47	5,24	95,8

Procentuální výtěžek Ru : 97,0<sub>2</sub> % .

Uspokojivých výtěžků ruthenia lze tedy dosáhnouti teprve po dlouhodobém srážení, jež do jisté míry nahrazujeme tím, že po vysrážení hlavního obsahu ruthenia nasytíme vyjasněný roztok nad sraženinou sirovodíkem a necháme státi několik dnů.

### Oddělování ruthenia ze směsi siričků platinových kovů.

Siričky platinových kovů se rozpouštějí ve vodných roztocích alkalických chlornanů (7), (71), při čemž se ruthenium oxyduje na  $\text{RuO}_4$ , palladium přechází na alkalický chloropalladičitan, rhodium na alkalický chlororhoditan. Směs siričků byla vpravena do destilační aparatury, přelita 25ml vodného roztoku chlornanu sodného (obsah 83,17 mg  $\text{NaOCl}$  v 1 ml roztoku) a  $\text{RuO}_4$  byl vypuzován při teplotě  $90^\circ\text{C}$  proudem vzduchu. Obsah ruthenia v destilátu byl stanoven kolorimetricky (rubeanovodíkem).

#### Výtěžky pokusů:

Pokus č.	Theoretický obsah	Zjištěno	Odpovídající výtěžek	Průměrně
	$\cdot 10^{-4}\text{g}$	$\cdot 10^{-4}\text{g}$	v %	v %
1	1,64	1,39	84,9	
	1,09	0,93	85,3	
	0,82	0,69	84,2	84,8
2	1,64	1,38	84,2	
	1,09	0,92	84,4	
	0,82	0,68	82,9	83,8
3	1,64	1,63	99,5	
	1,09	1,08	99,1	
	0,82	0,80	97,6	98,7
4	1,64	1,51	92,2	
	1,09	1,00	91,7	
	0,82	0,73	89,2	91,0
5	2,73	2,36	86,5	
	1,82	1,58	86,8	
	1,37	1,17	85,6	86,3

( Pokračování tab. )

Pokus č.	Theoretický obsah	Zjištěno	Odpovídající výtěžek	Průměrně
	$\cdot 10^{-4}g$	$\cdot 10^{-4}g$	v %	v %
6	2,73	2,38	87,3	
	1,82	1,58	86,7	
	1,37	1,18	86,2	86,7
7	2,73	2,44	89,4	
	1,82	1,62	89,0	
	1,37	1,26	92,0	90,1
8	2,73	2,26	82,8	
	1,82	1,51	83,0	
	1,37	1,14	83,2	83,0

Z ostatních platinových kovů bylo zatím do směsi přidáváno palladium, jež bylo stanovováno v destilačním zbytku po odstranění Ru. Zbylý chlornan byl rozložen kyselinou solnou a po odstranění chloru a nastavení acidity na pH = 6, bylo palladium vysráženo jako hydroxyd, který byl rozpuštěn v HCl a palladium sráženo dimethylglyoximem a salicylaldoximem, váženo jako Pd-dimethylglyoximát a Pd-salicylaldoximát.

#### Výtěžky palladia

##### 1) Palladium jako Pd-dimethylglyoxim :

Číslo vzorku	Theoretický obsah Pd ( $10^{-4}g$ )	Výtěžek Pd ( $10^{-4}g$ )	Procentuální výtěžek Pd v % :
1	67,5	65,8	97,5
2	67,5	66,9	99,2
3	67,5	68,5	101,4
4	67,5	64,1	95,0

( Pokračování tab.)

Čís.vzorku	Theoretický obsah Pd ( $10^{-4}$ g)	Výtěžek Pd ( $10^{-4}$ g)	Procentuální výtěžek Pd v % :
5	33,75	32,6	96,7
6	33,75	34,25	101,5

Průměrný výtěžek palladia : 98,55%.

2) Palladium jako Pd-salicylaldoxim :

Čís.vzorku	Theoretický obsah Pd ( $10^{-4}$ g)	Výtěžek Pd ( $10^{-4}$ g)	Procentuální výtěžek Pd v % :
1	67,5	60,4	89,5
2	67,5	66,2	98,0
3	33,75	33,8	94,1
4	33,75	31,1	92,1

Průměrný výtěžek palladia : 93,4%.

Poznámka: u výtěžků Pd stanoveného jako Pd-dimethylglyoxim je nutno vzít v úvahu, že sraženina je částečně znečištěna srážedlem.

Zoxydovaná sulfidická síra byla stanovena v destilačním zbytku jako síran. Z výtěžků stanovení vyplývá, že veškerá sulfidická síra je zoxydována na síran a mimo to, že jsou samotné siričky platinových kovů znečištěny vyloučenou sírou.

Celý reakční proces při oxydaci siričky chlornanem bude nutno ještě důkladně prostudovati, protože o této metodě je v literatuře jen několik stručných zmínek (viz MELLOR, l.c.) a také proto, poněvadž je pohodlnější než dosavadní metoda běžná pro rozpouštění siričky platinových kovů, t.j. rozpouštění v lučavce.

Stanovení ruthenia.

Ruthenium bylo stanoveno kolorimetricky a to :

- 1) rubeanovodíkem ,
- 2) thiomočovinou,
- 3) jako  $H_2RuCl_6$ .

Za standartní roztoky složily roztoky  $RuCl_4$ , čerstvě připravované, zbavené vyvařením přebytečného chloru, s  $pH = 2 - 3$ .

1) Rubeanovodík ( diamid kyseliny dithiooxalové) dává v kyselém prostředí reakces některými platinovými kovy. S palládiem a platinou dává červené krystalické sraženiny, soli ruthenia a osmia dávají rozpustnou modrou sraženinu, dosud neznámého složení (63), (64), (65), (66), (67). Stanoviti lze třímocné i čtyřmocné ruthenium za nepřítomnosti oxydačních činidel.

Příprava vzorků:

Vzorek obsahující kolem 3 - 50 g Ru se smíchá s 40 ml konc. HCl + 95%-tního ethylalkoholu a přidá se 1 ml 0,1%-tního roztoku rubeanovodíku v ledové kyselině octové. Ukázalo se, že je třeba omezit přítomnost vody ve vzorku na minimum, neboť se vzorky kalí nezreagovaným rubeanovodíkem, který je špatně ve vodě rozpustný. Vzorek zahřejeme asi 30 minut při  $85^{\circ}C$ , po vychladnutí kolorimetrujeme při červeném filtru o vlnové délce 650 m $\mu$ , srovnávací látka: destilovaná voda nebo směs alkoholu a HCl bez Ru a rubeanovodíku.

Graf 1 : Závislost extinkce komplexu ruthenium - rubeanovodík na vlnové délce.

Vysvětlivky ke grafu :

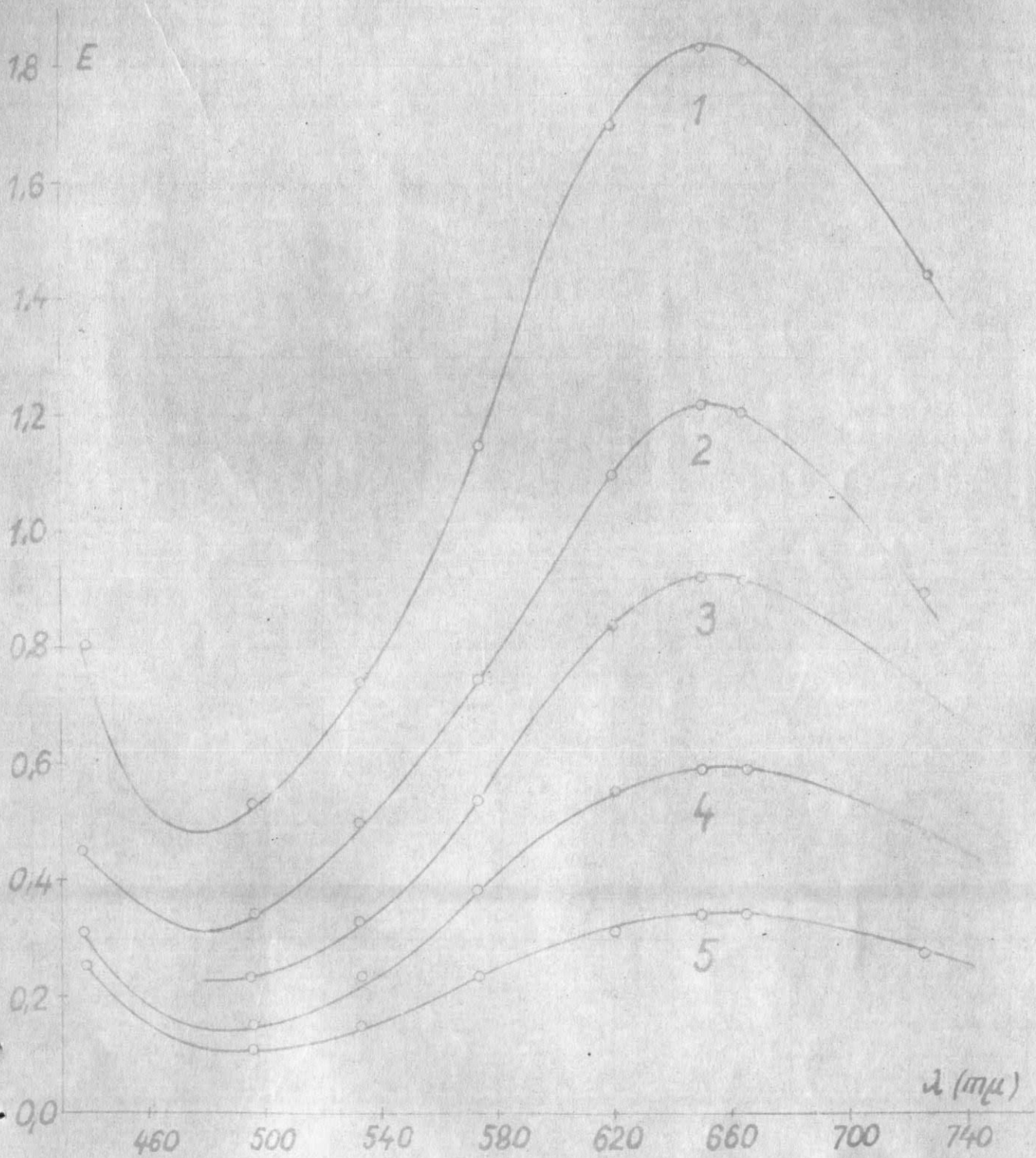
Křivka 1 : průběh udané závislosti při koncentraci 3,6  $\mu g$  Ru v 1 ml  
( celkový obsah vzorku : 90  $\mu g$  )

Křivka 2 : koncentrace 2,4  $\mu g$  Ru v 1 ml ( celkový obsah vzorku: 60  $\mu g$  )

Křivka 3 : koncentrace 1,8  $\mu g$  Ru v 1 ml ( celk. obsah vzorku: 45  $\mu g$  )



GRAF 1.



Křivka 4 : koncentrace 1,2  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml ( celkový obsah vzorku: 30  $\mu\text{g}$  )

Křivka 5 : koncentrace 0,4  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml ( celkový obsah vzorku: 10  $\mu\text{g}$  )

Graf 2 : Srovnání průběhu závislosti extinkce na vlnové délce pro kom-  
plexy ruthenia s rubeanovodíkem a thiomocovinou při týchž  
koncentracích ruthenia.

Vysvětlivky ke grafu :

Křivka 1 : průběh udané závislosti pro komplex Ru-rubeanovodík  
při koncentraci 2,3  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml ( celk. obsah: 58  $\mu\text{g}$  Ru )

Křivka 2 : komplex Ru-rubeanovodík, koncentrace 1,1<sub>6</sub>  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml,  
( celkový obsah : 29  $\mu\text{g}$  Ru )

Křivka 3 : průběh udané závislosti pro komplex Ru-thiomocovina  
při koncentraci 2,3  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml ( celk. obsah: 58  $\mu\text{g}$  Ru )

Křivka 4 : komplex Ru-thiomocovina, koncentrace 1,1<sub>6</sub>  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml,  
( celkový obsah : 29  $\mu\text{g}$  Ru )

Graf 3 : Závislost extinkce 0,1 % roztoku rubeanovodíku v ledové  $\text{CH}_3\text{COOH}$   
na vlnové délce :

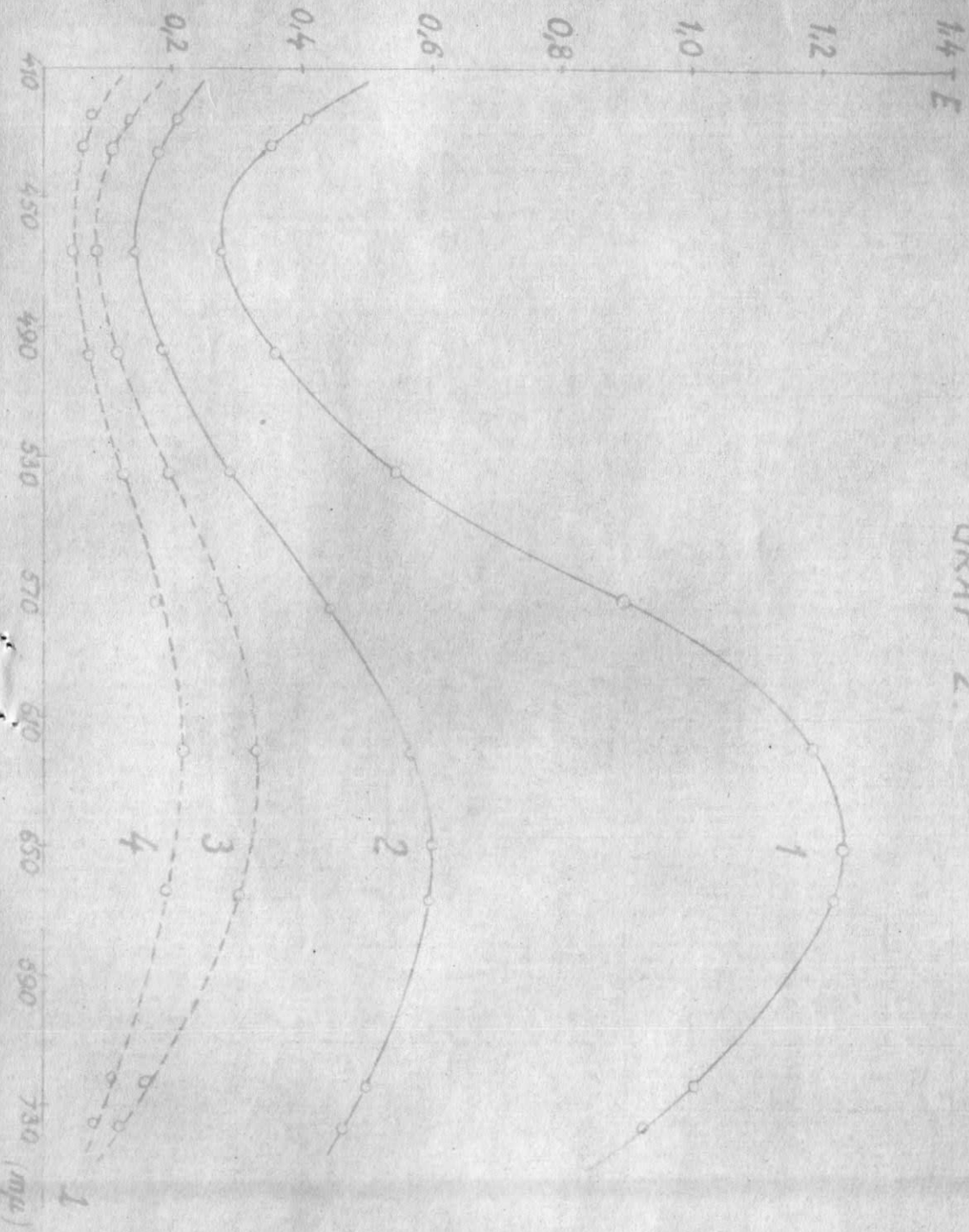
Vysvětlivky ke grafu :

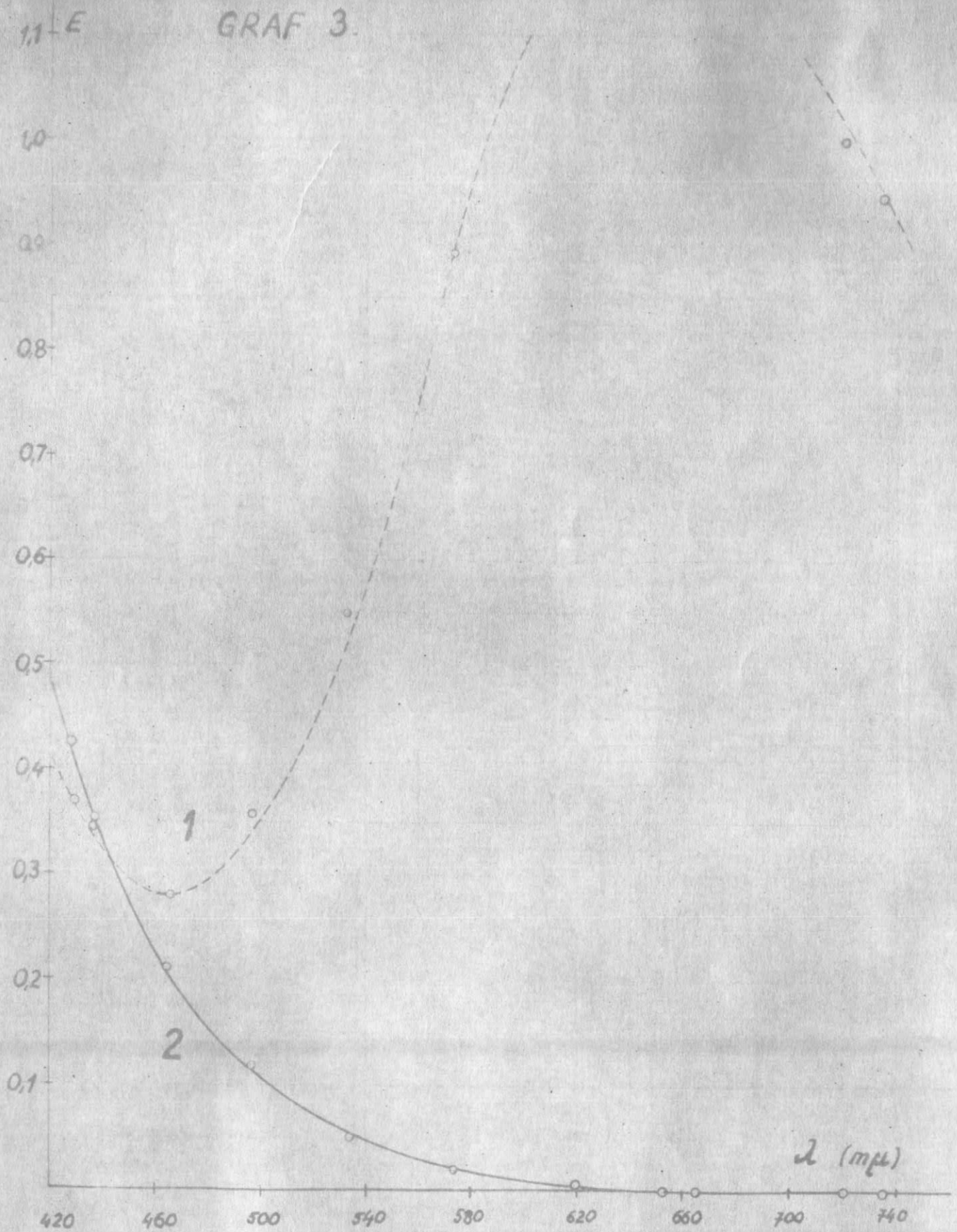
Křivka 1 : ( přerušovaná ) průběh udané závislosti pro komplex  
Ru-rubeanovodík při koncentraci 2,4  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml  
( srovnávací křivka pro křivku 2. )

Křivka 2 : ( plná ) průběhu udané závislosti pro 1%-tní roztok  
rubeanovodíku v ledové kyselině octové .

Z grafu 3 je patrné, že při vlnové délce 650  $\text{m}\mu$  již vlastní zbarve-  
ní roztoku rubeanovodíku neovlivňuje extinkci vlastního komplexu.  
Odchytky od Lambert - Beerova zákona se objevovaly u roztoků ob-  
sahujících méně než 0,3  $\mu\text{g}$  Ru v 1 ml.

GRAF 2.





2) S thiomočovinou dávají roztoky třímocného a čtyřmocného ruthenia v kyselém prostředí modře zbarvené roztoky. Ve viditelné oblasti má tento komplex absorpční maximum při 620 mu. (1) (20) (37) (66) (68) (69) <sup>(67)</sup> ~~(70)~~.

GEILMANN a NEEB <sup>(70)</sup> ~~(72)~~ zjistili, že zbarvení, vyvolané podle dosavadních předpisů, t.j. zahřátím vzorku na 80 - 85°C po dobu 10 minut, není stálé. Mnohem stálejší je zbarvení vyvolané pro 60°C, je však zapotřebí je vyvolávat 20 minut. Ruší : Os, Pd, Co, Cr. Nevadí dusičnany, sírany a chloristany <sup>(70)</sup> ~~(72)~~. Stanovení ruthenia thiomočovinou má tu výhodu, že je lze prováděti v dusičnanovém prostředí, jež vadí při stanovení ruthenia rubeanovodíkem, je však méně citlivé, jak je zřejmé z grafu 2.

3) Stanovení ruthenia jako  $H_2 [RuCl_6]$ .

Komplex  $H_2 [RuCl_6]$  je i ve velmi zředěných roztocích sytě hnědožlutě zbarven a lze ho použít i pro kolorimetrické stanovení ruthenia, i když toto stanovení není tak citlivé jako stanovení rubeanovodíkem. Těto reakce je poměrně málo používáno, ačkoliv na ni poukázal již REMY (1) (15). Během měření se ukázalo, že Lambert - Beerův zákon je při vlnové délce 465 mu splněn do koncentrace 0,4 ug Ru v 1 ml.

Graf 4 : Závislost extinkce komplexu  $H_2 [RuCl_6]$  na vlnové délce.

Vysvětlivky ke grafu :

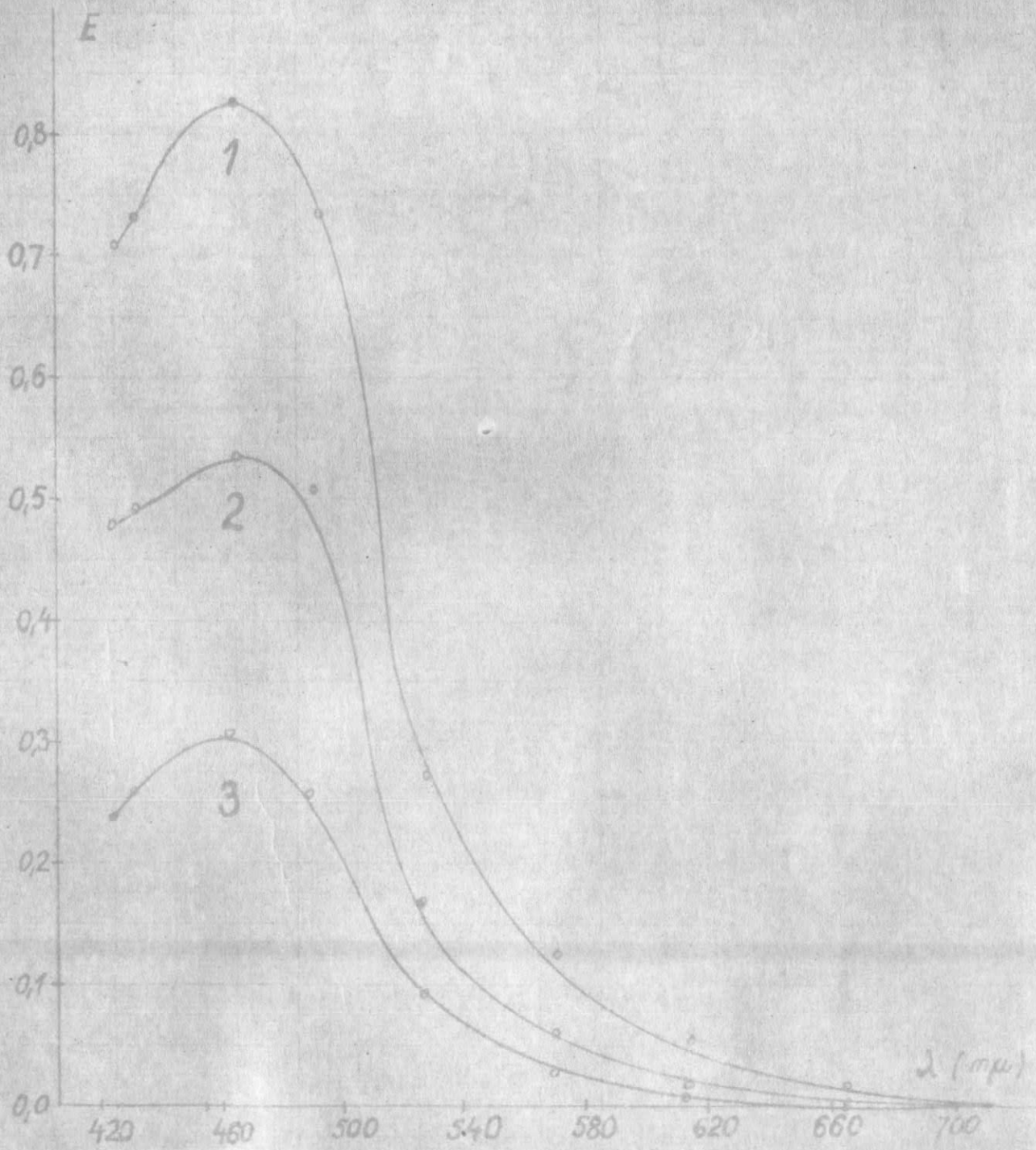
Křivka 1 : průběh udané závislosti při koncentraci 3,6  $\mu g$  Ru v 1 ml

( celkové množství ruthenia : 90  $\mu g$  )

Křivka 2 : koncentrace 2,4  $\mu g$  Ru v 1 ml ( celkový obsah : 60  $\mu g$  )

Křivka 3 : koncentrace 1,2  $\mu g$  Ru v 1 ml ( celkový obsah : 30  $\mu g$  )

GRAF 4.



# ODSTRAŇOVÁNÍ PALLADIA Z ROZTOKŮ

1. část : S e p a r a c e p a l l a d i a  
o r g a n i c k ý m i č i n i d l y  
a s i r o v o d í k e m .

## 1) Rozpouštění kovoého palladia.

Kompaktní kov se v bezkyslíkatých kyselinách nerozpouští, zvláště za nepřístupu vzduchu, práškovitý kov se v kyselině solné za přítomnosti oxidačních činidel ( peroxydu vodíku, chloru a pod. ) rozpouští dosti snadno (1) (2). V koncentrované kyselině dusičné se palladium rozpouští snadno, zejména tehdy, jsou-li v ní přítomny kysličníky dusíku (1). Nejlepším rozpouštědlem je koncentrovaná lučavka (1) (2) (3) (4) (5) (6). Po odkouření kyseliny dusičné koncentrovanou kyselinou solnou zbývá sytě hnědočervený roztok kyseliny chloropalladnaté,  $H_2[PdCl_4]$ . Vypudíme-li z tohoto roztoku odkouřením přebytečnou kyselinu solnou, zbývá koncentrovaný roztok chloridu palladnatého, složení  $PdCl_2 \cdot 2 H_2O$ . Chlorid palladnatý je ve vodě dosti těžce rozpustný na kyselinu dihydroxochloropalladnatou,  $H_2 [PdCl_2 (OH)_2]$ , která je ve vodném roztoku značně stálá. Hydrolytickému štěpení podléhají pouze silně zředěné roztoky (9) (10). Ve zředěné kyselině solné se chlorid palladnatý rozpouští velmi snadno na  $H_2 [PdCl_4]$  (9) (11).

## 2) Srážení palladia sirovodíkem .

Sirovodík sráží z neutrálních nebo kyselých roztoků i za studena ihned černý sirník palladnatý,  $PdS$ , nerozpustný v sirníku a polysulfidu ammoném, rozpouští se dosti snadno ve vroucí kyselině solné, zvláště dobře se rozpouští v lučavce. (2) (8) (5) (6). Ze všech platinových kovů se palladium sráží sirovodíkem nejlépe, i za studena lze dosáhnouti kvantitativního vyloučení

sirníku (1) (5) (6) (7) (8).

Experimentální část :

Při pokusech byly sráženy roztoky  $H_2 [ PdCl_4 ]$  okyselené kyselinou solnou na  $p_H = 2$  až 3 při teplotě  $80^\circ C$ . Po usazení sraženiny byl čirý roztok znovu nasycen sirovodíkem, ustát 48 hodin a teprve potom byla sraženina odfiltrována nebo odcentrifugována.

2) Stanovení a oddělování palladia dimethylglyoximem a salicylaldoximem.

Pro stanovení a oddělení palladia byly přezkoušeny obvyklé předpisy pro stanovení dimethylglyoximem (6) (12) (14) a salicylaldoximem (2) (6) (13). Protože se při srážení palladia dimethylglyoximem projevovaly ztráty na sraženině způsobené rozpouštěním komplexu ethylalkoholem, bylo proto používáno nadbytku za studena nasyceného vodného roztoku dimethylglyoximu.

Tabulka 1.

Výtěžky palladia při srážení dimethylglyoximem.

Číslo	Teoretický obsah Pd ( mg )	Výtěžek Pd ( mg )	Procentuální výtěžek Pd ( % )
1	1,7 <sub>5</sub>	1,7 <sub>4</sub>	99,8
2	1,7 <sub>5</sub>	1,7 <sub>5</sub>	100,0
3	2,9 <sub>2</sub>	2,7 <sub>1</sub>	92,6
4	2,9 <sub>2</sub>	2,7 <sub>9</sub>	99,5
5	2,9 <sub>2</sub>	2,9 <sub>4</sub>	102,8

Průměrný procentuální výtěžek palladia : 98,9<sub>4</sub> % .



Tabulka 2.

Výtěžky palladia při srážení salicylaldoximem.

Číslo	Teoretický obsah Pd ( mg )	Výtěžek Pd ( mg )	Procentuální výtěžek Pd ( % )
1	1,7 <sub>5</sub>	1,6 <sub>5</sub>	94,3
2	1,7 <sub>5</sub>	1,7 <sub>0</sub>	98,1
3	2,9 <sub>2</sub>	2,7 <sub>9</sub>	95,5
4	2,9 <sub>2</sub>	2,8 <sub>3</sub>	97,0
5	5,8 <sub>4</sub>	5,5 <sub>5</sub>	94,9

Průměrný výtěžek palladia : 95,9<sub>6</sub> % .

V obou případech byly sráženy roztoky palladiumchloridu ve zředěné kyselíně solné. Při srážení dimethylglyoximem byl vážen Pd-dimethylglyoxim, při srážení salicylaldoximem byl vážen Pd-salicylaldoxim.

Stanovení palladia v sirníku palladnatém je uvedeno v kapitole :

" Oddělování ruthenia ze směsi sirníků platinových kovů " .

## Z á v ě r .

V této zprávě je podán přehled experimentálních prací ( menším dílem i studium literatury ), jež sledovaly způsoby převádění kvového ruthenia a palladia do roztoku a některé metody izolace jednotlivých kovů z roztoků.

1) Při převádění ruthenia do roztoku jsme se prozatím přidrželi metody spočívající na oxydaci jemně práškovitého ruthenia roztokem chlornanu sodného v alkalickém prostředí na alkalické ruthenany a za jistých podmínek až na  $\text{RuO}_4$ . Výtěžky oxydace ruthenia byly stanoveny kolorimetricky rubeanovodíkem a thiomocovinou a byly zjištěny tyto výtěžky :

- 1) při oxydaci kovového ruthenia chlornanem sodným (  $\text{RuO}_4$  vypuzován proudem vzduchu ) činí průměrné výtěžky asi 85,1 %,
- 2) při dodatečné oxydaci manganistanem draselným v prostředí kyseliny sírové činí průměrné výtěžky asi 94,6 %.

V obou případech lze vysvětliti ztráty na Ru strhováním par  $\text{RuO}_4$  z aparatury, v prvním případě přistupuje ještě vázání části ruthenia v destilovaném roztoku jako nedestilovatelný ruthenan.

Dále byly vyzkoušeny některé známé metody používané k izolaci ruthenia z jeho roztoků. Při oxydaci chloridů ruthenia bromičnanem sodným v prostředí kyseliny sírové bylo dosaženo průměrného výtěžku asi 94 %.

Při srážení ruthenia sirovodíkem z chloridů v kyselém prostředí bylo zjištěno, že poslední zbytky sirníku se vylučují ze srážených roztoků ve filtrovatelné formě teprve po několika dnech. Po 24 hodinách stání byl průměrný výtěžek ruthenia asi 66,3 %, po 4 dnech již 97 %.

Dále bylo vyzkoušeno v praxi nepoužívané oddělování ruthenia ze směsi sirníků platinových kovů jejich oxydaci chlornanem sodným. Protože nebylo většinou přihlédnuto k pomalému vylučování sirníku rutheničitého z roztoku, činil průměrný výtěžek Ru asi 88%.

Při studiu oddělování palladia bylo sledováno srážení chloridu palladnatého dimethylglyoximem a salicylaldoximem. Při srážení dimethylglyoximem byl zjiš-

těn průměrný výtěžek palladia asi 98,9 %, při srážení salicylaldoximem pak 96 %.

Výtěžky palladia ze sirniku oxydovaného chlornanem :

- 1) stanovení dimethylglyoximem : 98,6 %,
- 2) stanovení salicylaldoximem : 93,4 %.

Při všech pokusech byla brána množství ruthenia i palladia řádu  $10^{-3}$  g až  $10^{-4}$  g a to z toho důvodu, aby byla zjištěna použitelnost studovaných metod pro odstranění obou prvků i ze značně zředěných roztoků, čímž by bylo pomoheno při řešení takových úkolů, jako je odstraňování malých množství aktivních isotopů platinových kovů z odpadních vod a odpadních materiálů vůbec.

Závěrem děkuji s. Douškové za svědomitou experimentální práci.

## Seznam citované literatury.

## A) Literatura k rutheniu.

- (1) Fresenius, Jender, Handbuch der analytischen Chemie, Teil II., Band VIII b - beta, Berlin 1951
- (2) E. Votoček, Chemie anorganická, Praha 1940, str. 954. a násl.
- (3) F. Kräuss, Zeitschr. anorg. Chem., 45, 245, (1905)
- (4) W. Tafel, K. Wagermann, Lehrbuch der Metallkunde, Band I., Leipzig 1951
- (5) H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Leipzig 1955
- (6) C. A. Matignon, Compt. Rend., 137, 1051, (1903) cit. ze (7)
- (7) J. W. Mellor, A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry, Vol. XV., London, N. York, Toronto, 1947, str. 499. a násl.
- (8) C. F. Schönbein, Journ. f. prakt. Chemie (1), 98, 76, (1866)
- (9) C. F. Schönbein, Chemical News, 13, 207, (1866), cit. ze (7)
- (10) E. Leidié, L. Guenessen, Bul. Soc. Chim. (3), 27, 179, (1902)
- (11) id. , Bul. Soc. Chim., (3), 29, 801, (1903)
- (12) J. L. Howe, F. N. Mercer, J. Am. Chem. Soc., 47, 2926, (1925)
- (13) E. K. Fritzmann, Journ. USSR Appl. Chem., 5, 193, (1932), cit. ze (7)
- (14) L. Wöhler, L. Metz, Zeitschr. anorg. Chem., 149, 313, (1925)
- (15) H. Remy, Zeitschr. f. angew. Chem., 39, 1062, (1926)
- (16) W. R. Schoeller, A. R. Powell, The Analysis of Minerals and Ores of the Rare Elements, London 1940
- (17) A. Jílek, Odměrná analyza, díl II., Praha 1951, str. 267.
- (18) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Band 63, Ruthenium, 8. vyd., Berlin 1938, str. 23. a násl.
- (19) F. Krauss, Z anorg. Chem., 117, 115, (1921)
- (20) L. Wöhler, L. Metz, Z. anorg. Chem., 138, 368, (1924)
- (21) A. Joly, ( v díle : M. Fremy, Encyclopédie Chimique, Paris 1900, sv. 3., seš. 17., odd. 1., str. 145 ) , cit. ze (18)

- (22) A. Regner, Elektrochemické pochody v anorganickém průmyslu, SNTL  
Praha, 1954, str. 273.
- (23) F. P. Treadwell, W. T. Hall, Analytical Chemistry, Vol. II.,  
N. York, 1948
- (24) R. Gilchrist, E. Wichers, J. Am. Chem. Soc., 57, 2565, (1935)
- (25) E. Thiers, W. Graydon, F. E. Beamish, Analytical Chemistry, 20,  
(9), 831, (1948)
- (26) G. Bauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie,  
Stuttgart, 1954
- (27) O. Ruff, E. Vidic, Zeitschr. anorg. Chemie, 136, 49, (1924)
- (28) id. , Zeitschr. anorg. Chem., 143, 168, (1925)
- (29) A. F. Williams, Report BR - 569, Mar. 1., 1945
- (30) G. W. Cressmann, C. J. Rodden, Analytical Chemistry of Manhattan  
Project, Chapter 21 st.
- (31) A. Joly, H. Debray, Compt. rend., 106, 328, (1888), cit. ze (7)
- (32) A. Gutbier, C. Trenkner, Zeitschr. anorg. Chemie, 45, 166, (1905)
- (33) A. Jílek, J. Koča, Vážková analyza a elektroanalýza, díl II.,  
Praha 1951
- (34) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Band 68, Platin, Teil I.,  
Berlin 1938
- (35) A. Gutbier, G. A. Leuchs, H. Wiesmann, Z. anorg. Chem., 95, 177, (1916)
- (36) A. N. Něsmějanov, A. V. Lapickij, N. P. Ruděnkov, Polučenijsje  
radioaktivnych isotopov, Moskva, 1954
- (37) J. D. Gile, W. M. Garrison, G. Hamilton, Journal of Chemical Phy-  
sics, 19, Number 11., 1426, (1951)
- (38) H. Debray, A. Joly, Compt. rend., 106, 1499, (1888)
- (39) R- Charonnat, Ann. Chim., (10), 16, 9, (1931)
- (40) W. Leshewski, W. Degenhard, Zeitschr. f. anorg. Chem., 239, 17, (1938)
- (41) A. Gutbier, F. Falco, H. Zwicker, Zeitschr. f. anorg. Chemie,  
22, 488, (1909)

- (42) Mylius, Mazzucchelli, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 89, 1, (1914)
- (43) A. Gutbier, E. Leutheuser, Zeitschr. f. anorg. Chem., 149, 182, (1925)
- (44) id. , Zeitschr. f. anorg. Chem., 129, 67, (1923)
- (45) Mylius, Dietz, Berichte, 31, 3187, (1898), cit. ze (1)
- (46) N. A. Orlov, Chemiker Zeitung, 32, 77, (1908)
- (47) F. Wöhler, Pogg. Ann. 31, 161, (1834), cit. ze (1)
- (48) R. Bunsen, Annalen d. Chemie u. Pharmacie, 146, 272, (1868), cit. ze (1)
- (49) H. Behrens. P. D. C. Kley, Mikrochemische Analyse, Band I., 4. vyd.,  
Leipzig 1921, str. 166.
- (50) F. Krauss, Zeitschr. anorg. Chem. 131, 348, (1923)
- (51) W. Hückel, Lehrbuch der Chemie, Anorganische Chemie, 6. Aufl.,  
Leipzig 1955, str, 605. a násl.,
- (52) H. Sainte-Claire Deville, H. Debray, Compt. rend., 80, 458, (1875)
- (53) H. Remy, A. Lührs, Berichte, 61, 925, (1928)
- (54) id. , Berichte, 62, 201, (1929)
- (55) H. Remy, Berichte, 61, 2110, (1928)
- (56) S. Aoyama, Zeitschr. anorg. Chem., 138, 252, (1924)
- (57) id. , Zeitschr. anorg. Chemie, 152, 248, (1926)
- (58) O. Ruff, E. Vidic, Zeitschrift für anorg. Chemie, 136, 53, (1924)
- (59) A. Gutbier, H. Zwicker, Berichte, 40, 691, (1907)
- (60) L. Brizard, Ann. Chim. Phys., (7), 21, 329, (1900), cit. ze (18)
- (61) R. Thiers, W. Graydon, F. E. Beamish, Analytical Chemistry, (9), 20,  
831, (1948)
- (62) = (45)
- (63) F. Feigl, Qualitative Analysis by Spot Tests, N. York, 1947.
- (64) H. Wölbling, B. Steiger, Mikrochemie, 15, 296, (1934)
- (65) F. Feigl, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen,  
Leipzig 1938, str. 216. a násl.
- (66) M. Malát, Kolorimetrie, ČSAV Praha, 1956, str. 207.

- (67) G. S. Ayres, T. Young, *Analytical Chemistry*, 22, 1277, (1950)  
 (68) R. Gilchrist, Journ. Res. <sup>Nat.</sup> Bur. of Stand. 3, 1000, (1929)  
 (69) B. Steiger, *Mikrochemie*, 16, 195, (1934 - 35)  
 (70) W. Geilmann, R. Neeb, *Fresenius' Zeitschr. f. anal. Chem.*, 152,  
 (1. - 3.), 96, (1956)

B) Literatura k palladiu.

- (1) F. P. Treadwell, *Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie*, Band  
 I. - II., 1930  
 (2) A. Jílek, J. Kořa, *Vázková analyza a elektroanalyza*, II. díl,  
 Praha 1951, str. 310 a násl.  
 (3) H. Remy, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Leipzig 1955, str. 252.  
 (4) V. Tafel, K. Wagermann, *Lehrbuch der Metallhüttenkunde*, Band I.,  
 Leipzig 1955, str. 605.  
 (5) G. Jander, H. Wendt, *Lehrbuch der analytischen <sup>und präparativen</sup> Chemie*, Leipzig,  
 1954, 220.  
 (6) Fresenius, Jander, *Handbuch der analytischen Chemie*, Teil II.,  
 Band VIII b - beta, Berlin, 1951  
 (7) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, Band 68, Platin, Teil I.,  
 Berlin, 1938  
 (8) A. Okáč, *Základy analytické chemie kvalitativní, Přírodovědecké na-  
 kladatelství*, Praha 1952, str. 215.  
 (9) Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie, System Nr. 65, Pladium  
 Berlin, 1942, str. 277. a násl.  
 (10) I. Bellucci, P. de Cesaris, *Gazz.*, 38, II., 609, (1908), cit. ze (9)  
 (11) V.V Ipatijev, V. G. Tronev, *Žurnal obščej chemii*, 2, 643, (1935)  
 (12) W. F. Hillebrand, G. E. F. Lundell, *Applied Inorganic Analysis*,  
 New York, 1948.

- (13) H. Holzer, Zeitschr. anal. Chemie, 95, 392, (1933)
- (14) M. Wunder, V. Thüringer, Zeitschr. für. anal. Chemie, ( Fresenius ),  
52, 101, (1913)