

Н. А. ФИГУРОВСКИЙ

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕБОЛЬШИХ
КОЛИЧЕСТВ ПЛАТИНЫ В АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ И ДРУГИХ
ПРОДУКТАХ

Определение платины в продуктах с ничтожным ее содержанием наталкивается на затруднение, заключающееся в необходимости работать с большими количествами продукта. Так, для определения платины в азотной кислоте (полученной методом окисления аммиака на платине), например методом выделения ее в виде хлорплатинатов, приходится выпаривать около 0,5 т кислоты для каждого отдельного анализа.

Описываемый ниже колориметрический метод (1) анализа платины дает возможность с достаточной точностью производить определения в малых пробах исследуемого продукта. Метод основан на цветной реакции платинохлористоводородной кислоты с хлористым оловом. Продукт этой реакции легко извлекается из раствора эфиrom, по степени окраски которого и можно судить о количестве содержащейся в пробе платины.

Окрашивание хлорной платины при действии хлористого олова было известно еще Фрезениусу (2), считавшему, что в этом случае платина теряет часть хлора (переходит из двуххлористой в однохлористую). В дальнейшем причиной окраски считали образование при реакции платинистохлористоводородной кислоты (H_2PtCl_4). Истинная причина окраски была объяснена сравнительно недавно Лотаром Вёлером (3), доказавшим образование при данной реакции коллоидной платины, защищенной основным хлорным оловом $SnCl_3 \cdot OH$. Вёлером установлено также, что вещество, окрашивающее раствор, может быть извлечено эфиrom или этилацетатом. Вытяжка при разбавлении водой дает шоколадно-коричневый осадок, состоящий из Pt, Sn и O. Состав осадка зависит от условий опыта ($PtSn_8O_{12}$; $PtSn_6O_{12}$; $PtSn_5O_8$). Интенсивность окрашивания при этой реакции обусловлена концентрацией платины и количеством исходного раствора, содержащего платину, и варирует в пределах от слабожелтого до красного при больших концентрациях. Количество $SnCl_2$, по Вёлеру, не влияет на интенсивность окраски. Предельная чувствительность этой реакции определяется Вёлером в 10^{-7} г платины в 1 см³ раствора.

Окрашивание, аналогичное наблюдаемому при данной реакции, оказывается возможным получить, применяя, вместо хлористого олова, дру-

гие восстановители, например фосфор. Это обстоятельство, а также исследование шоколадно-коричневого осадка, полученного при разбавлении водой эфирной вытяжки, привело Вёлер и Шенгеля (4) к заключению, что эта реакция аналогична образованию кассиева пурпурна (5), вследствие чего продукт реакции и был назван ими «платиновым пурпуром».

Вопрос о применении реакции для количественного определения платины подвергался сомнению Вёлером и Шенгелем (4). Однако позднейшие авторы разрешают этот вопрос положительно. Ганс, Круг и Хойзер (6) предложили быстрый метод анализа руд на платину, который сводится к получению окрашенных растворов этим методом. Заслуживает особого внимания то обстоятельство, что авторы предлагают определять платину в присутствии железа, влияние которого вполне устраняется при добавлении достаточного количества SnCl_2 , с целью восстановления железа до зажистных соединений.

По данным О. Е. Звягинцева (7), при анализе уральских руд в Московском институте цветных металлов, результаты анализа этим методом оказались близкими к результатам опробования сухим путем.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Наша задача сводилась к выяснению возможности применения данной реакции к случаю определения малых количеств платины в азотной кислоте и других продуктах.

Несмотря на всю заманчивую простоту метода, практическое его применение наталкивается на ряд затруднений, преодолеть которые удалось лишь после многих предварительных опытов. Прежде всего встал вопрос о влиянии количества и концентрации хлористого олова на интенсивность окраски получаемых эфирных вытяжек. Как мы видели выше, в литературе имеются прямые указания (4) на то, что количество хлористого олова не оказывает здесь никакого влияния. Однако опыты с одним и тем же количеством эталонного раствора платины давали разноречивые результаты. С целью выяснения причин довольно значительных расхождений, получившихся в этих опытах, были произведены сравнительные испытания.

К растворам SnCl_2 10 различных концентраций, приготовленных разбавлением водой исходного раствора (см. ниже), взятых в одинаковых количествах (10 см^3), было добавлено по 1 см^3 эталонного раствора H_2PtCl_6 . Затем была сделана этилацетатная вытяжка из каждой пробы. При сравнении интенсивности окраски вытяжек в пробирках одинакового диаметра никакой разницы не обнаружено. Крайние пределы концентраций SnCl_2 отличались друг от друга в 10 раз.

Подобный же опыт был произведен в измененных условиях, а именно: в 10 различных пробах количество исходного раствора SnCl_2 вариировалось от 3 до 20 см^3 без разбавления водой. В этом случае оказалось, что, во-первых, количество полученных эфирных вытяжек не одинаково; во-вторых, сравнение цветов вытяжек не дает вполне равнозначных результа-

тов. Отсюда очевидно, что если концентрация SnCl_2 в широких пределах не влияет на результат анализа, то количество смеси, из которой производится вытяжка, наоборот, оказывает заметное влияние. Это объясняется взаимной растворимостью этилацетата и раствора HCl. Кроме этого, отделение эфира после взбалтывания оказывается менее совершенным при большом количестве раствора. Все это приводит к необходимости соблюдать следующие меры предосторожности при выполнении анализов:

- 1) стремиться к тому, чтобы общее количество смеси хлорной платины и хлористого олова было одинаковым при различных сравнительных опытах;
- 2) не торопиться с отделением слоя этилацетатной вытяжки. Необходимо около 10 минут после взбалтывания для того, чтобы образовавшаяся эмульсия разрушилась;
- 3) не взбалтывать энергично и долго. Для полноты перехода окрашенного вещества в эфирный раствор достаточно непродолжительного встряхивания. При длительном энергичном взбалтывании получается стойкая трудно разрушающаяся эмульсия;
- 4) после отделения вытяжки в этилацетате, последняя помещается в пробирку, закрываемую пробкой, во избежание испарения этилацетата. Для сравнения с эталоном, пробирки (сравниваемая и эталонная) должны иметь одинаковый диаметр.

С целью нахождения наиболее удобного растворителя с лучшей извлекающей способностью окрашенного раствора платины были произведены подробные испытания различных веществ. Вкратце, результаты этих испытаний таковы: извлекающей способностью обладают только эфиры (простые и сложные). Все остальные испытанные жидкости — представители различных классов органических соединений, как то: углеводороды жирного и ароматического рядов, спирты, хлорпроизводные жирные и ароматические и др., — не дали удовлетворительного результата. Часть их совершенно не извлекает платины, часть извлекает плохо. Помимо этого, многие жидкости оказываются непригодными вследствие хорошей растворимости в воде. Многие жидкости дают стойкие, трудно разрушимые эмульсии.

Из эфиров лучшей извлекающей способностью обладает этиловый эфир. Благодаря низкому удельному весу и малой вязкости, он легко отделяется от раствора, не образуя стойкой эмульсии. Зато легкая испаряемость эфира приводит часто к грубым ошибкам при колориметрических сравнениях. Поэтому лучше применять более устойчивые и менее летучие этилацетат или амилацетат, которые хотя и обладают меньшей извлекающей способностью, но зато удобнее в обращении.

Можно эффективно продемонстрировать сравнительную извлекающую способность этилового и уксусноэтилового эфиров. Если взять их смесь и извлечь этой смесью продукт взаимодействия 10% раствора хлорной платины и хлористого олова, то наблюдается следующая картина: после встряхивания смеси красная эфирная вытяжка, собирающаяся вверху, разделяется на две части. Часть вытяжки остается, как обычно, вверху (этилацетатная),

а часть собирается на дне пробирки, причем ее перемещение на дно происходит в виде красивого красного дождя, состоящего из одипаковых по размерам крупных капель. Очевидно, что в случае концентрированных растворов, этиловый эфир извлекает настолько большое количество платины, что удельный вес вытяжки оказывается большим, чем удельный вес смеси, вследствие чего и происходит выпадение вытяжки на дно. Опыт не удается с одним этилацетатом или с малым содержанием этилового эфира в смеси.

Теории, которая могла бы объяснить подобное избирательное действие эфира, насколько нам известно, не существует. Повидимому, здесь имеет место химическое взаимодействие, с образованием соединений типа оксопиевых (8) с одним из компонентов платиновой мицеллы. Вероятнее всего участие в этом соединении хлористого олова.

Полученные при анализе эфирные вытяжки сравнивались с эталонными растворами, в которых содержание платины было заранее известно. Приготовление основного эталонного раствора платины велось следующим образом: кусочек платиновой проволоки, тщательно очищенный промывкой в концентрированной соляной кислоте, был взвешен и растворен в царской водке. Растворение велось методом аналитической комиссии Института по изучению платины (9). К полученному раствору платины добавлялась концентрированная соляная кислота, и раствор выпаривался до консистенции сиропа. После двухкратного повторения этой операции, к остатку добавлялось небольшое количество воды, и раствор фильтровался. Фильтр промывался водой, подкисленной соляной кислотой. Готовый раствор был помещен в мерную колбу емкостью в 500 см^3 . Колба доливалась водой до метки. Содержание платины в 1 см^3 раствора в наших опытах было равно 0.115 мг. (Навеска платины — 57.5 мг).

Раствор хлористого олова приготавлялся обычным образом, растворением в концентрированной соляной кислоте навески SnCl_2 . После полного растворения навески раствор разбавлялся водой вдвое, фильтровался, и на дно склянки с раствором помещались кусочки металлического Sn. Для наших опытов применяется 10% раствор SnCl_2 .

Приготовление эталонных вытяжек производилось следующим образом: эталонный раствор платины наливался в микробюrette с делениями до 0.01 см^3 . В тщательно вымытую цилиндрическую капельную воронку с двумя метками, соответствующими объемам в 5 и 10 см^3 , из микробюrette наливались поочередно отмеренные количества эталонного раствора; затем до первой метки наливалась вода, до второй раствор SnCl_2 (заведомо в некотором избытке). К приготовленным таким образом растворам платинового пурпур добавлялось пипеткой по 10 см^3 этилацетата. Раствор взбалтывался (см. выше) и отстаивался 10 мин. Затем нижний слой жидкости сливался через кран, а вытяжка наливалась в приготовленные пробирки, которые нумеровались в порядке возрастания содержания платины.

Весьма важно, чтобы пробирки для помещения эталонных вытяжек и для анализа имели одинаковый диаметр. Для проверки равнозначности

диаметра в каждую пробирку наливалось пипеткой 10 см³ воды. Путем сравнения уровня воды отбиралось 50 пробирок, имеющих одинаковый диаметр (25 штук для эталонных растворов и 25 штук для анализа). Пробирки закрывались пробками.

Таким образом были приготовлены 25 эталонных вытяжек (см. таблицу).

Таблица 1
Эталонные вытяжки платины

№	Количество исходного раствора (эталон) в см ³	Содержание платины (мг)	Цвет
1	0.1	0.0115	Окраска почти невидима
2	0.2	0.0230	Едва заметное окрашивание
3	0.3	0.0345	
4	0.4	0.0460	
5	0.5	0.0575	Хорошо заметное желтое окрашивание
6	0.6	0.0690	
7	0.7	0.0805	Желтое окрашивание
8	0.8	0.0920	
9	0.9	0.1035	
10	1.0	0.1150	Интенсивное желтое окрашивание
11	1.1	0.1265	
12	1.2	0.1380	
и т. д.			

Полученные вытяжки, поставленные в ряд, показывают возрастающую по интенсивности окраску. Однако резкие переходы окраски наиболее заметны только у первых эталонов. Чем выше концентрация платины, тем более стирается разница в окраске, зато тем точнее становится как самий эталон, так и результат, полученный от сравнения с ним исследуемого раствора. Поэтому лучше для сравнения пользоваться эталонами с более высоким содержанием платины, стараясь соответствующим образом подбирать концентрации исследуемых растворов.

Полученные эталоны не обладают достаточной сохраняемостью. Это объясняется рядом причин. Во-первых, содержащаяся в растворе хлористого олова соляная кислота может частично перейти в эфирный раствор и реагировать с эфиром (омыление). Во-вторых, свободная кислота может разрушающее действовать на комплекс платина — основное хлорное олово — эфир. Наконец, и это, повидимому, важнейшая причина, основное хлорное олово в присутствии эфира легко с течением времени окисляется, вследствие чего разрушается мицелла коллоидной платины. Все эти причины приводят к обесцвечиванию вытяжек уже через несколько дней. Стабильность эталонов увеличивается в том случае, если отделение эфирного слоя от жидкости при приготовлении эталонов было произведено тщательно. На дне пробирки с вытяжкой не должно оставаться следов водного раствора. Окраска обесцвеченного эталона может быть в случае нужды восстановлена приба-

влением капли раствора хлористого олова. Тщательно приготовленные эталоны сохраняют цвет в течение более 10 дней.

Перед анализом платина, содержащаяся в исследуемом продукте, должна быть предварительно переведена в платинохлористоводородную кислоту. Это достигается соответствующей обработкой продукта.

Для анализа азотной кислоты мы поступали следующим образом: отмеренное количество (0.5 л) азотной кислоты из баллона наливалось в литровую эрленмейеровскую колбу, которая помещалась на песочную баню для выпаривания. После того как большая часть кислоты выпарилась, жидкость была перемещена в фарфоровую чашку, которая ставилась на водянную баню, и выпаривание продолжалось. Остаток в чашке тщательно прокаливался. К прокаленному остатку добавлялась царская водка. Раствор выпаривался на водяной бане до густоты сиропа, после чего к нему добавлялась концентрированная соляная кислота, и раствор вновь выпаривался почти досуха. После вторичного прибавления соляной кислоты и выпаривания до густоты сиропа, раствор разбавлялся небольшим количеством воды и фильтровался. Фильтр промывался разбавленной соляной кислотой. Готовый раствор помещался в маленькую мерную колбу емкостью в 25 см³.

Предварительные опыты с полученными таким образом растворами H_2PtCl_6 указали, что недостаточное прокаливание, не достигающее полного удаления аммонийных солей в процессе приготовления раствора, приводит к получению мутных эфирных вытяжек с зеленым оттенком. Понятно, в этом случае в эфирный раствор переходит железо и другие содержащиеся в кислоте металлы. Возможно также, что недостаточное прокаливание остатка при обработке кислоты является причиной неполного разрушения комплексных соединений платины, содержащих нитрогруппы, которые и вызывают появление муты. Таким образом, одним из основных условий успеха анализа является тщательное прокаливание остатка после выпаривания кислоты.

Анализ готового раствора платинохлористоводородной кислоты велся аналогично приготовлению эталонов. 10 см³ раствора было помещено в кальянную воронку. После добавления 10 см³ раствора хлористого олова и 10 см³ этилацетата смесь взбалтывалась, подвергалась отстаиванию, и готовая вытяжка сливалась по вышеописанному. Сравнение с соответствующими эталонами дало для содержания платины в кислоте в одной из проб 0.21 мг в литре. Оставшиеся 15 см³ раствора были проанализированы подобным же образом и дали 0.2012 мг на литр кислоты (1).

Аналогичным образом анализ велся и в случае содержащих платину продуктов. Нами были исследованы шламы, полученные путем отстаивания больших количеств кислоты. Растворение шламов, в царской водке и дальнейшая их обработка велись по методу аналитической комиссии Института по изучению платины. Ввиду большого содержания платины в шламах (около 10%), раствор хлорной платины приготавлялся таким образом,

чтобы полученные при анализе вытяжки находились в той же области концентрации, как и имеющиеся эталоны.

Вместо сравнения с эталонными вытяжками, можно применять при анализе колориметр Дюбоска. В этом случае необходим лишь один эталон, приготовленный по вышеописанному, но большего объема (25 см^3).

Точность анализа многократно проверялась по растворам, содержание платины в которых было заранее точно известно. Всегда достигалось вполне удовлетворительное сходство. Расхождения в отдельных определениях в этих случаях не превышали 1.5%. Однако в различных пробах кислоты расхождения при анализе доходили до 5%, что надо отнести за счет потерь при приготовлении растворов. Вполне достоверные результаты получались в пробах с содержанием платины, превышающим $3 \cdot 10^{-5}$ г платины.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описан колориметрический метод количественного определения платины в азотной кислоте и других продуктах, основанный на реакции взаимодействия H_2PtCl_6 и SnCl_2 (метод «платинового пурпур»).

Приводятся данные о влиянии на результат анализа различных факторов, как то: концентрации и количества применяемых при анализе продуктов, характера предварительной обработки кислоты и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Фигуровский. Ж. пр. химии, 9, 37 (1936).
2. Фрезениус. Руководство к качественному химическому анализу. Москва (1864).
3. Lothar Wöhler; см. реферат, данный Ostwald'ом в Ztschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide. B. II, Suppl., Heft VI, III (1907).
4. Lothar Wöhler u. Spengel. Koll. Ztschr. 7, 243 (1910); см. также Schneid., Pogg. Ann. 136, 405 (1869); Wöhler, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. 36, 3483 (1903).
5. R. Zsigmondy, Ann. d. Ch. u. Phys. 301, 29 (1898).
6. Gans, Krug u. Heuser. Ueber die Bestimmung des Platins in geimpften und ungeimpften Gestein Deutschlands. Mitt. d. Labor. der Preuss. geolog. Landesanstalt.
7. О. Е. Звягинцев. Аффинааж благородных металлов, стр. 71 (1934).
8. Hantzschi, Z. phys. Ch. 61, 257 (1901); 68, 205 (1909).
9. Известия Института по изучению платины, в. 9, стр. 91, 93 (1932).

(Поступило в редакцию 19 декабря 1936)