

Г. В. КНЯЖЕВА

**НОВЫЙ КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД  
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАЛЛАДИЯ В АФФИНИРОВАННОМ СЕРЕБРЕ  
И ДРУГИХ СЕРЕБРЯНЫХ ПРОДУКТАХ**

Лигатурное, а также и чистое серебро содержит обычно небольшие количества платины и палладия, обнаружить которые обычным весовым методом является очень сложной аналитической задачей, требующей затраты значительного количества времени и большого количества анализируемого материала [1].

Наша задача сводилась к выяснению возможности замены сложных весовых методов определения платины и палладия в серебряных продуктах более простыми быстрыми колориметрическими методами.

Колориметрический метод определения платины в различных производственных продуктах (действие хлористого олова на платинохлористоводородную кислоту и извлечение продукта реакции эфиром) является методом, проверенным многими лабораториями [2], [3], [4]. Этот метод («платинового пурпура») не потребовал особой проработки в применении к исследуемым объектам, так как является общепринятым методом в наших условиях производства. Тем не менее при определении платины методом платинового пурпура в некоторых серебряных продуктах (аффинированное серебро, лигатурное серебро, серебряный электролит) часто наблюдалось несовпадение окрасок платинового стандарта и исследуемого раствора, причем эфирная вытяжка исследуемого раствора имела розоватый оттенок. По прошествии нескольких часов розоватый оттенок эфирной вытяжки исчезал, она принимала нормальную окраску, вполне совпадающую с окраской платинового стандарта. Предпринятая нами работа по выяснению этого явления показала, что наряду с платиной в исследуемых продуктах присутствует также палладий (количества которого также невелики). Розоватая окраска эфирной вытяжки и зависит от присутствия в ней палладия (очевидно, также в форме «палладиевого пурпура»).

Палладиевый пурпур в эфирной вытяжке не обладает большой устойчивостью, постепенно его окраска исчезает, и в эфирной вытяжке остается только платина с характерным лимонно-желтым оттенком. Таким образом, быстрое разрушение палладиевого пурпура действует благоприятным образом при колориметрировании платины в присутствии палладия. Однако, колориметрируя платину в присутствии палладия, мы замечали, что в присутствии некоторых элементов розоватая окраска палладиевого пурпура остается в эфирной вытяжке, не исчезая со временем. Нами было замечено, что на стабильность палладиевого пурпура в эфирной вытяжке влияют ионы меди. В присутствии ионов меди окраска палладиевого пурпура не разрушается, сохраняясь в течение нескольких дней.

Это обстоятельство послужило поводом к разработке количественного колориметрического метода определения палладия в присутствии платины и некоторых других элементов.

Предлагаемый нами колориметрический метод определения палладия в аффинированном серебре и некоторых других серебряных продуктах может быть проведен следующим образом: в солянокислый раствор исследуемого продукта или в нейтральный азотнокислый раствор (при определении палладия — в раствор азотнокислого серебра) прибавляются в следующем порядке реактивы:

- 1) 10 мл концентрированной HCl;
- 2) 10 мл дистиллированной воды;
- 3) 1 мл  $\text{CuCl}_2$  (содержащий 0.2 мг Cu);
- 4) 20—25 мл  $\text{SnCl}_2$  (10%);
- 5) 10—15 мл эфира.

Если был нейтральный раствор азотнокислых солей и содержал  $\text{AgNO}_3$ , то по прибавлении HCl на дне цилиндра выделяется  $\text{AgCl}$ ; однако этот осадок не влияет на проведение реакции.

В случае, если при проведении данной реакции в растворе присутствовали одновременно платина и палладий, то в эфирной вытяжке будут присутствовать оба металла, которые и могут быть определены совместно.

Вначале из эфирной вытяжки удаляется палладиевый пурпур — прибавлением небольшого количества гипофосфита натрия; палладиевый пурпур разрушается, и в эфирной вытяжке остаются только следы платинового пурпура, которые колориметрируются, как обычно.

После определения платины приступают к определению палладия методом палладиевого пурпура. Для этого в стандартный раствор прибавляются все вышеуказанные реактивы, кроме того, вводится стандартный раствор платины в том количестве, в котором платина была обнаружена в исследуемом образце.

Приготовив стандарт, начинают прибавлять в платиновый стандарт раствор по 0.1 мл палладиевого стандарта, после чего раствор быстро взбалтывается, и постепенно эфирная вытяжка начинает приобретать окраску палладиевого пурпура. Таким образом, мы прибавляем методом титрования стандартный раствор палладия до тех пор, пока окраска испытуемого и стандартного растворов не сравняется.

Предлагаемая количественная экспрессная колориметрическая реакция была применена нами при определении палладия в некоторых серебряных продуктах.

Таблица 1

Результаты определения палладия весовым и колориметрическим методами

Наименование материала	Найдено Pd	
	весовой метод	колориметрический метод
Серебро аффинированное . . . . .	30 г/т	30 г/т
» » . . . . .	45—48 г/т	50 г/т
» » . . . . .	23 г/т	27 г/т
Концентрированный раствор азотнокислого серебра	0.17 г/л	0.16 г/л

Результаты весового и колориметрического определения вполне совпадают (табл. 1). При весовом определении палладий выделяется в виде глиоксимина палладия, который прокаливается, и осадок восстанавливается водородом. Палладий взвешивался в виде металла.

Весовой анализ производился из навески 100 г, колориметрический — из 1 г.

Концентрированный раствор азотнокислого серебра брался для весового анализа в количестве 100 мл; для колориметрических определений — 1 мл.

Проработка данной методики велась по следующим пунктам:

1. Влияние ионов меди на количественное колориметрическое определение палладия.
2. Проверка устойчивости окраски палладиевого пурпура во времени.
3. Определение оптимальной кислотности колориметрируемого раствора.
4. Определение влияния количества прибавляемого хлористого олова на окраску палладиевого раствора.
5. Приготовление шкалы стандартов оптимальной концентрации.
6. Влияние некоторых элементов на количественное колориметрическое определение палладия.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 1. Влияние ионов меди на количественное колориметрическое определение палладия

Колориметрическое определение палладия производилось в цилиндрах с притертыми пробками емкостью в 50 мл. В каждый цилиндр прибавлялось 0.00006 г Pd. В первый цилиндр были прибавлены все реактивы за исключением раствора хлорной меди; в остальные 10 цилиндров реактивы были добавлены в том же количестве, как и в первый цилиндр, за исключением раствора  $\text{CuCl}_2$ , который прибавлялся в каждый следующий цилиндр на 0.02 г больше, чем в предыдущий. Реактивы во все одиннадцать цилиндров приливались в следующем количестве и порядке: 1) 10 мл концентрированной  $\text{HCl}$ ; 2) 3 мл стандартного раствора  $\text{PdCl}_2$  (0.00006 г); 3) раствор  $\text{CuCl}_2$  (1 мл раствора содержит 0.2 мг  $\text{Cu}$ ); 4) 10 мл дистиллированной воды; 5) 20 мл  $\text{SnCl}_2$  (10%); 6) после тщательного перемешивания — 10 мл эфира.

Таблица 2

№ цилиндра	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Прибавлено $\text{Cu}^{++}$ , мг	0.0	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.20
Степень окраски палладиевого пурпура	Окраска не появилась										
	Эфирные вытяжки всех десяти цилиндров имели одинаковую окраску										

Табл. 2 показывает количество прибавленного раствора  $\text{CuCl}_2$  и соответствующие результаты.

Таким образом, исходя из результатов опытов, можно сделать вывод, что при колориметрировании палладия в пределах до 0.00006 г количество прибавляемой  $\text{CuCl}_2$  может быть от 0.02 мг и выше.

#### 2. Проверка устойчивости окраски палладиевого пурпура во времени

Приготовленные в обычных условиях эфирные вытяжки палладиевого пурпура, закрытые пришлифованными стеклянными пробками, оставались

на лабораторном столе двое суток; по истечении этого времени вновь приготовлены стандартные растворы, содержащие то же количество реактивов, что и приготовленные двумя днями ранее. Окраска сравниваемых образцов была тождественна.

Таблица 3

Взято палладия, г. . . . .	0,008	0,015	0,020
Дата приготовления стандарта . . . . .	17/V	17/V	17/V
Дата вторичного приготовления стандарта для сравнения . . . . .	19/V	19/V	19/V
Результат сравнения . . . . .	Окраски сравниваемых образцов совпадают		

### 3. Определение оптимальной кислотности колориметрируемого раствора

Для выяснения оптимальной кислотности колориметрируемого раствора было поставлено 16 опытов (табл. 4). Объем анализируемых растворов был равен 60 мл.

Таблица 4

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Прибавлено концентрированной HCl, мл	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0	10.0	12.0	14.0	17	20	25
Степень окрашивания раствора	Окраска слабая		Окраска					нормальная								

Окраска опытов № № 1 и 2 слаба; опыты с 3 по 15 имеют интенсивную нормальную окраску. В опыте № 16 эфир вообще не окрашивается. Таким образом, оптимальным количеством кислоты при объеме анализируемого раствора 60 мл можно считать 5—10 мл концентрированной HCl.

### 4. Выяснение влияния количества прибавляемого хлористого олова на окраску палладиевого пурпура

Опыт проводился в цилиндрах с притертыми пробками, емкостью 100 мл. Порядок прибавления реактивов:

1) стандартный раствор палладия; 2) концентрированная соляная кислота; 3) дистиллированная вода; 4) раствор хлорной меди; 5) раствор хлористого олова и 6) эфир.

После каждого прибавления раствор взбалтывается. Табл. 5 показывает, что количество прибавляемого олова должно быть взято в большем избытке, чем требуется для определения платины методом платинового пурпура.

### 5. Приготовление шкалы стандартов оптимальной концентрации

Чтобы приготовить шкалу стандартов оптимальной концентрации, необходимо было установить верхний и нижний пределы шкалы.

Таблица 5

№ опыта	Введено					Степень окраски палладиевого пурпура в эфирной вытяжке
	Pd, мг	HCl, мл	Си в виде раствора SnCl <sub>4</sub> , г	воды, мл	раствора SnCl <sub>4</sub> (5%), мл	
1	0.04	5	0.2	45	15	Эфирная вытяжка слабо окрашена
2	0.04	5	0.2	40	20	Окраска интенсивнее, чем в опыте № 1
3	0.04	5	0.2	35	25	Окраска интенсивнее, чем в опыте № 2
4	0.04	5	0.2	30	30	Окраска интенсивнее, чем в опыте № 3
5	0.04	5	0.2	25	35	Окраска интенсивнее, чем в опыте № 4
6	0.04	5	0.2	20	40	Окраска достигла своего максимума и остается без изменения во всех последующих опытах
7	0.04	5	0.2	15	45	
8	0.04	5	0.2	10	50	
9	0.04	5	0.2	5	55	

Густо окрашенные растворы трудно отличить один от другого по степени интенсивности оттенка. Шкалы стандартов, приведенные в табл. 6, хорошо различимы в интервале 0.002—0.004 мг.

Таблица 6

№ опыта	Взято Pd, мг	Эфирный слой, мл	Оценка окраски
1	0.002	7	Данная шкала оттенков хорошо различима в интервале 0.002 мг при эфирном слое 7 мл
2	0.004	7	
3	0.006	7	
4	0.008	7	
5	0.010	7	
6	0.012	10	Данная шкала оттенков хорошо различима в интервале 0.004 мг, т. е. через один цилиндр
7	0.014	10	
8	0.016	10	
9	0.018	10	
10	0.020	10	

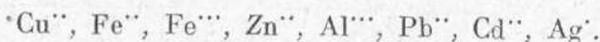
Опыты проводились в цилиндрах с притертыми пробками на 50 мл. В каждый цилиндр добавлялись реактивы в обычном порядке в количестве: 1) раствора Pd — 0.002—0.02 мг; 2) HCl — 5 мл; 3) воды — 10 мл; 4) Cu<sup>++</sup> — 0.1 г; 5) SnCl<sub>2</sub> (10%) — 25 мл и 6) эфира — 7—10 мл.

Проведенные опыты показывают, что концентрация 0.000001 г в 50 мл раствора представляет верхний предел. Нижним пределом оптимальной шкалы стандартов можно принять концентрацию 0.000001 г в 50 мл раствора.

Сравнение получаемых окрасок производят как в отраженном, так и в проходящем (дневном) свете. Искусственное освещение затрудняет колориметрическое определение.

## 6. Влияние некоторых элементов на количественное колориметрическое определение палладия

При разработке данного метода было замечено, что некоторые элементы, находясь в неограниченно больших количествах в растворах, идущих на количественное колориметрическое определение палладия, совершенно не влияют на проведение этого определения; таковы:



Другие же элементы, такие, как Pt, Si, Te, могут присутствовать лишь в определенных количествах; большие количества этих элементов вызывают изменение хода анализа. Так например, если платина находится в растворе в соотношениях с палладием: Pd:Pt = 5:1, 4:1, 3:1 и 2:1, то колориметрическое определение палладия идет так, как будто в растворе находится только один палладий; находящийся в эфирной вытяжке платиновый пурпур по своей интенсивности настолько слабее палладиевого пурпура при таких соотношениях, что не оказывает никакого действия на палладиевые оттенки. Если же палладий и платина находятся в соотношениях 1:1, 1:2, 1:3 и 1:4, то ход анализа изменяется; необходимо предварительное колориметрическое определение платины с целью корректирования палладиевых стандартов.

В этом случае ход анализа дополняется некоторыми реакциями. Колориметрическая реакция на палладий проводится, как обычно, однако при этом наблюдается несовпадение оттенков анализируемого раствора и стандарта; это значит, что платина находится в количествах, требующих изменения хода анализа.

Эти изменения таковы: в полученную эфирную вытяжку, содержащую пурпур двух элементов, небольшими порциями (на кончике перочинного ножа) добавляют гипофосфит натрия и осторожно взбалтывают. Постепенно окраска, присущая палладиевому пурпуру, исчезает. Как только наступает ясное окрашивание платинового пурпура, прибавление гипофосфита натрия прекращается, и производится сравнение полученного платинового пурпура со шкалой платиновых стандартов.

Выяснив таким образом количество присутствующей в растворе платины, мы вводим ее в приготовленный нами палладиевый стандарт.

Таким образом, вначале готовится просто платиновый стандарт с количеством платины, определенной предварительно в анализируемом растворе. В приготовленный этим путем платиновый стандарт микробюреткой вводится по 0.1 мл стандартного палладия до тех пор, пока эфирная вытяжка, представляющая теперь смесь двух пурпуров — платины и палладия, по своей окраске не сравняется с эфирной вытяжкой анализируемого раствора. Таким путем одновременно определяются колориметрически и платина, и палладий.

Определение палладия со стандартными растворами, корректированными платиновыми растворами, было нами также освоено на производстве и при сравнении с весовым методом дало совпадающие результаты.

## 7. Колориметрическое определение палладия в серебре, содержащем селен и теллур

Как уже было указано, большинство примесей, находящихся в лигатурном и аффинированном серебре, не влияет на определение платины и палладия колориметрическим методом; однако исключение составляют соединения селена и теллура, в присутствии которых определение палладия колориметрическим методом невозможно.

Поэтому в присутствии селена и теллура мы применили метод селективного выделения платины и палладия в виде сернистых соединений [6]. Для осаждения сернистых соединений мы применили гипосульфит.

Ход анализа следующий: навеска 15 г аффинированного серебра растворяется в азотной кислоте и упаривается до мокрых солей. В приготовленный к осаждению платины и палладия раствор (доведенный до объема 200—250 мл) прибавляется раствор гипосульфита (0.35 г  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  в 100 мл воды), который прибавляется из бюретки по каплям при быстром перемешивании раствора механической мешалкой. Осажденные сульфиды нагреваются до кипения для коагуляции и затем через 2—3 часа отфильтровываются, просушиваются и сжигаются. Затем осадок слабо прокаливается и купелируется. После купелиации мы имеем королек весом 0.25—0.35 г, который растворяется в  $\text{HNO}_3$ , раствор упаривается до мокрых солей и переносится в цилиндр для колориметрирования. Выделяющийся на дне колориметрического цилиндра  $\text{AgCl}$  не мешает колориметрической реакции.

Метод определения палладия в серебре в присутствии селена и теллура внедрен в цеховые лаборатории.

### ВЫВОДЫ

1. Показана возможность колориметрического определения палладия в присутствии платины.
2. Разработан быстрый метод контроля серебряных продуктов, содержащих небольшие количества платины и палладия.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования т. II, вып. 2, стр. 366.
2. О. Е. Звягинцев. Аффинаж благородных металлов (1934).
3. Н. А. Фигуровский. Изв. Сект. платины АН СССР, стр. 129 (1938).
4. Н. А. Фигуровский. Журнал прикладной химии 9, 37 (1936).
5. Н. А. Тананаев. Капельный анализ (1939).
6. Бэгби. Пробирное искусство (1937).