

В. Ф. БАРКОВСКИЙ и Л. М. КУЛЬБЕРТ

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОБРАЗОВАНИЯ ДИАЦЕТИМИДПЛАТИНЫ

Вопрос о развитии методов анализа металлов платиновой группы остро поставлен в резолюции III совещания по химии комплексных соединений [1]. Эта же мысль четко сформулирована Н. К. Пшеницыным в обзорной статье [2].

До настоящего времени известно очень ограниченное число цветных реакций на платину, пригодных для ее колориметрического определения [3]. С этой точки зрения значительный интерес представляет изучение возможности аналитического использования реакции взаимодействия хлороплатинита калия с ацетамилом, в результате которой возникают интенсивно окрашенные в синий цвет продукты.

Эту реакцию, описанную еще Н. С. Курнаковым [4], в последнее время подробно изучали академик И. И. Черняев и Л. А. Назарова [5], а также мы [6]. В результате этих исследований было установлено, что при взаимодействии  $K_2[PtCl_4]$  с ацетамилом в водных растворах образуется окрашенный в сине-фиолетовый цвет продукт, который И. И. Черняев и Л. А. Назарова охарактеризовали как диацетимидаплатину эмпирического состава  $[Pt(NHCOCH_3)_2] \cdot H_2O$ .

На основании ряда экспериментальных фактов, изложенных в первом нашем сообщении, мы предполагаем, что в водных растворах в присутствии избытка ацетамида образуется соединение следующего строения:

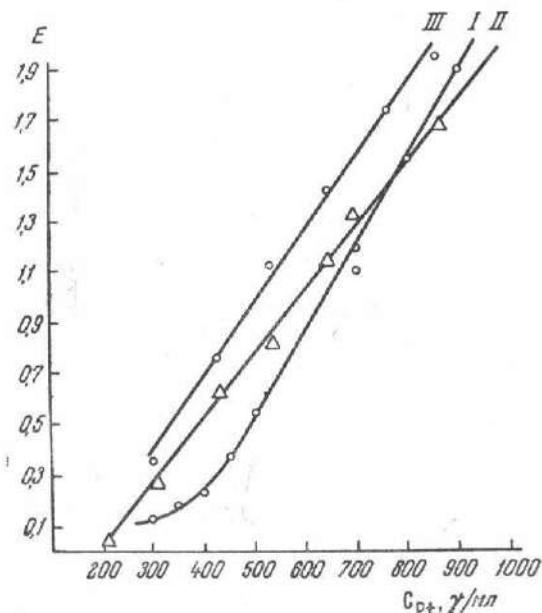


Установлено, что 15—20-минутное нагревание при  $100^\circ$  и 200-кратный избыток ацетамида обеспечивают оптимальные условия протекания реакции образования диацетимидаплатины в случае водных растворов хлороплатинита калия и ацетамида. Эту реакцию оказалось возможным использовать для фотометрического определения платины в том случае, если она находится в растворе в виде хлороплатинита калия.

Кривая I на фиг. 1, полученная при работе на фотометре Пульфриха, позволяет проводить количественное определение платины в чистых растворах  $K_2[PtCl_4]$  с достаточной для колориметрических определений точностью, если в миллилитре раствора находится от 300 до 900  $\gamma$  платины. Статистическая обработка данных, полученных при работе по этой

методике, показала, что средняя квадратичная ошибка среднего значения из семи определений для 500 γ Pt в 1 мл раствора равна 2,4 γ.

В процессе изучения реакции установлено, что избыток хлорид- или бромид-иона угнетающе действует на развитие окраски при взаимодействии хлороплатинита калия с ацетамидом, а в относительно больших количествах (12 мг в 1 мл раствора) вообще подавляет реакцию. Из фиг. 2 видно, что количественное протекание реакции образования диацетимида платины возможно лишь при условии, если отношение весовых концентраций хлорид-платина в растворе не превышает 1 : 1.



Фиг. 1. Калибровочные кривые: I — для чистых растворов  $K_2[PtCl_4]$ ; II — при работе с платиновой чернью; III — в отсутствии платиновой черни  $v = 5$  мл;  $d = 1$  см;  $\lambda = 660$  мк

ных растворах хлороплатинита калия имеет место ионное равновесие  $[PtCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Pt^{2+} + 4Cl^-$  и константа нестабильности для этой системы примерно равна  $10^{-16}$ . Можно предположить, что ацетамид реагирует с той формой  $Pt^{II}$ , которая образуется в результате вторичной диссоциации комплекса  $K_2[PtCl_4]$ . Действие хлорид-иона как агента, препятствующего протеканию реакции между ацетамидом и хлороплатинитом, в этом случае может быть объяснено подавлением вторичной диссоциации платинового комплекса избытком хлорид-иона.

Все сказанное о возможности количественного определения небольших количеств платины при помощи ацетамидной реакции относится к растворам хлороплатинита, не содержащим посторонних примесей. Значительно сложнее обстоит дело при переходе к анализу материалов, содержащих платину.

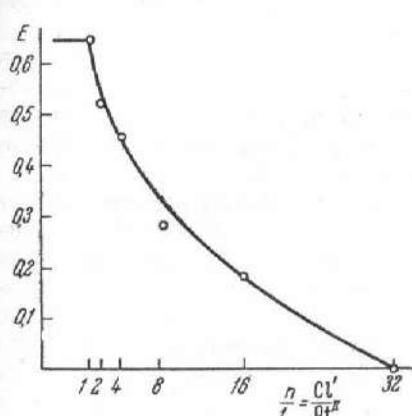
В этом случае, как правило, платину сначала переводят в раствор в виде платинохлористоводородной кислоты. Поэтому прежде всего возникла необходимость разработать подходящий для данного случая метод восстановления платинохлористоводородной кислоты в платинистохлористово-водородную.

Как указывали еще И.И.Черняев и Л. А. Назарова, на реакцию образования диацетимида платины большое влияние оказывает концентрация водородных ионов в реакционной смеси. На фиг. 3 показана зависимость полноты протекания реакции от кислотности раствора, а также от природы кислотного остатка. Из рисунка видно, что реакция образования диацетимида платины протекает количественно, если концентрация азотной или серной кислоты в реакционной смеси не превышает  $2 \cdot 10^{-3}$  н.

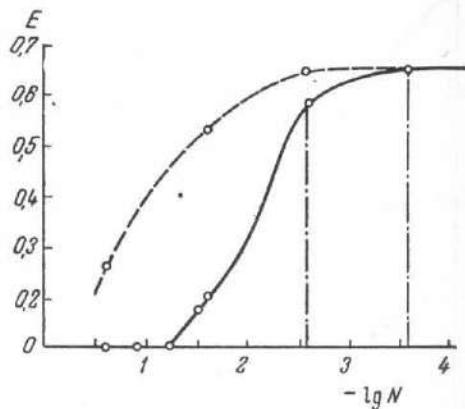
В случае соляной кислоты сказывается и специфическое действие хлорид-иона, вследствие чего количественное протекание рассматриваемой реакции возможно, если концентрация соляной кислоты не превышает  $2 \cdot 10^{-4}$  н. Согласно данным А. А. Гринберга [7], в вод-

В основу предлагаемого метода восстановления нами была положена разработанная Л. А. Чугаевым [8] и в последнее время дополнительно изученная А. А. Гришбергом и Ю. Л. Михелис [9] реакция восстановления хлороплатинатов солями щавелевой кислоты в присутствии платиновой черни как катализатора.

При изучении указанного метода нами установлено, что даже небольшое избыточное количество оксалат-ионов препятствует реакции образования диацетимидплатины, повидимому, за счет связывания платины в прочный оксалатный комплекс. Удалять избыток оксалат-ионаказалось возможно при помощи азотнокислых солей никеля, кальция или праже-



Фиг. 2. Влияние концентрации хлорида тита(IV) на интенсивность развивающейся окраски раствора диацетимидплатины  $v = 5 \text{ мл}$ ;  $d = 1 \text{ см}$ ;  $\lambda = 660 \text{ мкм}$ ;  $C_{Pt} = 530 \text{ г/мл}$



Фиг. 3. Влияние кислотности на интенсивность окраски образующихся растворов диацетимидплатины  $C_{Pt} = 530 \text{ г/мл}$ ;  $v = 5 \text{ мл}$ ;  $d = 1 \text{ см}$ ;  $\lambda = 660 \text{ мкм}$

---○---  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ ; ---○---  $HCl$

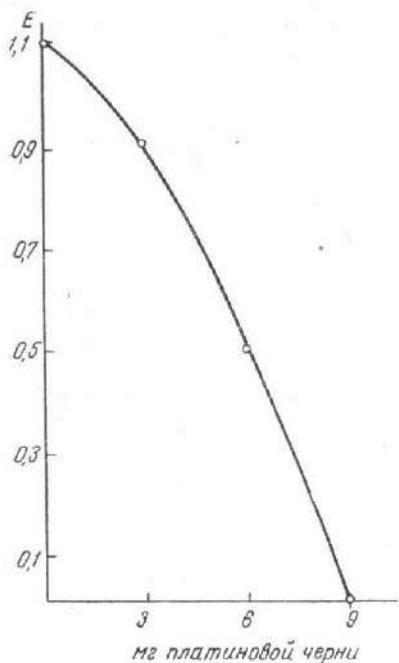
дима, так как они связывают оксалат-ион в устойчивые комплексные или труднорастворимые соли. Но при этом в сферу реакции вводятся посторонние катионы. Они не подавляют реакцию образования диацетимидплатины, но растворы солей никеля обладают достаточно сильной собственной окраской, что, естественно, отражается на результатах определения платины. Из нитратов мы отдали предпочтение  $Ca(NO_3)_2$ , как соли более доступной.

Так как растворы платинохлористоводородной кислоты всегда содержат некоторый избыток свободной кислоты, то необходимо нейтрализовать реакционные растворы перед выполнением ацетамидной реакции после восстановления  $[PtCl_6]^{4-}$ . Как показали специально поставленные опыты, нейтрализацию лучше всего производить  $CaCO_3$  или  $BaCO_3$ , водные суспензии которых соответственно имеют значения pH, равные 7,4 и 7,25 [10].

При работе мы пользовались карбонатом кальция ввиду того, что его применение устраниет введение в реакционный раствор еще одного постороннего иона.

Предварительно было установлено, что устойчивые результаты при восстановлении  $[PtCl_6]^{4-}$  в  $[PtCl_4]^{2-}$  получаются лишь в том случае, если ион  $[PtCl_6]^{4-}$  находится первоначально в твердой фазе (в виде хлороплатината калия или аммония). Причина этого осталась для нас неясной. Тут же было выяснено, что присутствующий в сколько-нибудь значительных количествах ион аммония мешает осуществлению реакции образования диацетимидплатины в разбавленных растворах.

Существенным оказалось порядок прибавления реагентов после восстановления хлороплатината. Если после восстановления в нагретый до 100° раствор сразу прибавить  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  для осаждения избытка оксалат-иона или же прибавить  $\text{CaCO}_3$  для нейтрализации, а затем уже прибавлять ацетамид, то устойчивых результатов при колориметрировании не получается и ошибки определения достигают 50—100%. Опыты с растворами  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  показали, что при нагревании их со взвесью  $\text{CaCO}_3$  наблюдается почернение осадка.



Фиг. 4. Зависимость интенсивности окраски раствора диацетимидплатины от количества платиновой черни, введенной при восстановлении  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ .  $C_{\text{Pt}} = 540 \text{ г/мл}$ ;

$v = 5 \text{ мл}; d = 1 \text{ см}; \lambda = 660 \text{ мкм}$

постоянные результаты с одной и той же концентрацией раствора платинохлористоводородной кислоты оказалось невозможно, и ошибки определения достигали 15—20%.

Дальнейшее исследование показало, что результаты определения сильно зависят от количества введенной в раствор платиновой черни. Специально поставленными опытами было установлено, что чем большее количество платиновой черни вводится в раствор, тем меньше интенсивность развивающейся окраски раствора диацетимидплатины (фиг. 4).

Предварительно было найдено, что значительные количества платиновой черни не препятствуют взаимодействию  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  с ацетамидом и даже при продолжительном нагревании не изменяют интенсивности окраски уже полученных растворов диацетимидплатины. Таким образом, платиновая чернь, присутствующая в растворе, не разрушает диацетимидплатины и не препятствует ее образованию при выполнении реакции ацетамида с хлороплатинитом.

Подобные явления не наблюдаются, если перед осаждением оксалата кальция и прибавлением  $\text{CaCO}_3$  в реакционную смесь был введен раствор ацетамида.

После выяснения указанных вопросов была сделана попытка построить калибровочную кривую при работе с растворами платинохлористоводородной кислоты различной концентрации.

Реакцию осуществляют следующим образом. К раствору  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  в градуированной пробирке прибавляют порошок мелкорастертого  $\text{KNO}_3$ ; после образования осадка платината прибавляют в уже нагретую до 100° реакционную смесь на кончике пожа платиновую чернь, затем насыщенный раствор  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  и нагревают в течение 15 мин., затем прибавляют раствор ацетамида, избыток раствора  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , карбонат кальция, энергично перемешивают и продолжают нагревание еще в течение 25 мин. После этого охлаждают окрашенный раствор, разбавляют водой до 5 мл, перемешивают, центрифугируют, профильтровывают центрифугат через бумажный фильтр и измеряют экстинкцию полученного раствора на фотометре при толщине слоя раствора 0,5 см при длине волны, равной 660 мкм.

При проведении колориметрических определений по этой прописи получить ошибки определения с одной и той же концентрацией раствора платинохлористоводородной кислоты оказалось невозможно, и ошибки определения достигали 15—20%.

Эти экспериментальные факты заставляют предположить, что одновременно с восстановлением платината в присутствии платиновой черни происходят какие-то, по всей вероятности, катализитические процессы превращения оксалата, и возникающие при этом продукты препятствуют протеканию реакции между  $[PtCl_4]^{2-}$  и ацетамидом. Чем большее количество платиновой черни введено в раствор, тем в большей степени, вероятно, идут побочные процессы превращения щавелевой кислоты.

Если провести реакцию с  $K_2[PtCl_4]$  и ацетамидом, предварительно нагрев платинит с оксалатом, а затем удалив избыток его, то раствор окрашивается в интенсивный синий цвет. Если же повторить этот опыт, но ввести в раствор 10 мг платиновой черни, то окраска раствора не возникает даже при длительном нагревании реакционной смеси.

Вместе с тем, оказалось возможно получить надежные результаты при точном соблюдении указанных выше условий, если в реакцию вводить платиновую чернь всегда в одном и том же количестве (2,5—3 мг). Калибровочная кривая, построенная при проведении реакции с соблюдением указанных условий, приведена на фиг. 1 (кривая II).

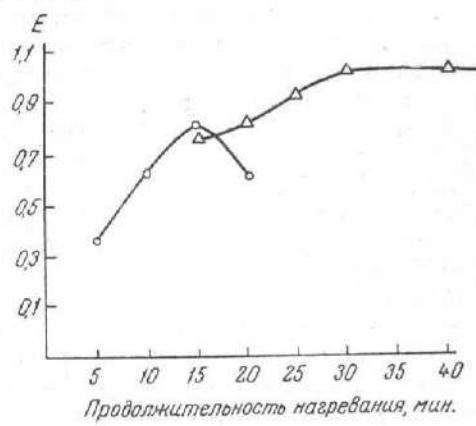
Средняя квадратичная ошибка при использовании этой градуировочной кривой среднего значения из шести наблюдений для 534  $\mu$ Pt в миллилитре равна 5,1  $\mu$ . Необходимость точного дозирования платиновой черни — существенный недостаток при работе по данной прописи.

Поэтому были предприняты попытки произвести количественное восстановление  $H_2[PtCl_6]$  в  $H_2[PtCl_4]$  щавелевокислым калием в отсутствии платиновой черни, что оказалось вполне осуществимым. Но при этом продолжительность нагревания при восстановлении

увеличивается до 30—40 мин. На фиг. 5 сопоставлены зависимости интенсивности развивающейся окраски от времени, в течение которого производится восстановление как при работе с катализатором, так и в его отсутствии при работе по изложенной прописи для концентрации 534  $\mu$  платины в миллилитре. Из рисунка видно, что оптимальная продолжительность восстановления в первом случае — 15 мин.; во втором — 30—40 мин.

Колориметрическое определение платины в отсутствии катализатора производится по прописи, отличающейся от изложенной для случая с применением платиновой черни лишь в деталях. На фиг. 1 приведена калибровочная кривая (III) при работе по этой прописи в отсутствии катализатора.

Анализ этой кривой методом избранных точек приводит к уравнению  $C = 348,4 E + 160,2$ , выражающему зависимость интенсивности развивающейся окраски раствора диацетимида платины от концентрации платины в растворе. Средняя квадратичная ошибка среднего значения из пяти определений для 641  $\mu$  Pt в мл в данном случае равна 5,3  $\mu$ .



Фиг. 5. Влияние продолжительности нагревания при восстановлении  $H_2[PtCl_6]$  щавелевой кислотой на интенсивность окраски образующегося раствора диацетимида платины  $C_{Pt} = 534 \mu/\text{мл}$ ;  $v = 5 \text{ мл}$ ;  $d = 1 \text{ см}$ ;  $\lambda = 660 \text{ } \mu\text{м}^{\circ}$  —  $\circ$  — с катализатором;  $\triangle$  —  $\triangle$  —  $\triangle$  — без катализатора

Градуировочная кривая в случае проведения определений в отсутствии катализатора лежит выше, чем при работе с платиновой чернью. Это вполне согласуется с сказанным выше о влиянии продуктов распада оксалата, образующихся в присутствии платиновой черни, на реакцию образования диацетимидплатины.

Осуществление реакции без катализатора имеет ряд преимуществ по сравнению с восстановлением в присутствии катализатора: отпадает необходимость в соблюдении точно фиксированного времени нагревания при восстановлении, что способствует получению надежных результатов при определении платины. Хорошо воспроизводимые результаты при проведении восстановления при помощи оксалата калия свидетельствуют вместе с тем о том, что каждый раз восстановление  $H_2 [PtCl_6]$  протекает количественно.

В процессе изучения возможности аналитического использования реакции образования диацетимидплатины было установлено, что протеканию реакции препятствуют  $Cu^{II}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Al^{III}$ ,  $Ag^I$ ,  $Au^{III}$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Ir^{III}$ ,  $Rh^{III}$ ,  $Ru^{IV}$ . Не мешают даже значительные количества  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Pr^{3+}$ . Нитрат- и сульфат-ионы не мешают количественному протеканию реакции, если они даже присутствуют в значительных количествах (анион : платина = 400 : 1). Однако присутствие небольшого избытка хлорид-, а также бромид-ионов, как уже указывалось, препятствует взаимодействию хлороплатинита калия с ацетамидом. В то время, как  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$ ,  $Ca(NO_3)_2$ ,  $MgSO_4$  не мешают максимальному развитию окраски, добавки в реакционный раствор  $KCl$ ,  $NaCl$  и  $CaCl_2$  препятствуют количественному протеканию реакции, а в больших количествах совершенно подавляют реакции образования диацетимидплатины.

Существующие в настоящее время методы определения платины имеют дело или с граммовыми количествами ее (весовые, объемные) или с микрограммовыми (колориметрические) [10].

Разработанный нами новый метод колориметрического определения позволяет определять платину в растворах, содержащих этот металл в миллиграммовых количествах (250—900  $\mu$  платины в 1 мл раствора), что имеет, как нам представляется, известный интерес при анализе ряда содержащих платину объектов.

Предлагаемая нами методика была проверена на ряде искусственно приготовленных образцов платиновых катализаторов.

В табл. 1, 2, 3 приведены результаты определения платины при помощи ацетамидной реакции в этих объектах. Отделение платины от алюминия (табл. 3) производилось каломельным методом.

Таблица 1  
Результаты анализа проб сульфата магния, содержащего Pt

№ опыта	Навеска образца, г	Найдено Pt, мг	Содержание Pt в расчете на 1 г катализатора, мг	Метод определения
1	2,3358	23,80	10,2	Весовой
2	1,2800	13,50	10,5	»
3	0,4960	5,25	10,6	Колориметрический
4	0,5268	5,40	10,2	»
5	0,4770	4,95	10,4	»
6	0,1990	2,00	10,1	»

Таблица 2

## Результаты определения Pt в платинированном асбесте

№ опыта	Навеска асбеста, г	Найдено Pt, мг	Содержание Pt, вес. %	Метод определения
1	0,3000	38,0	12,6	Весовой
2	0,2092	26,2	12,5	»
3	0,1064	13,5	12,6	Колориметрический
4	0,1356	17,0	12,5	»
5	0,1000	12,5	12,5	»
6	0,1368	17,0	12,4	»

Таблица 3

## Результаты определения Pt в окиси алюминия

№ опыта	Навеска образца, г	Найдено Pt, мг	Количество Pt в 1 г катализатора, мг	Метод определения
1	3,0198	12,6	3,8	Весовой
2	1,0604	4,3	4,0	Колориметрический
3	1,0074	3,6	3,6	»

Для контроля результатов колориметрических определений определение платины производили весовым путем. Выделение платины из растворов при весовых определениях производили каломельным методом, предложенным Б. Г. Карповым и А. Н. Федоровой [11] и проверенным И. И. Черняевым [12], Н. К. Пшеницыным [13] и др.

В качестве восстановителя каломель имеет перед другими восстановителями то преимущество, что выделяющаяся металлическая платина адсорбируется избытком каломели, что, естественно, облегчает задачу количественного перенесения платины на фильтр при работе с миллиграммовыми количествами ее.

В табл. 4 приведены результаты определения платины в растворах, содержащих разные количества платины, но одинаковые количества сульфата меди, сульфата никеля и хлорного железа. Каждую из этих солей вводили в раствор в количестве 0,5 г.

Таблица 4

## Результаты определения Pt в растворах, содержащих большие количества Cu, Fe и Ni

№ опыта	Взято Pt, мг	Найдено Pt, мг	Ошибка определения, мг
1	8,46	8,40	-0,06
2	5,10	5,30	+0,20
3	6,40	6,50	+0,10
4	3,80	3,10	-0,70

Для выделения платины из этих растворов был использован каломельный метод, примененный ранее для этого случая Н. К. Пшеницыным и Е. А. Яковлевой [13].

Из таблиц видно, что определение платины при помощи ацетамидной реакции можно производить с достаточной для колориметрических определений точностью.

Очевидно, ацетамид не единственный реагент рассматриваемого типа, пригодный для определения платины. Однако нами было установлено, что среди амидов жирных кислот аналитическую ценность для определения платины представляет лишь ацетамид. В дальнейшем мы предпримем попытки к отысканию реагентов более чувствительных, но обладающих аналогичной с ацетамидом функционально-аналитической группой среди других классов органических соединений.

## ВЫВОДЫ

1. Реакция образования диацетамидплатины применена для количественного определения платины.

2. Разработанная методика позволяет фотометрически определять платину в растворах, содержащих этот металл от 250 до 900  $\mu$  в 1 мл.

3. Недостаток предлагаемого метода — необходимость предварительного отделения платины от подавляющего числа металлов, в том числе металлов платиновой группы, а также необходимость введения сложного способа восстановления четырехвалентной платины до двухвалентной.

Поступило в редакцию  
2 февраля 1953 г.

Саратовский государственный университет  
им. Н. Г. Чернышевского

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Лебединский. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 21.
2. Н. К. Пшеницын. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 7.
3. Б. Г. Карпов и Г. С. Савченко. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1938, вып. 15, 125.
4. Н. С. Куриаков. Собрание избранных работ. Л., ОНТИ, ХИМТЕОРЕТ, 1938, т. 1, стр. 99.
5. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 101.
6. В. Ф. Барковский и Л. М. Кульберг. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, вып. 28, 235.
7. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, 1951, стр. 360.
8. Л. А. Чугаев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1929, вып. 7, 207.
9. Ю. Л. Михелис. Окисление комплексных соединений двухвалентной платины хлорноватистой кислотой. Автореферат кандидатской диссертации. Л., 1951.
10. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 138.
11. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 106.
12. И. И. Черняев и А. В. Яковлев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1940, вып. 17, 139.
13. Н. К. Пшеницын и Е. А. Яковлева. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 43.