

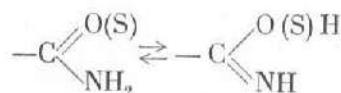
В. Ф. БАРКОВСКИЙ и Л. М. КУЛЬБЕРГ

**О РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОПЛАТИНИТА КАЛИЯ
С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ И ЕЕ АНАЛИТИЧЕСКОМ
ИСПОЛЬЗОВАНИИ**

Обширные исследования комплексных соединений платины с ацетамидом, проведенные И. И. Черняевым и Л. А. Назаровой [1, 2], а также изучение некоторых особенностей взаимодействия разбавленных водных растворов хлороплатинита калия и ацетамида, проведенные нами [3], позволили применить эту реакцию для фотометрического определения платины. Существенным недостатком ацетамидного метода, как уже указывалось в предыдущем сообщении [4], является необходимость предварительного отделения платины от подавляющего числа металлов, в том числе и металлов платиновой группы, а также сложный способ восстановления



Там же указывалось, что среди амидов жирных кислот аналитическую ценность для определения платины представляет лишь ацетамид. Естественно, что была предпринята попытка отыскать среди других классов органических соединений реактивы более чувствительные и обладающие аналогичной с ацетамидом функционально-аналитической группой.



Изучая взаимодействие хлороплатинита калия с тиосемикарбазидом



Иенсен [5] установил образование производных двухвалентной платины: $[\text{PtThio}_2][\text{PtCl}_4]^*$ — грязно-желтого цвета (I) и $[\text{PtThio}_2]\text{Cl}_2$ — желто-зеленого цвета (II).

Кроме того, он обнаружил следующее интересное явление: если раствор, содержащий соединение II, подщелочить, то выпадает блестящий голубовато-белый осадок состава $[\text{Pt}(\text{CSN}_3\text{H}_4)_2]$, а маточный раствор окрашивается в интенсивный синий цвет. Синяя окраска моментально исчезает при

* Thio означает молекулу тиосемикарбазида.

подкислении, а в сильно щелочной среде и из концентрированных растворов при этом выпадает соединение $[Pt(CSN_3H_4)_2]$. Иенсен обнаружил, что и платинохлористоводородная кислота реагирует с тиосемикарбазидом подобным же образом. Возникновение синей окраски раствора при взаимодействии платины с тиосемикарбазидом он связывает с образованием коллоидной платины, защищенной соединением $[Pt(CSN_3H_4)_2]$. Иенсен указал, что эта реакция пригодна для качественного открытия платины и что из других платиновых металлов аналогичную реакцию с тиосемикарбазидом дает иридий.

В литературе есть указание, что Аррегуина [6] в 1947 г. вновь «открыл» эту реакцию. Возникновение синей окраски он объясняет образованием раствора соединения состава $\frac{1}{2} Pt \cdot 2Thio$. В 1952 г. Трекко [7] воспользовался этой реакцией и построил калибровочную кривую для электрофотометрического определения платины. Поскольку можно судить по реферату, Трекко не интересовался механизмом этой реакции. Эти две последние работы опубликованы в трудно доступной литературе.

Как следует из изложенного выше, данные о причинах возникновения синей окраски при взаимодействии платины с тиосемикарбазидом явно недостаточны и противоречивы, а о возможности аналитического использования этой реакции также нельзя судить по скучным реферативным данным. Предпринятое нами исследование посвящено дополнительному изучению реакции взаимодействия платины с тиосемикарбазидом в щелочной среде и выяснению возможности дальнейшего аналитического использования этой чувствительной реакции.

I. ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОПЛАТИНИТА КАЛИЯ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

1. О природе окрашенных растворов

Если смешать водные растворы хлороплатинита калия и тиосемикарбазида и полученный раствор сделать слабощелочным, то в течение 5—10 мин. развивается интенсивная синяя окраска раствора. Со временем, в течение 40—60 мин. в зависимости от концентрации платины и рН раствора окраска изменяется последовательно: синяя \rightarrow фиолетовая \rightarrow красно-коричневая \rightarrow коричнево-желтая \rightarrow желтая (через 48 час.) \rightarrow осадок бурожелтого цвета. Вещество, обуславливающее синее окрашивание, хорошо экстрагируется различными простыми и сложными эфирами, но не экстрагируется бензolem и хлороформом. При диализе свежеприготовленных синих растворов через целлофановую мембрانу наружный слой воды окрашивается в синий цвет. После двухчасового стояния синие растворы перестают диализировать. Свежеприготовленные водные синие растворы не обнаруживают эффекта Тиндаля и лишь после трехчасового стояния в них можно наблюдать слабый конус. Интенсивно окращенная в синий цвет, тщательно обезвоженная амилацетатная вытяжка не обнаруживает эффекта Тиндаля даже после суточного стояния.

Известно, что растворы, содержащие платину в двухвалентном состоянии, реагируют с диэтилдитиокарbamатом натрия, образуя соединения, хорошо растворимые в амилацетате с желтым окрашиванием. Если синий раствор, полученный взаимодействием платины с тиосемикарбазидом, взболтать с эфиром в присутствии диэтилдитиокарбамата натрия, то синяя окраска водного слоя исчезает, а эфирный слой окрашивается в желтый цвет.

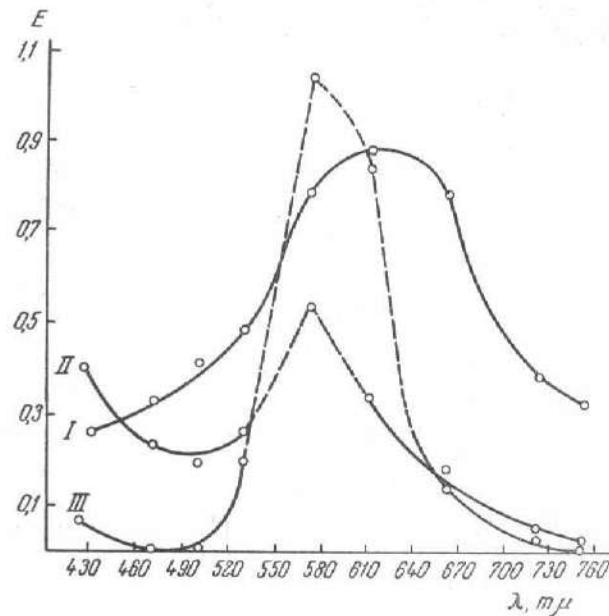
Нами было установлено, что семикарбазид $H_2N - NH - C = O$



в щелочном растворе реагирует с хлороплатинитом с образованием интенсивно окрашенных в оранжево-желтый цвет растворов. Вещество, придающее раствору оранжево-желтый цвет, хорошо экстрагируется эфиром. Если к раствору прибавить тиосемикарбазид, то синяя окраска не возникает. С другой стороны, если к синему амил-ацетатному раствору семикарбазида прибавить щелочной раствор семикарбазида и сильно взболтать, то синяя окраска исчезает, а эфирный слой окрашивается в оранжево-желтый цвет, что, очевидно, свидетельствует о большей устойчивости семикарбазидных комплексов по сравнению с тиосемикарбазидными.

Изложенные выше факты заставляют отказаться от предположения, что синее окрашивание растворов в случае взаимодействия платины с тиосемикарбазидом связано с образованием коллоидной платины. Следует считать более вероятным, что в этом случае образуется соединение, подобное диацетимидплатине. Дальнейшими исследованиями мы старались подтвердить это предположение. В первую очередь была выяснена оптическая характеристика синих растворов, полученных взаимодействием хлороплатинита калия с тиосемикарбазидом. Получение интенсивно окрашенных растворов производили следующим образом: к раствору хлороплатинита калия прибавляли насыщенный водный раствор тиосемикарбазида, а затем раствор карбоната натрия.

На фиг. 1 сопоставлены адсорбционные кривые* растворов, полученных взаимодействием платины с тиосемикарбазидом, а также с ацетамидом. Из рисунка видно, что несмотря на близость форм адсорбционных кривых растворов диацетимидплатины и ее предполагаемого тиосемикарбазидного анализа, максимум поглощения для растворов диацетимидплатины ($\lambda_{\max} = 610 \text{ m}\mu$) смещен в более длинноволновую область спектра. Максимум



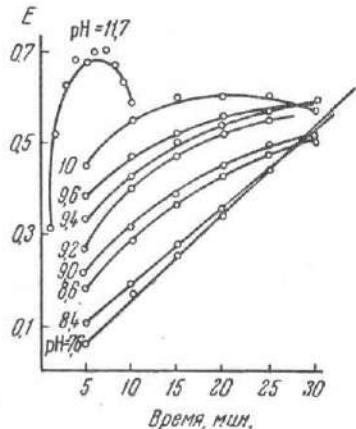
Фиг. 1. Светопоглощение растворов: I — диацетимид платины; II — продукта взаимодействия $K_2[PtCl_4]$ с тиосемикарбазидом; III — амил-ацетатной вытяжки того же раствора

* Измерения светопоглощения при выполнении настоящей работы проводили на фотометре Пульфриха.

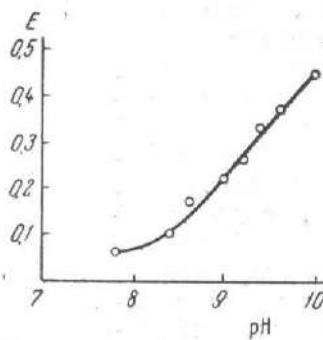
светопоглощения для растворов, полученных взаимодействием платины с тиосемикарбазидом, соответствует длине волны $\lambda_{\text{макс}} = 570 \text{ мкм}$.

При электролизе окрашенных растворов в приборе для определения чисел переноса наблюдается перемещение окрашенной границы к катоду. На основании этого, а также того, что синее вещество полностью задерживается на катионите, можно сделать заключение, что в водных растворах окрашенные частицы заряжены положительно, как и в растворах диацетилплатины.

При изучении влияния pH на развитие окраски при взаимодействии хлороплатинита с тиосемикарбазидом нами было установлено, что рас-



Фиг. 2. Влияние значения pH и времени на интенсивность окраски раствора продукта, полученного взаимодействием $K_2[PtCl_4]$ с тиосемикарбазидом



Фиг. 3. Влияние значения pH на интенсивность окраски раствора продукта, полученного взаимодействием $K_2[PtCl_4]$ с тиосемикарбазидом. Измерения производили через 5 мин. после смешания реагентов

сматриваемая реакция протекает лишь в том случае, если $\text{pH} > 7$. На фиг. 2 и 3 графически представлены результаты систематического исследования влияния величины pH на протекание изучаемой реакции. Соответствующие значения pH достигали, прибавляя буферную смесь (едкий натр—борная кислота). Окрашенные растворы для изучения готовили по следующей прописи. К 1 мл раствора хлороплатинита калия (250 г/мл) прибавляли 1 мл насыщенного раствора тиосемикарбазида и 2 мл буферной смеси с соответствующим значением pH. Через определенные промежутки времени измеряли экстинкцию исследуемого раствора при значениях: $d = 0,5 \text{ см}$; $\lambda = 570 \text{ мкм}$; в качестве компенсационной жидкости использовали воду. Из фиг. 2 и 3 следует, что с увеличением значения pH скорость реакции возрастает и вместе с тем изменяется устойчивость образующегося соединения. Так, при $\text{pH} \approx 12$ после достижения максимума интенсивности быстро наступает обесцвечивание раствора. Наиболее удобным для работы является $\text{pH} = 10$ при продолжительности экспозиции 30 мин.

После выяснения этих предварительных условий осуществления реакции была сделана попытка установить соотношения реагирующих компонентов методом Остромысленского — Жоба — Бабко, при использовании которого не требуется выделения продукта реакции [8—12]. В нашем случае в тройной системе платина — тиосемикарбазид — вода наибольший

интерес представляет серия растворов с переменными соотношениями, но постоянной суммой молярных концентраций платины и тиосемикарбазида.

В качестве свойства изучаемой системы определяли интенсивность окраски (экстинкцию) растворов, как характеристику системы, наиболее важную в отношении непосредственного применения в колориметрическом анализе. Было осуществлено три серии определений для различных концентраций реагентов. Результаты физико-химического анализа изучаемой системы, графически представленные на фиг. 4, приводят к выводу, что в образовании соединения, придающего раствору синий цвет, принимает участие один моль хлороплатинита и два моля тиосемикарбазида.

2. О природе соединения, образующегося в щелочной среде при взаимодействии хлороплатинита калия с тиосемикарбазидом

Есть косвенное доказательство того, что тиосемикарбазид реагирует с платиной в щелочной среде за счет группы $\text{C}=\text{S}$,

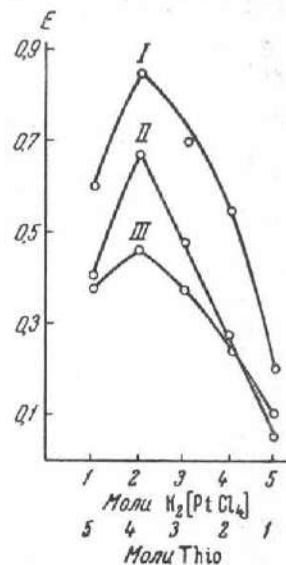
а не за счет своей гидразинной части $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}\leftarrow$.

Об этом, в первую очередь, свидетельствует чрезвычайно интенсивная окраска, не свойственная обычным комплексным соединениям платины. Далее известно, что Файгль [13] использовал реакцию взаимодействия 1-фенилтиосемикарбазида с платиной в щелочной среде для качественного обнаружения платины. При этой реакции возникает глубокая зеленая окраска раствора, также не свойственная обычным внутрекомплексным соединениям платины.

Рассмотрение структуры I-фенилтиосемикарбазида $\text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}=\text{S}$ показывает,

что в данном случае наиболее реакционноспособная часть молекулы — группа $\text{C}=\text{S}$.

Как уже указывалось при рассмотрении реакции образования диацетимидплатины [3], диоксан или ацетон, прибавленные в раствор, содержащий соединения, способные существовать как в иминной, так и амидной форме, стабилизируют последнюю (так называемый диоксановый эффект). Естественно было ожидать, что и в рассматриваемом случае добавка диоксана или ацетона будет препятствовать взаимодействию хлороплатинита калия с тиосемикарбазидом, если верно предположение, что тиосемикарбазид реагирует в иминной форме.



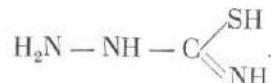
Фиг. 4. Физико-химический анализ системы тиосемикарбазид—двувалентная платаина I — $2,7 \cdot 10^{-3}$ м, pH = 11,5; II — $2,7 \cdot 10^{-4}$ м, pH = 10; III — $5,4 \cdot 10^{-4}$ м, pH = 9,6

Действительно, если к раствору хлороплатинита калия прибавить ацетон, а затем тиосемикарбазид и создать щелочную среду, то синяя окраска не возникает, а раствор окрашивается в желтый цвет. Если же к раствору хлороплатинита калия прибавить диоксан, а затем выполнить реакцию с тиосемикарбазидом, то сразу после прибавления щелочи возникает слабая синяя окраска, которая через 1 мин. исчезает, переходя в желтую. С другой стороны, если к интенсивно синему раствору прибавить диоксан, то происходит постепенное изменение окраски от синей, через зелено-желтую, до желтой. Это явление исследовалось более подробно и может быть оха-

рактеризовано количественно на основании следующих опытов.

К 1,0 мл раствора хлороплатинита калия прибавляли 1,0 мл воды, затем 1 мл насыщенного раствора тиосемикарбазида и 1 мл раствора карбоната натрия. Затем опыт был повторен в измененном виде: к 1 мл раствора прибавляли 0,5 мл воды, 1 мл раствора тиосемикарбазида и 1 мл раствора соды; через 1 мин., когда развилась максимальная окраска, прибавляли 0,5 мл диоксана. Через промежутки времени в 1 мин. измеряли экстинкцию каждого из полученных таким образом растворов. Зависимость изменения интенсивности окраски раствора, полученного при взаимодействии хлороплатинита и тиосемикарбазида, как в присутствии диоксана, так и в его отсутствии, представлена на фиг. 5. Ясно видно, что в присутствии диоксана происходит быстрое обесцвечивание раствора.

Эти опыты в известной степени подтверждают предположение о том, что тиосемикарбазид в щелочной среде вступает в реакцию в иминной форме:



Фиг. 5. Зависимость от времени интенсивности окраски раствора продукта, возникающего при взаимодействии $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ с тиосемикарбазидом как в присутствии диоксана (Δ), так и в его отсутствии (\circ)

Этот вывод в сочетании с результатами физико-химического анализа изучаемой системы заставляет предположить, что синее окрашивание раствора связано с образованием тиосемикарбазидного аналога диацетимидплатины возможной структуры:



Что касается взаимодействия платинохлористоводородной кислоты с тиосемикарбазидом, то в данном случае, вероятно, сначала происходит восстановление четырехвалентной платины до двухвалентной, а затем уже образуется тиосемикарбазидный аналог диацетимидплатины. Методом физико-химического анализа растворов нами установлено, что в данном случае на каждый моль четырехвалентной платины в реакции затрачивается 4–5 молей тиосемикарбазида.

II. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЛАТИНЫ С ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ

Чувствительность тиосемикарбазидной реакции определяется следующими параметрами: открываемый минимум — 10 γ; предельное разбавление — 1 : 100 000. Чувствительность реакции повышается, если продукт реакции экстрагировать 0,5 мл амилацетата, тогда: открываемый минимум 5 γ; предельное разбавление — 1 : 200 000.

Специально поставленными опытами было установлено, что вещество, придающее синюю окраску раствору, хорошо экстрагируется такими растворителями, как диэтиловый эфир, метилацетат, этилацетат, амилацетат и изоамиловый спирт. Растворы синего вещества в диэтиловом эфире быстро обесцвечиваются, в то время как в других растворителях первоначальная интенсивность окраски сохраняется в течение нескольких дней. Для сравнительного изучения экстрагирующей способности органических растворителей были поставлены следующие опыты.

К 1 мл раствора платинохлористоводородной кислоты (содержащего 580 γ платины в 1 мл) в делительной воронке прибавляли 1 мл раствора тиосемикарбазида и 1 мл раствора соды. Энергично встряхивали и через 1 мин. прибавляли 2 мл органического растворителя и опять энергично встряхивали содержимое воронки в течение двух минут. Затем, после отстаивания, отделяли от водного слоя спиртовый или эфирный слой и сливали его в мерную колбу на 10 мл. Экстракцию повторяли еще два раза, каждый раз со свежими порциями органического растворителя. Затем объем доводили до 10 мл, применяя для этого чистый органический растворитель, и содержимое колбы тщательно перемешивали. После этого измеряли экстинкцию на фотометре, используя в качестве компенсационной жидкости соответствующий органический растворитель. Результаты определения экстрагирующей способности различных растворителей приведены в табл. 1.

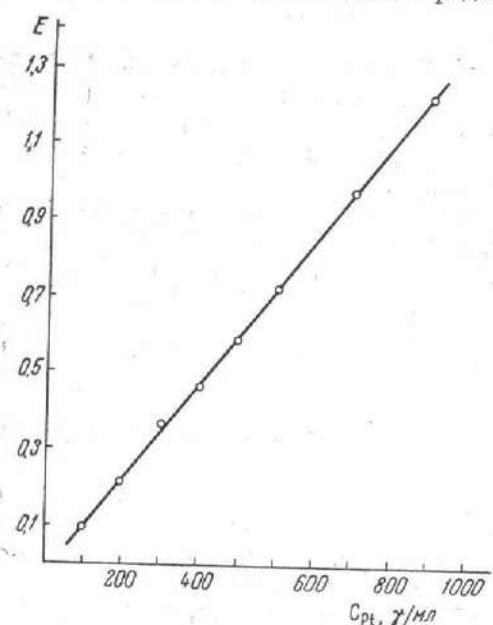
Таблица 1
Значение экстинкции в зависимости от природы
органического растворителя
(580 γ Pt; $d = 0,5$ см; $\lambda = 570 \text{ m}\mu$)

Органический растворитель	E
Диэтиловый эфир	0,12
Метилацетат	0,83
Этилацетат	0,82
Амилацетат	0,83
Изоамиловый спирт	0,68

Согласно данным табл. 1 лучшими и равноценными экстрагирующими агентами являются метилацетат, этилацетат, амилацетат. Несколько уступает им по своей экстрагирующей способности изоамиловый спирт.

Способность синего вещества экстрагироваться неводными растворителями и устойчивость окраски экстрактов, а также подчиняемость окрашенных растворов закону Ламберта—Бера позволяют применить реакцию

взаимодействия платинохлористоводородной кислоты с тиосемикарбазидом для быстрого количественного определения небольших количеств платины.



Фиг. 6. Калибровочная кривая для определения платины экстракционно-колориметрическим методом $d = 0,5$ см; $\lambda = 570 \text{ мкм}$

вает, что средняя квадратичная ошибка для 500 γ платины равна 3,3 γ или 0,66 %.

1. Определение платины в присутствии золота и металлов платиновой группы

Методика определения платины в присутствии посторонних металлов не отличается от прописи, изложенной при описании построения калибровочной кривой.

В табл. 2, 3, 4, 5, 6 приведены результаты определения платины экстракционно-колориметрическим тиосемикарбазидным методом в присутствии золота и металлов платиновой группы.

$$C = 786,6 E + 27,0.$$

Статистическая обработка данных, полученных при работе по указанной прописи, показывает, что среднее значение из пяти

Определение Pt в присутствии Au¹

Таблица 2

№ опыта	Взято Pt, γ/мл	Содержание Au, γ/мл	Отношение Au : Pt	Найдено Pt, γ/мл	Ошибка определения	
					γ	%
1	500	500	1 : 1	505	+5	1,0
2	500	1000	2 : 1	500	0	0,0
3	500	1500	3 : 1	500	0	0,0
4	350	1500	4 : 1	350	0	0,0

¹ Золото вводили в виде раствора золотохлористоводородной кислоты.

Таблица 3

Определение Pt в присутствии Pd¹

№ опыта	Взято Pt, γ/мл	Содержание Pd, γ/мл	Отношение Pd : Pt	Найдено Pt, γ/мл	Ошибка определения	
					γ	%
1	300	300	1 : 1	300	0	0,0
2	250	500	2 : 1	255	+ 5	2,0
3	100	500	5 : 1	50	-50	50,0

¹ Палладий вводили в виде кислого раствора PdCl_2 .

Таблица 4

Определение платины в присутствии Ir¹

№ опыта	Взято Pt, γ/мл	Содержание Ir, γ/мл	Отношение Ir : Pt	Найдено Pt, γ/мл	Ошибка определения	
					γ	%
1	500	500	1 : 1	500	0	0,0
2	500	1000	2 : 1	495	- 5	1,0
3	500	5000	10 : 1	505	+ 5	1,0
4	250	5000	20 : 1	250	0	0,0

¹ Использовали водный раствор $(\text{NH}_3)_2[\text{IrCl}_6]$.

Таблица 5

Определение платины в присутствии Rh¹

№ опыта	Взято Pt, γ/мл	Содержание Rh, γ/мл	Отношение Rh : Pt	Найдено Pt, γ/мл	Ошибка определения	
					γ	%
1	500	500	1 : 1	500	0	0,0
2	500	1000	2 : 1	500	0	0,0
3	500	3000	6 : 1	320	-180	36,0

¹ Использовали водный раствор $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$.

Таблица 6

Определение платины в присутствии Ru¹

№ опыта	Взято Pt, γ/мл	Содержание Ru γ/мл	Отношение Ru : Pt	Найдено Pt, γ/мл	Ошибка определения	
					γ	%
1	500	500	1 : 1	505	+ 5	1,0
2	500	1000	2 : 1	500	0	0,0
3	500	3000	6 : 1	270	-230	46,0

¹ Использовали водный раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_4\text{OH}]$.

Из приведенных таблиц можно сделать вывод, что определению платины не мешают палладий и родий, если они присутствуют в растворе в количествах, не превышающих соотношение металлов: платина = 2 : 1. Проверка описываемой методики, проведенная по нашей просьбе в лаборатории профессора Н. К. Пшеницына кандидатом химических наук С. И. Гинзбург, показала, что аналитическая реакция платины с тиосемикарбазидом совершенно подавляется рутением, если он присутствует в исследуемом растворе не в виде устойчивого соединения $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_4\text{OH}]$, а в виде менее стойких соединений.

Иридий совершенно не мешает определению платины, и о применении настоящего метода для определения платины в препаратах иридия будет сказано ниже. Как следует из данных табл. 2, золото не мешает определению платины. Однако, если оно присутствует в больших количествах, то при прибавлении раствора тиосемикарбазида и карбоната натрия образуется осадок соединения золота (возможно тиосемикарбазидного). Этот осадок флотируется и собирается на границе раздела фаз: водный раствор — органический растворитель, что, естественно, затрудняет разделение фаз при экстракции и ведет к значительному снижению точности определения платины.

Известно, что золотохлористоводородная кислота, в виде которой золото присутствует в испытуемом растворе, прекрасно экстрагируется этиловым эфиром и амилацетатом из солянокислых растворов, а платинохлористоводородная кислота не экстрагируется. Это позволяет легко устраниТЬ мешающее действие золота при определении платины. Для этого солянокислый раствор, содержащий золото и платину, взбалтывают с амилацетатом. Водный слой, содержащий платинохлористоводородную кислоту, сливают в мерную колбу. Эфирную вытяжку промывают один раз водой, содержащей соляную кислоту, и промывные воды присоединяют к основному водному раствору; затем объем раствора доводят до метки, и после этого производят тиосемикарбазидную реакцию.

В табл. 7 приведены результаты определения платины по предлагаемой методике в растворах со значительным содержанием золота.

Таблица 7

Результаты определения Pt в присутствии больших количеств Au

№ опыта	Валто Pt, мг	Содержание Au, мг	Найдено Pt, мг	Ошибка определения	
				мг	%
1	1,10	45,00	1,10	0,00	0,0
2	2,20	45,00	2,30	+0,10	4,6
3	1,50	45,00	1,55	+0,05	3,3

2. Определение платины в препаратах иридия

Как уже упоминалось, Иенсен указывал, что соли иридевохлористоводородной кислоты реагируют с тиосемикарбазидом подобно платине, образуя в щелочной среде растворы синего цвета. При нашей попытке воспроизвести опыты Иенсена с гексахлороиридеатом аммония обнаружилось следующее: разбавленные растворы имевшегося в нашем распоряжении препарата иридия ($200\text{--}400\gamma$ иридия в 1 мл) в щелочной среде с тиосемикарбазидом заметным образом не реагируют. Только концентрированные растворы соли иридевохлористоводородной кислоты темного вишнево-красного цвета после прибавления тиосемикарбазида обесцвечиваются, вероятно, за счет восстановления иридия в низшую степень валентности, и после прибавления буферной смеси ($\text{pH} = 10$) начинает развиваться очень медленно слабая синяя окраска так, как будто бы реакция происходит между тиосемикарбазидом и крайне разбавленным раствором платины.

Это наблюдение заставило высказать предположение, что иридий с тиосемикарбазидом синего окрашивания растворов не дает, а возникновение окраски обусловлено примесью хлороплатината в препарате иридия (подобно тому, как взаимодействие примеси иридия в платине с бензидином вызывает кажущуюся реакцию платины с реагентом, что было установлено Л. А. Чугаевым). Такое предположение подтверждается следующим опытом: вещество, обуславливающее синюю окраску раствора, полученное при взаимодействии концентрированных растворов препарата иридия с тиосемикарбазидом, экстрагировали амилацетатом и на фотометре снимали кривую светопоглощения эфирного раствора. С другой стороны, амилацетатный раствор, полученный экстракцией продукта взаимодействия платинохлористоводородной кислоты с тиосемикарбазидом, разбавляли таким образом, чтобы экстинкция его в максимуме поглощения ($\lambda = 570\text{ м}\mu$) была равна экстинкции первого раствора. Так же снимали его абсорбционную характеристику. Результаты измерений приведены в табл. 8.

Данные табл. 8 убедительно показывают, что абсорбционные спектры для обоих случаев совершенно идентичны. Такое совпадение абсорбционных спектров показывает, что, вероятнее всего, в обоих случаях мы имеем дело с соединением платины с тиосемикарбазидом. Этот вывод окончательно подтверждается следующими экспериментами.

Были приготовлены растворы, содержащие $3,8090\text{ mg}$ $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ в 1 мл. С 1 мл такого раствора была проведена тиосемикарбазидная реакция. При этом было найдено, что полученный раствор имеет экстинкцию $E = 0,10$, соответствующую концентрации платины — $100\gamma/\text{мл}$. Затем в раствор гексахлороиридеата аммония добавляли определенное количество

Таблица 8

Светопоглощение растворов

$\lambda \text{ мк}$	E раствора, полученного взаимодействием $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ с тиосемикарбазидом	E раствора, полученного взаимодействием $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ с тиосемикарбазидом
420	0,03	0,03
470	0,00	0,00
500	0,00	0,00
530	0,08	0,08
570	0,53	0,53
610	0,45	0,45
660	0,09	0,09
720	0,01	0,01
750	0,00	0,00

платины и каждый раз проводили тиосемикарбазидную реакцию. Результаты определений приведены в табл. 9.

Таблица 9

Исследование растворов гексахлоропироидеата аммония методом добавок

№ опыта	Введено Pt, γ	Найдено Pt, γ	Разница, γ
1	100	200	100
2	200	295	95
3	300	405	105

Данные табл. 9 показывают, что каждый раз после добавки платины в раствор препарата иридия результат определения превышает взятое количество платины в среднем на 100 γ . Это обстоятельство, несомненно, подкрепляет тот вывод, что тиосемикарбазид не дает с иридием цветной реакции, а возникновение синей окраски в этом случае обусловлено загрязнением платиной препарата иридия.

Все сказанное выше позволяет утверждать, что тиосемикарбазидный метод может быть пригодным для прямого определения химическим путем примеси платины в препаратах иридия.

3. Определение платины в других материалах

Большой практический интерес представляет определение платины в растворах, содержащих большие количества меди, железа и никеля. Как было выяснено специально поставленными опытами, определению платины при помощи тиосемикарбазида экстракционно-колориметрическим методом мешают железо, медь и никель, если эти металлы присутствуют в исследуемом растворе в концентрации, превышающей 50 $\mu/\text{мл}$.

Выделение платины из растворов, содержащих большие количества меди, железа и никеля, целесообразно производить каломельным методом. Соосаждение неблагородных металлов в этом случае незначительно и повторного переосаждения платины перед определением не требуется.

После выделения платины при помощи каломели осадок переносят на бумажный фильтр, несколько раз промывают водой, затем его вместе с фильтром переносят в фарфоровый тигель и после озоления фильтра осадок прокаливают в муфеле. Остаток в тигле растворяют в 3—5 каплях царской водки, разрушают нитрозосоли платины и остаток растворяют в 1—2 каплях концентрированной HCl. Раствор переносят в мерную колбу и объем доводят водой до метки. После этого с полученным раствором проводят тиосемикарбазидную реакцию.

В медно-никелевых шламах обычно вместе с платиной содержится палладий.

При извлечении платины из растворов, содержащих палладий, каломельным методом платина и палладий выделяются, как известно, вместе. Однако если в растворах, полученных растворением шламов, отношение палладия к платине не превышает соотношения 3 : 1, присутствие палладия не отражается на результатах определения платины при помощи тиосемикарбазида.

Все только что сказанное наглядно подтверждается данными табл. 10.

Таблица 10

Определение Pt в присутствии Pd и больших количеств Cu, Fe и Ni

№ образца	Взято Pt, мг	Взято Pd, мг	В растворе содержалось, грамм			Найдено Pt, мг	Ошибка определения	
			CuSO ₄ ·5H ₂ O	NISO ₄ ·7H ₂ O	FeCl ₃ ·nH ₂ O		мг	%
1	3,40	6,50	0,5	0,5	0,5	3,40	0,00	0,0
2	3,40	3,00	0,5	0,5	0,5	3,50	+0,10	2,9
3	1,42	2,50	0,5	0,5	0,5	1,10	-0,02	1,8

ВЫВОДЫ

1. Изучена реакция взаимодействия платины с тиосемикарбазидом в щелочной среде. Установлено, что возникновение интенсивной окраски растворов в этом случае связано с образованием определенного химического соединения, а не коллоидного раствора платины.

2. Разработан экстракционно-колориметрический метод определения платины при помощи тиосемикарбазида. Метод позволяет определять платину в растворах, содержащих этот металл в широком интервале концентраций от 100 до 1000 μ в 1 мл. Определению платины не мешают значительные количества золота, придия, родия.

Поступило в редакцию
15 октября 1953 г.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского
Кафедра аналитической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 101.
2. И. И. Черняев и Л. А. Назарова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 175.
3. В. Ф. Барковский и Л. М. Кульберг. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, вып. 28, 235.
4. В. Ф. Барковский и Л. М. Кульберг. Настоящий вып., стр. 141.
5. К. А. Jensen. Z. anorg. Chem., 1934, 221, 6.
6. V. Aggeregina. C. A., 1948, 42, 5374 c.
7. D. R. Tresso. C. A., 1952, 46, 1386e.
8. И. И. Остромысленский. Ber., 1911, 44, 263.
9. P. Job. Ann. Chim., 1928, 9, 113.
10. А. К. Бабко. Зап. Ин-та химии АН УССР, 1947, 9, 345.
11. А. К. Бабко и Л. А. Палий. ЖАХ, 1950, 5, 272.
12. Н. П. Комаров. Ученые записки Харьковского ун-та, т. 37, Труды НИИ химии, 1951, 8, 37.
13. F. Welcher. Organic Analytical Reagents. N. Y., D. von Nostrand, 1948, IV, p. 140.