

Н. К. ПШЕНИЦЫН и Г. А. НЕКРАСОВА

ПРИМЕНЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКТИВОВ (ОКСИМОВ) К АНАЛИЗУ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Отдельные органические соединения (крахмал, танин, дифениламин, различные органические индикаторы и т. д.) сравнительно давно применяются в аналитической химии. Л. А. Чугаев предсказывал большую будущность органическим реактивам. Он писал: «...не подлежит сомнению, что именно среди органических соединений, при их огромном числе и разнообразии свойств, следует искать наиболее чувствительных реагентов, способных обострить и довести до максимума даже самые тонкие и незначительные различия между родственными элементами и их соединениями» (Л. А. Чугаев. Отдельный выпуск статьи из сборника, посвященного К. А. Тимирязеву его учениками. М., 1916). В настоящее время органические реактивы нашли широкое применение в современных методах неорганического анализа.

Большую группу среди органических реактивов составляют так называемые оксимы. В аналитической химии нашли применение главным образом α -диоксимы и среди них особенно — диметилглиоксим.

В 1906 г. Л. А. Чугаев первый предложил диметилглиоксим для открытия и количественного определения никеля [1].

Л. А. Чугаев изучил действие и других α -диоксимов на никель и другие металлы VIII группы периодической системы Д. И. Менделеева.

Позднее многие авторы предложили применять различные α -диоксимы (α -бензилглиоксим, α -фурилглиоксим, циклогександиоглиоксим) для открытия и количественного определения никеля.

По данным Рида и Бэнка [2], α -фурилглиоксим, взятый в большом избытке, осаждает количественно никель при pH раствора 5,8—7,5. По мнению тех же авторов, при осаждении никеля этим реактивом получается труднофильтрующийся осадок, что мешает достичнуть полного отделения никеля от других присутствующих ионов. По мнению других авторов [3, 4], α -фурилглиоксим может успешно применяться для количественного определения никеля как в чистых растворах, так и в присутствии Fe(III), Al(III), Cr(III) и Zn(II).

В 1951 г. появилась работа [5], посвященная колориметрическому определению никеля в стальных и магниевых сплавах. После осаждения никеля α -фурилглиоксимом, фурилдиоксимом никеля экстрагируют 1,2-дихлорбензолом и затем раствор колориметрируют.

Рядом авторов [6, 7] было предложено применять α -фурилглиоксим для открытия и определения платины в присутствии других платиновых металлов. В предложенном методе сначала осаждают солянокислом растворе диметилглиоксимом палладий, затем в фильтрате осаждают 2%-ным синтетическим раствором реактива платину. В 1948 г. появилась работа [2], посвященная определению палладия α -фурилглиоксимом как в чистых растворах, так и в присутствии различных примесей. Указывается, что этот диоксим обладает в кислых растворах избирательным свойством по отношению к палладию, что позволяет отделить его количественно при pH = 0,5—5,0 от платины, родия, рутения, иридия, никеля, меди, железа и свинца. Избыток реактива не оказывает заметного влияния на количественное осаждение палладия.

Эфраим, изучая взаимодействие салицилальдиглиоксина, а также некоторых других о-гидроксальдиглиоксимов [8, 9], обнаружил, что последние образуют в уксуснокислых растворах с солями меди комплексные соединения желто-зеленого цвета. Салицилальдиглиоксим был предложен для открытия и весового определения меди.

Медь осаждается количественно реактивом как в чистых растворах, так и в присутствии различных примесей (Fe, Mn, Co, Zn) [10]. В присутствии трехвалентного железа можно осаждать медь или в слабосолянокислых [11], или же в уксуснокислых растворах в присутствии большого количества винной кислоты [12]. Салицило-

альдоексим пригоден также для количественного разделения меди и никеля [13, 14], так как медь осаждается количественно этим реагентом при $\text{pH} = 2,6$, в то время как никель начинает осаждаться при $\text{pH} = 7$. Кроме весового метода, медь можно определять салицилальдоексимом различными объемными методами. Так, например, был предложен метод [15], основанный на окислении гидроксиламина, образующегося при разрушении салицилальдоексимина меди минеральными кислотами. Медь может быть также определена броматно-арсенитным методом.

Трехвалентное железо образует с салицилальдоексимом растворимое комплексное соединение, цвет которого зависит от pH раствора. При изменении pH от 3,0 до 10,0 окраска меняется от пурпуровой до желтой. Реакция образования окрашенного салицилальдоексимата железа была использована для колориметрического определения небольших количеств железа. Этому определению мешают никель, медь, кобальт, молибден, вольфрам, хром [16].

Салицилальдоексим можно применять для количественного определения свинца [17, 18]. Он осаждается реагентом в аммиачных растворах в виде бледно-желтого осадка, отвечающего эмпирической формуле $\text{PbC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$.

В более поздних работах [19] были уточнены как значение pH осаждения салицилальдоексимата свинца, так и влияние различных анионов на pH выделения соединения.

Было установлено, что в присутствии ионов нитрата свинец начинает осаждаться при $\text{pH} = 4,8$, однако, выпавший осадок не отвечает эмпирической формуле $\text{PbC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$, и только при $\text{pH} > 8,9$ образуется соединение, отвечающее приведенной выше формуле. Интересно отметить, что в присутствии ионов ацетата значение pH для осаждения свинца должно быть соответственно увеличено на 0,5 единиц по сравнению с раствором, содержащим ионы нитрата. Применяя салицилальдоексим [20], можно количественно разделить свинец, медь и ник.

В 1933 г. Хольцер предложил использовать этот реагент для определения микроколичеств палладия, а также для отделения последнего от четырехвалентной платины (в присутствии окислителя H_2O_2) [21]. Автор получил прекрасные результаты, осаждая палладий в слабокислых растворах горячим водным насыщенным раствором салицилальдоексима. Для определения палладия предложен также объемный метод [22], основанный на окислении гидроксиламина, образующегося при разрушении избытка реактива солями трехвалентного железа. При определении палладия этим методом не мешают Pt(IV) , Rh(III) , Ru(IV) , Au(III) , Fe(III) , Ni(II) , Pb(II) , Zn(II) .

Автор отметил, что хорошие результаты получаются при содержании палладия в растворе от 5 до 40 мг.

Согласно литературным данным, следующие ионы не дают положительной реакции с салицилальдоексимом в нейтральных, кислых и аммиачных растворах: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , B^+ , Al^{3+} , Se^{2-} , Y^{3+} , La^{3+} , лантаны, Ge^{4+} , In^{3+} , Tl(III) , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^{4+} , Th^{4+} , Ga^{3+} , Sn^{2+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , As^{3-} , Sb^{3-} , Cr^{3+} , Mo^{6+} , W^{6+} , Te^{2-} , MnO_4^- , Pt(IV) , Rh(III) , Ru(III) , Ir(IV) . Золото восстанавливается реагентом до металла.

α -Бензоиноксим образует с солями меди в аммиачных растворах зеленое комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_12\text{O}_2\text{N})_2]$. Эта реакция обычно используется в аналитической химии для открытия и определения малых количеств меди [23, 24]. Применяя α -бензоиноксим можно открыть 2 γ меди в 1 мл раствора. Чувствительность этой реакции резко понижается в присутствии больших количеств солей аммония и тартратов.

Файгль использовал α -бензоиноксим для количественного определения меди в чистых растворах, а также в присутствии железа и алюминия [23, 25]. Уточняя этот метод, Шик пришел к заключению, что предложенный метод является неудовлетворительным, так как, по его мнению, невозможно избежать осаждения гидроокиси меди в аммиачной среде перед прибавлением реагтива [26]. Поэтому автор рекомендует раствор меди, содержащий виннокислый калий-натрий, нагревать до кипения, прибавлять реагент, а затем уже аммиак до слабого запаха. Удовлетворительных результатов при определении меди в присутствии даже небольших количеств железа получить не удалось.

α -Бензоиноксим рекомендовано использовать для определения микроколичеств меди в продуктах коррозии сплавов алюминия и магния [27, 28]. Этот реагент нашел широкое применение в схеме анализа медных, медно-молибденовых и медно-вольфрамовых сплавов, что способствовало значительному сокращению продолжительности анализа.

Для определения меди α -бензоиноксимом кроме весовых методов предложены также различные объемные [29]. Применяя α -бензоиноксим, медь можно количественно отделить от Co , Ni , Zn [30]. В литературе есть указание на то, что этот реагент в кислых растворах осаждает количественно Mo , W , Nb , Ta и, как будто, Pd .

Такие металлы, как Ag , Pb , Hg , Bi , Cd , As , Sb , Sn , Al , Fe , Ti , Zr , U , Ni , Co , Mn , Zn , по литературным данным, не осаждаются α -бензоиноксимом ни при каких условиях. Поведение Se , Te , Re , Ru , Rh , Ir , Os и Pt в отношении реагтива не изучалось.

β -Фурфуральдоксим осаждает количественно палладий [31, 32, 33] в солянокислых растворах. При осаждении палладия этим реагентом нет необходимости в строгом контроле кислотности раствора, так как хорошие результаты получаются при содержании HCl в растворе от 3 до 10% по объему [31]. β -Фурфуральдоксим позволяет количественно отделить палладий от Pt (IV), Rh (III), Ru (II), Ir (IV), Fe (III), Co (III), Ni (II), Cu (II), Hg (II), Zn (II). Мешают определению палладия Au (III), Ag (I), Hg (I), Pb (II) и Ce (III) [31].

Б. С. Сырокомский предложил использовать этот реагент для определения палладия методом ванадогометрического титрования [32]. Этим методом палладий определялся в чистых растворах, а также в присутствии большого количества четырехвалентной платины. В последнем случае хорошие результаты были получены даже при отношении Pd : Pt = 1 : 100.

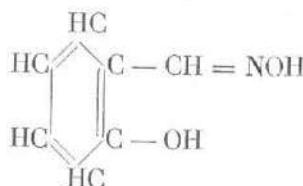
Цель настоящей работы — изучение возможности применения оксимов для анализа платиновых металлов. Кроме весового определения палладия при помощи различных оксимов, предполагалось изучить вопрос об отделении палладия от других платиновых металлов и золота, а также от некоторых неблагородных металлов, сопутствующих платиновым металлам.

Для этой цели в настоящем исследовании были изучены следующие оксимы:

1. Салицилальдоксим.
2. α -Бензоиноксим.
3. β -Фурфуральдоксим.
4. α -Фурилдиоксим.

Все исследования производились на титрованных растворах Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Ni, Cu, Fe (III), Pb, содержащих ~ 1 г металла в 1 л раствора.

1. Салицилальдоксим (М. в. — 137, 13)



Салицилальдоксим — белое кристаллическое вещество с темп. пл. 57°. Он плохо растворим в воде и хорошо растворим в спирте, эфире, бензине, в водных растворах щелочей.

Для осаждения палладия применяли как 1%-ный водный раствор, так и 1%-ный водно-спиртовой раствор салицилальдоксина [8]. Кроме того, как показали наши исследования, палладий можно осаждать также сухим реагентом.

Действие салицилальдоксина в отдельности на каждый металл исследовалось сначала качественно в кислой, нейтральной и аммиачной средах (в последнем случае только для Ni, Cu, Fe, Pb).

Полученные результаты приведены в табл. 1.

Никель, медь, железо (II) и свинец не образуют труднорастворимых соединений с салицилальдоксимом в кислых растворах.

Исследовалась также возможность количественного определения палладия при помощи салицилальдоксина как в чистых растворах (при различной концентрации соляной или серной кислоты), так и в присутствии Pt (IV), Rh (III), Ru (III), Ru (IV), Ir (IV), Au (III), Ni (II), Cu (II), Fe (III), Pb (II).

Как показали проведенные исследования, палладий может быть количественно осажден салицилальдоксимом только в определенном интер-

Таблица 1

Металл, степень его окисления	Цвет осадка	Среда, в которой произошло осаждение	Примечание
Pd (II)	Желтый	Солянокислые растворы	Осадок растворяется в растворах едких щелочей и аммиака
Pt (IV)	—	—	Не образует соединений с салицилальдоксимом ни в кислых ни в нейтральных растворах
Pt (II)	Темнокоричневый, черный	Нейтральные или слабокислые растворы	Осадок растворяется в растворах едких щелочей и аммиака
Rh (III)	Оранжевый	Слабокислые растворы	То же
Ru	Черный	То же	
Ir (IV)	—	—	Не образует соединений ни в кислой, ни в нейтральной среде
Au (III)	Светлокоричневый	pH < 1,53	Осадок сейчас же темнеет, так как золото восстанавливается реагентом до металла

вале pH раствора, так как растворимость салицилальдоксимина палладия изменяется с изменением pH раствора и концентрации реагента.

Осаждение палладия салицилальдоксимом производится следующим образом. Раствор, содержащий определенное количество палладия, разбавляют водой ~ до 100 мл, подкислиают кислотой (HCl или H₂SO₄) до требуемой кислотности, нагревают до кипения и осаждают палладий 1%-ным водно-спиртовым раствором салицилальдоксима (реактив берется в двойном количестве против теоретического). После этого раствор оставляют в холодном месте, изредка перемешивая, на 1,5 часа. Фильтруют салицилальдоксимин палладия через фильтр с белой лентой. Осадок промывают на фильтре сначала холодной водой, подкисленной HCl, потом несколько раз 30%-ным спиртом. Затем завертывают осадок еще в один фильтр и помещают во взвешенный фарфоровый тигель. Осторожно сжигают фильтровальную бумагу и разрушают при нагревании органические вещества *, после чего тигель ставят в печь и остаток прокаливают при свободном доступе воздуха, медленно поднимая температуру печи. Оксис палладия восстанавливают в токе водорода (при нагревании), охлаждают в токе CO₂ и взвешивают металлический палладий.

Палладий можно определять также непосредственным взвешиванием комплекса. Для этой цели салицилальдоксимин палладия фильтруют через тигель с пористым дном № 4, промывают, как описано выше, сушат до постоянного веса при 110° и взвешивают. Фактор пересчета для палладия 0,2817. Фильтрат проверяют на полноту осаждения.

В табл. 2 и 3 приведены результаты, полученные при осаждении палладия салицилальдоксимом при различной концентрации кислоты (HCl или H₂SO₄) в растворе.

* Этую операцию лучше проводить на электрической плитке.

Таблица 2

Концентрация HCl в растворе, вес. %	Палладий			
	взято	определенено		
		в осадке	в 100 мл фильтрата	%
0,16	0,0494	0,0492	—	—
0,5	0,0494	0,0493	—	—
0,5	0,0494	0,0493	—	—
1,0	0,0510	0,0510	—	—
1,0	0,0510	0,0509	—	—
1,25	0,0467	0,0456	0,0009	1,92
1,25	0,0467	0,0459	0,0010	2,14
1,5	0,0510	0,0488	0,0022	4,31
2,0	0,0494	0,0436	0,0049	10,0
2,0	0,0494	0,0429	0,0057	11,6

Таблица 3

Концентрация H ₂ SO ₄ в растворе, вес. %	Палладий			
	взято	определенено		
		в осадке	в 100 мл раствора	%
1,0	0,0510	0,0508	—	—
1,0	0,0540	0,0506	—	—
2,0	0,0540	0,0504	—	—
2,0	0,0510	0,0508	—	—
5,0	0,0467	0,0467	—	—
5,0	0,0467	0,0467	—	—
7,0	0,0467	0,0460	0,0007	1,5
7,0	0,0467	0,0460	0,0007	1,5
9,0	0,0510	0,0500	0,0010	1,96
10,0	0,0510	0,0481	0,0028	5,5

Из приведенных выше данных следует, что палладий можно осаждать количественно салицилальдоксимом при концентрации в растворе соляной кислоты — не выше, чем 1% и серной кислоты — не выше, чем 5% по весу.

Платина и родий даже при длительном нагревании не осаждаются количественно этим реагентом. При продолжительном кипячении раствора H₂PtCl₆ со спиртовым раствором салицилальдоксима в растворе остается ~4,4% присутствующей платины.

Палладий не удалось осаждать количественно салицилальдоксимом из раствора комплексного нитрита. В этом случае в растворе остается 2—3,3% взятого палладия.

Проведенные опыты показали, что палладий можно количественно отделить салицилальдоксимом от Pt, Ru, Ir и Au только в присутствии

окислителей. Если в растворе вместе с палладием присутствует золото или платина, то перед осаждением палладия в раствор прибавляют 1 мл конц. HNO_3 ; в случае присутствия иридия или рутения — 0,5 мл пергидроля.

Палладий в присутствии других платиновых металлов и золота осаждали 1%-ным водным раствором салицилальдоксима (в присутствии окислителя) при содержании HCl в растворе 1% по весу. После осаждения палладия раствор быстро охлаждали холодной проточной водой. Осадок фильтровали через 30 мин. после осаждения. Палладий можно определять или непосредственным взвешиванием комплексного соединения или прокаливанием осадка до металла. В фильтрате, после разрушения органических веществ, определяли примеси, т. е. Pt, Rh, Ru, Ir или Au.

В табл. 4 приведены результаты, полученные при определении палладия салицилальдоксимом в присутствии других платиновых металлов и золота.

Таблица 4

Палладий		Примесь			
взято	получено	металл, добавленный в качестве примеси	взято	определенено	
				в растворе после осаждения Pd	захвачено осадком Pd
г	г		г	г	%
0,0467	0,0467	Золото	0,0195	0,0196	—
0,0473	0,0472	»	0,0195	0,0196	—
0,0485	0,0485	»	0,0195	0,0196	—
0,0485	0,0483	»	0,0195	0,0194	—
0,0473	0,0471	Платина	0,0192	0,0189	—
0,0473	0,0473	»	0,0192	0,0192	—
0,0473	0,0470	»	0,0192	0,0191	—
0,0485	0,0486	»	0,0192	0,0191	—
0,0520	0,0520	»	0,0480	0,0465	0,0016 2,5
0,0520	0,0519	»	0,0480	0,0466	0,0010 2,0
0,0520	0,0523	Родий	0,0192	0,0167	0,0024 12,5
0,0580	0,0580	»	0,0192	0,0170	0,0026 13,0
0,0580	0,0580	Иридий	0,0104	0,0104	—
0,0580	0,0579	»	0,0104	0,0104	—
0,0580	0,0579	»	0,0104	0,0104	—
0,0580	0,0576	Рутений	0,0092	0,0090	—
0,0580	0,0578	»	0,0092	0,0090	—
0,0580	0,0580	»	0,0092	0,0092	—
0,0580	0,0576	»	0,0092	0,0091	—

Из приведенных выше данных следует, что примеяя салицилальдоксим, можно определять палладий не только в чистых растворах, но также в присутствии золота, платины, иридия и рутения.

Если в качестве примеси в растворе присутствует родий, то салицилальдоксимин палладия необходимо переосадить, так как $\sim 12,5-13,0\%$ присутствующего родия захватывается осадком палладия.

Палладий в солянокислых растворах нельзя отделить салицилальдоксимом от меди, так как большая часть меди осаждается вместе с палладием. Нам не удалось количественно осадить салицилальдоксимом

палладий с Ni, Fe(III) и Cu ни в слабо солянокислых растворах, ни в уксуснокислых растворах, содержащих ацетатный буфер. В последнем случае в осадке было обнаружено:

Меди	— 100% от взятого количества
Палладия	— 98,35% » »
Никеля	— от 34 до 50% » »
Железа	— 58,5% » »

Проведенные исследования показали, что палладий при определенных условиях может быть количественно отделен салицилальдоксимом от Ni, Fe(III) и Pb.

В табл. 5 приведены результаты, полученные при определении палладия салицилальдоксимом в присутствии никеля, трехвалентного железа и свинца.

Таблица 5

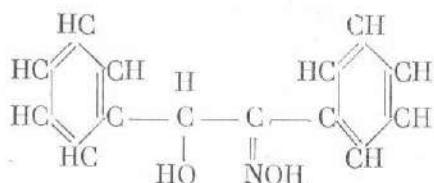
Палладий		Примесь			
взято	получено	металлы, добавленный в качестве примеси	взято	определено	
				в растворе после осаждения Pd	захвачено осадком Pd
г	г		г	г	%
0,0485	0,0489	Никель	0,249	0,244	Следы никеля
0,0485	0,0486	»	0,249	0,244	То же
0,0567	0,0563	»	0,249	Ni в фильтрате не определяли	» »
0,0567	0,0564	»	0,249	»	»
0,0580	0,0579	»	0,498	0,0015	0,3
0,0580	0,0580	»	0,498	0,0014	0,28
0,0580	0,0578	»	0,5	То же	0,0025
0,0580	0,0579	»	0,5	» »	0,0026
0,0473	0,0470	Железо **	0,0106	0,0108	—
0,0473	0,0469	»	0,0106	0,0108	—
0,0485	0,0483	»	0,0708	0,0711	—
0,0485	0,0487	»	0,0708	0,0720	—
0,0520	0,0520	»	0,177	Fe в фильтрате не определяли	0,0041
0,0555	0,0555	»	0,177	»	2,30
0,0555	0,0555	»	0,177	0,0038	2,22
0,0520	0,0520	Свинец	0,0200	0,0165	—
0,0580	0,0578	»	0,0204	0,0202	—
0,0580	0,0577	»	0,0207	0,0204	—

* Осадок салицилальдоксимида палладия фильтровали через 2,5 часа после осаждения.

** В раствор перед осаждением палладия прибавляли большое количество винной кислоты.

*** Вероятно, в растворе не были полностью разрушены органические вещества, которые мешают количественному осаждению свинца.

Салицилальдоксим имеет некоторое преимущество по сравнению с диметилглиоксимом. Во-первых, его можно применять для определения не только макроточеств, но и для микроточеств палладия. Во-вторых, осадок салицилальдоксимида палладия имеет небольшой объем, что позволяет осаждать большое количество палладия.

2. α -Бензоиноксим (М. в.— 227,25)

α -Бензоиноксим — белое кристаллическое вещество, не растворимое в воде, но легко растворимое в спирте, эфире, бензине и в водных растворах аммиака. В аналитической химии этот реагент широко известен под названием купрона — специфического реагента на медь, молибден и вольфрам.

Мы исследовали возможность применения α -бензоиноксина для определения палладия как в чистых растворах последнего, так и в присутствии различных примесей, кроме того, качественно изучали взаимодействие этого реагента при различных условиях с другими платиновыми металлами, золотом, никелем, трехвалентным железом и свинцом (табл. 6).

Таблица 6

Металлы, степень его окисления	Цвет осадка	Среда, в которой производилось осаждение	Примечание
Pd (II)	Бледно-желтый	pH < 1,04	Осадок растворим в растворах едких щелочей и аммиака
Pt (IV)	—	—	Не образует соединений ни в кислых, ни в нейтральных растворах
Pt (II) Rh (III)	Красно-коричневый Оранжевый	pH < 0,87 Слабо солянокислые растворы	
Ru (IV)	—	—	Не образует соединений ни в кислых, ни в нейтральных растворах
Ir (IV)	—	—	То же
Au (III)	Бледно-желтый	pH < 1,53	
Fe (III)	Оранжево-красный	Нейтральный раствор	Осадок легко растворим в разбавленных минеральных кислотах
Ni (II)	Грязно-желтый	Аммиачные растворы	
Pb (II)	Белый	То же	

Опыты показали, что, применяя α -бензоиноксим, нельзя количественно отделить палладий от других платиновых металлов, золота, никеля, меди, железа и свинца. С другой стороны, чувствительность реакции α -бензоиноксина с палладием очень велика, что позволяет рекомендовать этот реагент для определения микролицеств палладия.

При определении палладия α -бензоиноксимом, осаждение производится следующим образом. Раствор, содержащий определенное количество палладия, разбавляют водой ~ до 100 мл, подкисляют соляной кислотой до требуемой кислотности и осаждают палладий при комнатной температуре 2%-ным спиртовым раствором α -бензоиноксимида (реактив берется в двойном количестве против теоретического). После этого стакан с раствором помешают на 20—30 мин. в теплую воду для того, чтобы осадок быстрее осел. Фильтруют бензоиноксимид палладия через 1—1,5 часа после осаждения. Промывают на фильтре сначала водой, затем 30%-ным спиртом. Помещают осадок во взвешенный фарфоровый тигель и сжигают органические вещества. После этого тигель ставят в печь и остаток прогревают при свободном доступе воздуха. Окись палладия восстанавливают при нагревании в токе водорода, охлаждают в токе CO_2 и взвешивают металлический палладий*.

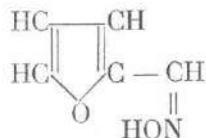
В табл. 7 приведены результаты опытов по осаждению палладия α -бензоиноксимом при различной концентрации соляной кислоты в растворе.

Таблица 7¹

Концентрация HCl в растворе, вес. %	Палладий			%	
	взято	определено			
		в осадке	в 100 мл фильтрата		
		г	г		
0,14	0,0567	0,0568	—	—	
0,14	0,0520	0,0528	—	—	
0,14	0,0520	0,0526	—	—	
0,14	0,0567	0,0565	—	—	
0,14	0,0567	0,0567	—	—	
0,2	0,002064	0,002086	—	—	
0,5	0,0567	0,0522	0,0069	14,0	
0,5	0,0567	0,0527	0,0048	8,4	

¹ Для палладия почти всегда получены повышенные результаты, вероятно, вследствие неполного выгорания углерода.

3. β -Фурфуральдоксим (М. в.— 111,1)



β -Фурфуральдоксим — белое кристаллическое вещество с темп. пл. 91—92°. Реактив умеренно растворяется в воде (в 100 мл воды при 25° растворяется 1,1 г β -фурфуральдоксимида; в 100 мл горячей воды раствор-

* Палладий нельзя определить непосредственным взвешиванием бензоиноксимида палладия, так как, во-первых, соединение палладия разлагается уже при температуре 102—105°, а во-вторых, возможно загрязнение осадка палладия реактивом вследствие малой растворимости α -бензоиноксимида в воде и разбавленном спирте.

ряется 3,5 г), хорошо растворяется в спирте, эфире, сероуглероде, бензине и уксусной кислоте.

Для осаждения палладия применяется как 10%-ный спиртовой раствор, так и 1%-ный водный раствор β -фурфуральдоксима.

В табл. 8 приведены результаты, полученные при изучении действия β -фурфуральдоксима на различные металлы в кислых и нейтральных растворах.

Таблица 8

Металл, степень его окис- ления	Цвет осадка	Среда, в которой произ- водилось осаждение	Примечания
Pd (II)	Желтый	Кислые растворы	
Pt (IV)	—	—	Не образует соединений ни в кислых, ни в нейтральных растворах
Pt (II)	Светлокоричневый	Нейтральный раствор	Осадок растворяется в растворах едких щелочей и аммиака
Rh (III)	Желто-коричневый	pH < 0,53	To же
Ir (IV)	—	—	Не образует соединений ни в кислых, ни в нейтральных растворах
Ru(III,IV)	—	—	To же
Au (III)	Светлокоричневый	Нейтральный или слабокислые растворы	Осадок сейчас же темнеет вследствие восстановления золота до металла
Fe (III)	—	—	В солянокислых растворах образуется растворимый комплекс, окрашенный в розовый цвет

Никель и медь не образуют трудно растворимых соединений с β -фурфуральдоксимом в кислых растворах.

При количественном определении палладия β -фурфуральдоксимом осаждение производится следующим образом. Раствор, содержащий определенное количество палладия, разбавляют ~ до 100 мл водой, подкисливают соляной кислотой до требуемой кислотности, и палладий осаждают при комнатной температуре 10%-ным спиртовым раствором β -фурфуральдоксима (реактив берут в 2–2,5 раза больше теоретического количества). Фильтруют фурфуральдоксимин палладия через фильтр с синей лентой. Промывают осадок на фильтре холодной водой, подкисленной HCl. Затем завертывают осадок еще в один фильтр и помещают во взвешенный фарфоровый тигель, сжигают фильтровальную бумагу и органические вещества, после чего тигель ставят в печь и остаток прокаливают при свободном доступе воздуха, медленно поднимая температуру печи. Окись палладия восстанавливают при нагревании в токе водорода, охлаждают в токе CO_2 , и металлический палладий взвешивают. Палладий можно определять также непосредственным взвешиванием комплекса. Для этой цели фурфуральдоксимин палладия фильтруют через тигель с пористым дном № 4, промывают холодной водой, подкисленной HCl, сушат до постоянного веса при 110° и взвешивают. Фактор пересчета для палла-

дия 0,2669. Фильтрат проверяют каждый раз на полноту осаждения.

В табл. 9 приведены результаты, полученные при осаждении палладия β -фурфуральдоксимом при различной концентрации соляной кислоты в растворе.

Таблица 91

Концентрация HCl в растворе, вес. %	Палладий			Примечание	
	взято	определене			
		в осадке	в 50 мл фильтрата		
		г	%		
0,25	0,0245	0,0240	—	—	
0,25	0,0245	0,0243	—	—	
0,50	0,0245	0,0245	—	—	
0,50	0,0312	0,0309	—	—	
0,50	0,0312	0,0311	—	—	
0,50	0,0230	0,0225	—	—	
0,50	0,0230	0,0228	—	—	
0,50	0,0230	0,0227	—	—	
0,75	0,0245	0,0240	—	—	
0,75	0,0245	0,0245	—	—	
1,0	0,0245	0,0245	—	—	
1,0	0,0245	0,0246	—	—	
1,0	0,0408	0,0404	—	—	
1,0	0,0571	0,0572	—	—	
1,0	0,0230	0,0229	—	—	
1,0	0,0230	0,0228	—	—	
1,0	0,0230	0,0229	—	—	
2,0	0,0245	0,0243	—	—	
2,0	0,0245	0,0244	—	—	
2,0	0,0571	0,0574	—	—	
2,0	0,0571	0,0569	—	—	
2,0	0,0230	0,0231	—	—	
2,0	0,0230	0,0229	—	—	
2,0	0,0230	0,0227	—	—	
4,0	0,0230	0,0228	—	—	
4,0	0,0230	0,0228	—	—	

¹ Палладий в фильтрате после разрушения органических веществ определяли колориметрическим методом. При этом установлено, что в 50 мл раствора остается от 5 до 10 γ палладия.

Из приведенных выше данных следует, что 1) палладий можно осаждать количественно β -фурфуральдоксимом в широком интервале pH раствора; 2) количественное осаждение палладия достигается в очень короткое время, поэтому изменение времени осаждения палладия от нескольких минут до нескольких часов не дает заметных изменений результатов; 3) получающийся осадок фурфуральдоксимата палладия имеет очень небольшой объем, что позволяет осаждать большие количества палладия.

Платина и родий даже при длительном нагревании не осаждаются количественно β -фурфуральдоксимом. При продолжительном кипячении

раствора H_2PtCl_4 со спиртовым раствором этого реагента в растворе остается $\sim 1,4\%$ присутствующей платины. Проведенные исследования показали, что палладий ни при каких условиях нельзя количественно отделить β -фурфуральдоксимом от золота и свинца.

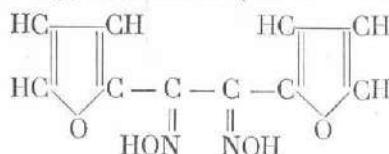
При определении палладия этим оксигидратом в присутствии других платиновых металлов и неблагородных примесей, палладий осаждают 1% -ным водным раствором реагента при содержании соляной кислоты в растворе 2% по весу*. Палладий можно определять, непосредственно взвешивая комплексное соединение или прокаливая осадок до металла.

В фильтрате после разрушения органических веществ определяют примеси, т. е. Pt, Rh, Ru, Ir, Ni, Cu или Fe. В табл. 10 приведены результаты, полученные при определении палладия β -фурфуральдоксимом в присутствии других платиновых металлов и неблагородных примесей [Cu, Ni и Fe (III)].

Из приведенных данных следует, что применяя β -фурфуральдоксим, можно определять палладий не только в чистых растворах, но также в присутствии платины, иридия, рутения, меди, никеля и железа (трехвалентного). Если в качестве примеси в растворе присутствует родий, то фурфуральдоксим палладия необходимо переосаждать, так как $\sim 4,2-4,7\%$ присутствующего родия захватывается осадком палладия.

β -Фурфуральдоксим имеет ряд преимуществ по сравнению с диметилглиоксимием: во-первых, синтез реагента очень прост и требует мало времени; во-вторых, можно осаждать очень большие количества палладия, так как получающийся осадок имеет очень небольшой объем; в-третьих, применяя β -фурфуральдоксим, можно определять палладий как прокаливанием осадка до металла, так и непосредственным взвешиванием комплексного соединения. Причем, в первом случае не нужно соблюдать тех предосторожностей, которые необходимы при сжигании диметилглиоксимина палладия.

4. α -Фурилдиоксим (М. в. — 220,18)



α -Фурилдиоксим — кристаллическое вещество, слегка окрашенное в желтый цвет; хорошо растворяется в спирте, эфире, в водных растворах щелочей. Реактив плохо растворяется в бензине, лигроине, в воде (в 100 мл воды при 25° растворяется 0,079 г моногидрата α -фурилдиоксина). Темп. пл. моногидрата $84-85^\circ$; безводный α -фурилдиоксим плавится при температуре $166-168^\circ$.

Для синтеза α -фурилдиоксина была разработана методика, которая несколько отличается от методики, предложенной Институтом чистых химических реагентов. Новая методика позволила в два раза увеличить выход реактива.

Раствор α -фурилдиоксина готовился непосредственно перед осаждением того или иного металла. Для осаждения палладия и других металлов применялся 10% -ный спиртовой раствор реагента.

В табл. 11 приведены результаты осаждения различных металлов α -фурилдиоксимом в нейтральной, кислой и аммиачной средах.

* При определении палладия β -фурфуральдоксимом в присутствии трехвалентного железа в раствор перед осаждением палладия прибавляют большое количество винной кислоты.

Таблица 10

Палладий		Примесь				Примечание	
взято	получено	взято	определено				
			в растворе после осаждения Pd	захвачено осадком Pd			
г		г	г	г	%		
0,0610	0,0589	Платина	0,0490	0,0476	0,0014	2,7	
0,0610	0,0609	»	0,0343	0,0340	—	—	
0,0610	0,0597	»	0,0343	0,0344	—	—	
0,0610	0,0612	»	0,0196	0,0200	—	—	
0,0610	0,0602	»	0,0196	0,0194	—	—	
0,0504	0,0501	»	0,0490	0,0459	0,0008	1,6	
0,0504	0,0499	»	0,0490	0,0482	0,0005	1,0	
0,0610	0,0612	Родий	0,0492	0,0183	0,0009	4,7	
0,0504	0,0503	»	0,0192	0,0181	0,0009	4,7	
0,0504	0,0504	»	0,0192	0,0182	0,0008	4,2	
0,0610	0,0611	Иридий	0,0104	0,0103	—	—	
0,0610	0,0612	»	0,0104	0,0102	—	—	
0,0520	0,0518	»	0,0104	0,0102	—	—	
0,0520	0,0517	»	0,0104	0,0103	—	—	
0,0408	0,0404	»	0,0104	0,0099	—	—	
0,0408	0,0406	»	0,0104	0,0101	—	—	
0,0408	0,0405	Рутений	0,0092	0,0091	—	—	
0,0408	0,0406	»	0,0092	0,0090	—	—	
0,0520	0,0517	»	0,0092	0,0089	—	—	
0,0520	0,0518	»	0,0092	0,0092	—	—	
0,0504	0,0501	Медь	0,0498	0,0499	—	—	
0,0504	0,0502	»	0,0498	0,0497	—	—	
0,0520	0,0519	»	0,0498	Медь в фильтрате не определяли	—	—	
0,0520	0,0516	»	0,0498	То же	—	—	
0,0520	0,0518	»	0,0498	» *	—	—	
0,0520	0,0518	»	0,0498	0,0496	—	—	
0,0520	0,0516	»	0,0996	Медь в фильтрате	—	—	
0,0520	0,0518	»	0,0996	не определяли	—	—	
0,0408	0,0404	»	0,0996	То же	—	—	
0,0408	0,0407	»	0,0996	» *	—	—	
0,0504	0,0504	Никель	0,0498	0,0497	Следы	—	
0,0504	0,0506	»	0,0498	0,0497	никеля	—	
0,0520	0,0517	»	0,0498	0,0497	То же	—	
0,0520	0,0518	»	0,0498	0,0497	»	—	
0,0520	0,0516	»	0,0498	Никель в фильтрате не определяли	»	—	
0,0520	0,0522	»	0,0498	ли	»	—	
0,0504	0,0503	Железо	0,0531	Железо в фильтрате не определяли	0,0098	1,85	
0,0504	0,0504	»	0,0531	ли	0,0091	1,71	
0,0504	0,0502	»	0,0531	»	0,0024	4,5	
0,0504	0,0503	»	0,0531	То же	0,0022	4,1	

Согласно литературным данным [2], палладий осаждается количественно α -фурилдиоксимом в широком интервале рН раствора от 8 до 0,2. Избыток реактива не оказывает существенного влияния на количественное осаждение палладия.

Осаждая палладий α -фурилдиоксимом при различной концентрации соляной кислоты и реактива в растворе, мы установили, что палладий можно осадить количественно этим реагентом при концентрации HCl в растворе не выше, чем 0,5% по весу; кроме того, на количественное

Таблица 11

Металл, степень его окис- ления	Цвет осадка	Среда, в которой произ- водилось осаждение	Примечание
Pd (II)	Оранжевый	Кислые растворы	Осадок растворяется в растворах едких щелочей и аммиака
Pt (II)	Темнокрасный	Нейтральные или слабокислые растворы	То же
Pt (IV)	—	—	Не образует соединений ни в кислых, ни в нейтральных растворах
Rh (III)	Красный	pH < 0,53	Осадок растворяется в растворах едких щелочей и аммиака
Ir (III)	Оранжево-коричневый	Кислые растворы	Не образует соединений ни в кислых, ни в нейтральных растворах
Ir (IV)	—	—	—
Ru (IV)	—	—	То же
Au (III)	Желтый	pH < 0,26	Осадок скоро начинает темнеть, так как золото восстанавливается до металла
Cu (II)	Серо-коричневый	Уксусно-кислые рас- творы	—
Ni (II)	Красный	Аммиачные растворы	—
Pb (II)	Белый	То же	—
Fe (III)	—	—	Не образует осадка с реагентом ни в кислой, ни в нейтральной средах

осаждение палладия оказывает существенное влияние концентрация α -фурилдиоксина в растворе.

Осаждение палладия α -фурилдиоксимом производится следующим образом. Раствор, содержащий определенное количество палладия*, разбавляют водой до 50 мл, подкисляют соляной кислотой до определенной кислотности раствора, нагревают до кипения и осаждают палладий 10%-ным спиртовым раствором α -фурилдиоксина. После этого раствор оставляют в холодном месте, изредка перемешивая**. Фильтруют фурилдиоксимин палладия через фильтр с белой лентой. Осадок промывают на фильтре водой, подкисленной HCl, завертывают еще в один фильтр, помешают во взвешенный фарфоровый тигель и осторожно сжигают фильтровальную бумагу и органические вещества***. Затем тигель ставят в

* Для осаждения рекомендуется брать не более 30 мг, так как осадок фурилдиоксимина палладия имеет очень большой объем.

** Если палладий осаждать α -фурилдиоксиком при комнатной температуре, а затем нагревать на водяной бане, то осадок фурилдиоксимиапалладия темнеет, становится слизистым и плохо фильтруется.

*** Эту операцию лучше проводить на электрической плитке.

печь и прокаливают при свободном доступе воздуха, медленно повышая температуру. Окись палладия восстанавливают в токе водорода (при нагревании), охлаждают в токе CO_2 и взвешивают металлический палладий. Палладий можно определять также непосредственным взвешиванием комплекса. Для этой цели осадок палладия фильтруют через тигель с пористым дном № 3, промывают водой, подкисленной HCl , сушат до постоянного веса при 120° и взвешивают. Фактор пересчета для палладия 0,1957.

Фильтрат проверяют каждый раз на полноту осаждения.

В табл. 12 приведены результаты, полученные при осаждении палладия при различной концентрации соляной кислоты в растворе.

Таблица 12¹

Концентрация HCl в растворе, вес. %	Палладий			Примечание	
	взято	определенено			
		в осадке	в 50 мл фильтрата		
		γ	%		
0,25	0,0230	0,0230	—		
0,25	0,0230	0,0230	—		
0,50	0,0225	0,0217	—		
0,50	0,0225	0,0223	—		
0,50	0,0260	0,0258	—		
0,50	0,0260	0,0260	—		
0,50	0,0260	0,0258	—		
0,50	0,0260	0,0256	—		
0,50	0,0260	0,0260	—		
0,50	0,0225	0,0181	0,0038	Избыток реагента 125—150%	
0,50	0,0225	0,0149	0,0080		
1,0	0,0230	0,0218	0,0019	Избыток реагента 72%	
1,0	0,0230	0,0210	0,0023	Избыток реагента 28%	
2,0	0,0302	0,0255	0,0048	Избыток реагента 125—150%.	
			16,9		
			35,5		
			8,3		
			10,0		
			15,8		

¹ Палладий в фильтрате после разрушения органических веществ определяется колориметрически. Установлено, что в 50 мл раствора остается 8—10 γ палладия.

В литературе имеется указание, что платина осаждается количественно α -фуралдиоксимом в кислых растворах [6] и описаны методы определения платины этим реагентом в присутствии других металлов платиновой группы [7]. Мы изучали возможность количественного осаждения платины α -фуралдиоксимом при различных условиях. Но нам не удалось ни в одном случае осадить количественно платину этим реагентом даже после длительного кипячения раствора платины с большим избытком α -фуралдиоксимида. После многократного кипячения (с отфильтровыванием выпавшего фуралдиоксимида платины) максимально удаётся осадить α -фуралдиоксимом 98—99% присутствующей платины.

При осаждении платины этим реагентом в присутствии родия, после получасового нагревания раствора вместе с платиной осаждается ~ 27 —29% присутствующего в растворе родия.

ВЫВОДЫ

1. Палладий осаждается количественно салицилальдоксимом в кислых растворах при содержании соляной кислоты в растворе не выше, чем 1% по весу, и серной — не выше 5% по весу. Применяя этот реагент, можно количественно отделить палладий от платины, иридия, рутения, золота, никеля, железа (III) и свинца.

2. Установлено, что палладий осаждается количественно α -бензоином в слабокислых растворах. Чувствительность этого реактива в отношении палладия очень большая. Реактив пригоден для определения микрокаличеств палладия.

3. Применяя β -фурфуральдоксим, можно определять палладий как в чистых растворах, так и в присутствии различных примесей [Pt, Ir, Ru, Ni, Cu и Fe (III)].

4. Показано, что палладий осаждается количественно α -фурилдиоксимом при концентрации HCl в растворе не выше, чем 0,5% по весу.

5. Установлено, что α -фурилдиоксим не осаждает количественно платину. При длительном нагревании раствора, содержащего платину, с α -фурилдиоксимом осаждается 98—99% присутствующей платины.

Поступило в редакцию
9 июня 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений. М., 1906.
2. A. Read, C. V. Banks. Proc. Iowa Acad. Sci., 1948, 55, 267.
3. H. F. Harwood, L. S. Theobald. Analyst, 1933, 58, 673.
4. З. А. Гамсай и В. М. Пешкова. Ж. анал. химии, 1948, 3, вып. 3, 152.
5. A. K. Cahier, A. M. Mitchell, M. G. Mellon. Anal. Chem., 1951, 23, 500.
6. S. C. Ogburn. J. Amer. Chem. Soc., 1926, 48, 2493, 2507.
7. Annals. Chem. Eng. Mining Rev., 1928, 20, 142, 170.
8. F. Ephraim. Ber., 1930, 63, 7—9, 1928.
9. F. Ephraim. Ber., 1931, 64, 1210.
10. И. Р. Шик. Заводская лаборатория, 1941, 10, 261.
11. F. Ephraim. Ber., 1931, 64, 1215.
12. W. Reif. Z. anal. Chem., 1932, 88, 38.
13. H. L. Riley. J. Chem. Soc., 1933, 895.
14. L. P. Biefeld, D. E. Howe. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1939, 11, 251.
15. A. Tougarinoff. Ann. Soc. Sic. Bruxelles, 1934, 54 B, 314.
16. D. E. Howe, M. C. Mellon. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1940, 12, 448.
17. M. Ishibishi, H. Kishi. J. Chem. Soc. Japan, 1934, 55, 1065.
18. M. Ishibishi, H. Kishi. Bull. Chem. Soc. Japan, 1935, 10, 362.
19. W. B. Liggett, L. P. Biefeld. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1941, 13, 813.
20. W. B. Liggett, L. P. Biefeld. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 359.
21. H. Z. Holzer. Z. anal. Chem., 1933, 95, 392.
22. M. Gahide. Bull. Soc. Chim. Belg., 1936, 45, 1, 9.
23. F. Feigl. Ber., 1923, 56 B, 2183.
24. F. Feigl. Mikrochemie, 1923, 1, 74.
25. F. Feigl. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1936, 8, 402.
26. И. Р. Шик. Заводская лаборатория, 1940, 9, 542.
27. R. Strebinger. Mikrochemie, 1923, 1, 72.
28. Е. И. Никитина. Заводская лаборатория, 1936, 5, 1058.
29. J. Mironoff. Bull. Soc. Chim. Belg., 1936, 45, 1.
30. H. H. Willard, H. Diehl. Advanced Quantitative Analysis. D. Van Nostrand, N. Y., 1943.
31. J. R. Hayes, G. Chandles. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1942, 14, 6, 491.
32. В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко. Ванадатометрия, М.; Металлургиздат, 1950.
33. J. R. Hayes. Univ. Mikrofilms (Ann. Arbor, Mich.), 1941, 341, 47.