

Б. А. МУРОМЦЕВ и В. Д. РАТНИКОВА

**ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ  
НЕБЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ  
В АФФИНИРОВАННОЙ ПЛАТИНЕ**

Определение содержания небольших примесей неблагородных металлов в аффинированной платине классическими методами весового анализа — трудоемкая работа, требующая большой затраты времени, поскольку приходится проводить большое число промежуточных операций для разделения компонентов. Ввиду ничтожного содержания определяемых примесей приходится брать большие навески исходного материала, что, в свою очередь, усложняет работу. При всем том точность получаемых результатов оставляет желать лучшего.

Значительного упрощения схемы анализа и сокращения затрачиваемого времени можно достигнуть, прибегнув к физико-химическим и физическим методам анализа. Наибольший эффект в этом отношении дает спектральный анализ. Однако точность его не всегда удовлетворяет требованиям; желательна поэтому разработка других физико-химических методов анализа аффинированной платины, использование которых вместе со спектральным методом дало бы возможность взаимной проверки результатов.

Задача данного исследования — разработка полярографического метода определения неблагородных примесей в аффинированной платине. В настоящее время полярография широко используется для определения микрокомпонентов в разнообразных материалах, в частности — в металлических сплавах; однако попыток ее применения к анализу примесей в платине не было, и подобные работы не представлены в литературе. Целесообразность же использования полярографии в данном случае подсказывается следующими соображениями: возможность определения некоторых компонентов при совместном их присутствии, без предварительного разделения, позволяет уменьшить число промежуточных операций и тем самым сократить продолжительность выполнения всего анализа; пользуясь большой чувствительностью метода, можно брать значительно меньшие (чем при весовом методе) исходные навески исследуемого материала.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Цель настоящего исследования — разработка методов полярографического определения следующих (обычно присутствующих) малых примесей в аффинированной платине: железа, никеля, меди, свинца и теллура.

Опыты проводились с синтетическими смесями. Платина, аффинированная осаждением каломелю, вводилась в анализируемую смесь в виде

платинохлористоводородной кислоты (1—2 г в пересчете на платину). Железо, никель, медь и свинец вводились в смесь в виде 0,01 н. растворов их солей в точно отмеренных количествах. Для опытов с теллуром готовились сухие синтетические смеси металлической платины с двуокисью теллура таким образом: в лодочку со смесью тонко прокатанной и мелко нарезанной платины с углем и хлористым натрием вводилось отмеренное количество титрованного раствора теллура, после чего влажная смесь высушивалась.

Мы пользовались полярографом типа СГМ-8 завода «Геологоразведка» (Ленинград) с автоматической фотозаписью. Чувствительность гальванометра —  $3 \cdot 10^{-9}$  а/мм/м. Электролитическая ячейка с внешним анодом (насыщенный каломельный электрод) имела Н-образную форму. Анодное и катодное пространства разделялись пористой стеклянной перегородкой с агаровой пробкой. Период капания ртути из капилляра равнялся 3—4 сек.

### Определение железа, никеля, меди и свинца

Первая задача состояла в выборе наилучшего способа количественного отделения следов перечисленных неблагородных металлов от большого количества платины, так как присутствие последней исключает возможность полярографирования остальных элементов. При попытках восстановления платины муравьиной кислотой или гидразином получались неплохие результаты определения железа и никеля; результаты определения меди и свинца оказывались сильно заниженными из-за частичного соосаждения их вместе с платиной. Использование широко применяемого метода отделения платиновых металлов от неблагородных обработкой анализируемого раствора нитритом натрия в данном случае, где идет речь об определении микроколичеств неблагородных компонентов, нецелесообразно из-за опасности потерь (в первую очередь, никеля) и громоздкости и трудоемкости метода. Мы выбрали широко применяемый ныне метод восстановления платины каломелью, впервые разработанный и предложенный Б. Г. Карповым и А. Н. Федоровой [1, 2].

Следующей задачей было изыскание способа удаления из раствора образовавшейся двуххлористой ртути. Практика показывает, что попытки удаления ее многократным выпариванием солянокислого раствора досуха не достигают цели. Удаление ее прокаливанием сухого остатка (после выпаривания раствора) чревато опасностью частичной потери хлоридов определяемых элементов, в первую очередь, железа. Мы пользовались таким способом: выпаривали раствор досуха, размачивали сухой остаток водой с образованием кашицы и прибавляли аммиак до запаха; влажную массу подсушивали на водяной бане и затем прокаливали. Прокаливать следует осторожно, так как при нагревании масса частично плавится и пузырится; надо следить, чтобы не было разбрызгивания. Под конец, когда масса затвердеет, можно усилить нагревание. В проверочных опытах ни разу не наблюдалось заметных потерь определяемых компонентов.

Далее стоял вопрос о порядке полярографирования железа, никеля, меди и свинца и о выборе подходящего фона. Подходящего индифферентного электролита, позволяющего вести определение всех четырех элементов в одном растворе, не удалось найти. Поэтому остановились на следующем порядке: свинец определяли в аликовтной части раствора на фоне нейтрального 0,5 М раствора тартрата натрия и калия; присутствие остальных элементов не мешает определению свинца. Железо, никель и медь опреде-

ляли в другой аликвотной части раствора\*. Здесь приходится отделять железо от меди и никеля двукратным осаждением аммиаком из очень малого объема раствора; судя по результатам наших опытов, потери меди и никеля не наблюдается. После этого можно отделенное железо полярографировать на фоне раствора оксалата. Разделения меди и никеля не требуется; их можно одновременно определять полярографически в аммиачном растворе. Присутствие свинца ни в том, ни в другом случае не мешает.

Подробное описание рекомендуемого хода анализа приведено ниже. В табл. 1 приведены результаты анализов синтетических смесей, проделанных для проверки предлагаемого метода.

Таблица 1

## Результаты анализов на примеси железа, никеля, меди и свинца в платине

№ п/п	Количест- во Pt, г	Взято, г				Найдено, г			
		Fe	Ni	Cu	Pb	Fe	Ni	Cu	Pb
1	1	—	0,000376	0,000588	—	—	0,000358	0,000606	—
2	2	0,000424	—	0,000588	—	0,000480	—	0,000588	—
3	2	—	0,000188	0,000294	—	—	0,000175	0,000319	—
4	1	0,000318	0,000880	0,000954	0,00155	0,000342	0,000935	0,000986	0,00158
5	1	0,000424	0,00117	0,000954	0,00312	0,000440	0,00114	0,00109	0,00340
6	1	0,000318	0,000293	0,000254	0,000311	0,000302	0,000285	0,000262	0,000299

## Определение теллура

При растворении навески платины в царской водке и последующем выпаривании раствора с соляной кислотой частичная потеря теллура неизбежна. С другой стороны, метод отделения теллура от платины при помощи каломели недостаточно проверен. Мы поэтому предлагаем производить определение теллура из отдельной навески и отделять его от платины и прочих элементов хлорированием исследуемого образца платины.

Нами были произведены холостые опыты с чистой платиной для выявления оптимальных условий хлорирования газообразным хлором. Опыты показали, что в течение пяти часов при температуре 700° 1 г Pt полностью прореагировал с хлором. Разумеется, платину необходимо предварительно прокатать в тонкую фольгу и мелко нарезать. Перед хлорированием ее смешивают с хлористым натрием (для образования нелетучего комплексного хлорида) и с углем (для разрыхления массы и предупреждения спекания).

Определение теллура в синтетических смесях мы проводили следующим образом. Отгонявшийся при хлорировании теллур поглощался в приемнике соляной кислотой (1 : 1). Очень небольшое количество отгонявшегося хлорида платины целиком конденсировалось в выступающем из печи конце трубки и в приемник не попадало. Из полученного солянокис-

\* Каломель, даже очищенная, всегда содержит следы железа; последние, переходя в анализируемый раствор, завышают результаты. Совершенно необходимо поэтому предварительное определение содержания железа в каломели, лучше всего тем же полярографическим методом, и введение соответствующей поправки в окончательный результат анализа. Подобную проверку рекомендуется делать и в отношении свинца. Следует также убедиться в отсутствии следов определяемых элементов в дистиллированной воде и применяемых реактивах.

лого раствора теллур восстанавливался прибавлением гидразина и насыщением раствора сернистым ангидридом. Восстановление теллура в этой стадии совершенно необходимо для предупреждения его потерь при последующем выпаривании накопившегося большого объема солянокислого раствора. Последующие операции указаны ниже при описании рекомендуемого хода анализа. Полярографирование проводилось в аммиачном растворе, как описано в работах Шваер и Суши [3], Линган и Нидрах [4]. Можно, конечно, вести определение и в растворе едкой щелочи.

Выполненные нами анализы синтетических смесей на содержание теллура дали следующие результаты:

Взято, г	Найдено, г
0,000040	0,000037
0,000040	0,000039
0,000060	0,000060

В этих смесях содержалось около 1 г металлической платины.

Ниже дано описание рекомендуемого нами хода анализа.

### ВЫПОЛНЕНИЕ АНАЛИЗА

#### 1. Определение железа, никеля, меди и свинца

Навеску платины (1—3 г, в зависимости от ожидаемого содержания определяемых элементов) растворяют в царской водке, после чего выпаривают раствор на водяной бане досуха. Затем выпаривают еще три раза досуха с соляной кислотой.

Сухой остаток растворяют в подкисленной HCl воде, доводят объем раствора до 200—300 мл, прибавляют еще HCl, доводя ее концентрацию до 2%, и восстанавливают платину каломелью обычным способом\*.

Осадок платины отфильтровывают, промывают горячей водой, подкисленной HCl; рекомендуется, кроме того, 1—2 раза промыть осадок горячим полусыщенным раствором ацетата аммония, а затем водой для извлечения остатков хлористого свинца.

Фильтрат и промывные воды, содержащие хлориды всех четырех определяемых элементов и образовавшуюся при реакции сулему, выпаривают досуха, под конец переведя раствор в маленькую фарфоровую чашечку.

Удаление из сухого остатка двуххлористой ртути производят следующим образом: к сухой массе прибавляют немного воды, а затем, при размешивании,— аммиака до отчетливого запаха; при этом сулема переходит в хлорамид, а соли остальных металлов — в гидроокиси или основные соли. Образовавшуюся кашицу высушивают на водяной бане, после чего удаляют соединение ртути прокаливанием. При нагревании масса частично плавится и пузырится; поэтому во избежание разбрзгивания ее следует нагревать осторожно. Под конец, когда остаток затвердеет, можно усилить нагрев и продолжать его до полного прекращения выделения дыма.

Сухой остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, переносят раствор в маленькую мерную колбу и доливают водой до метки. Берут две аликвотные части: одну для определения железа, никеля и меди, другую — для определения свинца. Каждую из них помещают в маленькую фарфоровую выпаривательную чашку.

\* Количество израсходованной каломели должно быть известно для внесения в дальнейшем поправок в результаты анализа (см. примечание на стр. 54).

1. В аликовтной части, предназначенней для определения железа, никеля и меди, отделяют железо от двух остальных металлов. Сначала упаривают раствор до малого объема, затем к горячему раствору прибавляют по каплям концентрированный раствор аммиака до запаха и фильтруют через маленький фильтр; раза два промывают малым количеством раствора  $1\text{ M NH}_3 + 0,2\text{ н. NH}_4\text{Cl}$  (раствор-фон для никеля и меди.) Фильтрат и промывные воды собирают в маленькой мерной колбе. Осадок гидроокиси железа растворяют на фильтре в очень малом количестве горячей разбавленной соляной кислоты и собирают вытекающую из воронки жидкость в ту же фарфоровую чашечку. Осаждение, фильтрование и промывание повторяют еще раз, присоединяя фильтрат и промывные воды (содержащие медь и никель) к первому фильтрату в мерной колбе. Раствор аммиакатов меди и никеля доводят до нужного объема прибавлением раствора-фона  $1\text{ M NH}_3 + 0,2\text{ н. NH}_4\text{Cl}$ .

Окончательный объем раствора зависит от нескольких обстоятельств: от ожидаемого содержания определяемых элементов, от емкости электролитической ячейки, от того, имеется ли в виду использовать для полярографирования весь раствор или только некоторую его аликовтную часть. В зависимости от этого либо сразу разбавляют раствором-фоном, либо, если желают уменьшить объем, выпаривают почти досуха, а затем разбавляют фоном до желаемого объема. В таком виде раствор готов для снятия полярограммы.

2. Осадок гидроокиси железа растворяют на фильтре в горячей разбавленной соляной кислоте, промывают фильтр; фильтрат и промывные воды собирают в маленькой фарфоровой чашечке. Прибавляют кристаллик оксалата аммония или калия и выпаривают досуха для полного удаления  $\text{HCl}$ . Сухой остаток растворяют в растворе-фоне — насыщенном растворе оксалата аммония или  $1\text{ M}$  растворе оксалата калия и дальнейшим прибавлением того же раствора доводят до нужного объема, руководствуясь изложенными выше соображениями. Раствор готов для снятия полярограммы.

Содержавшийся в платине свинец после всех этих операций может частично оказаться вместе с медью и никелем, частично с железом. Ни в том, ни в другом случае он не мешает определению.

3. К аликовтной части, предназначенней для определения свинца, прибавляют кристаллик сегнетовой соли и выпаривают досуха для удаления  $\text{HCl}$ . Сухой остаток растворяют в растворе-фоне —  $0,5\text{ M}$  растворе сегнетовой соли и разбавляют тем же раствором до нужного объема, относительно которого руководствуются изложенными выше соображениями. В таком виде раствор готов для снятия полярограммы.

### Снятие полярограмм

**Определение меди и никеля.** К раствору, содержащему аммиакаты меди и никеля, или к аликовтной его части прибавляют сульфит натрия\* для связывания растворенного кислорода (из примерного расчета  $0,4\text{ г}$  сульфита на  $100\text{ мл}$  раствора) и раствор желатины из расчета, чтобы концентрация последней была около  $0,01\%$ . Снимают полярограмму в пределах от  $-0,2$  до  $-1,4\text{ в}$ . Для меди (вторая волна)  $E_{1/2} = -0,5\text{ в}$ . Для никеля  $E_{1/2} = -1,1\text{ в}$ .

**Определение железа.** К оксалатному раствору, содержащему железо, прибавляют раствор желатины и пропускают через раствор

\* При прибавлении к раствору сульфита натрия возможно появление мути (сульфит свинца). Эта муть не мешает определению меди и никеля.

водород или азот (очищенный от кислорода) в течение 15—20 мин. для вытеснения растворенного кислорода. Кислород должен быть удален основательно, так как в противном случае кислородная волна частично накладывается на волну железа, отчего последняя получается нечеткой. Снимают полярограмму в пределах от 0 до —0,6 в;  $E_{1/2} = -0,24$  в. Присутствие в растворе свинца не мешает определению.

**Определение свинца.** К тартратному раствору, предназначенному для определения свинца, прибавляют раствор желатины с таким расчетом, чтобы концентрация последней не превышала 0,01 %. Через раствор пропускают водород или азот в течение 10 мин. для вытеснения растворенного кислорода. Снимают полярограмму в пределах от —0,3 до —0,9 в;  $E_{1/2} = -0,6$  в. Присутствие в растворе железа, меди и никеля не мешает определению свинца.

## 2. Определение теллура

Анализируемый образец платины прокатывают в тонкую фольгу и разрезают на мелкие кусочки. Навеску платины смешивают с прокаленным мелкоизмельченным хлористым натрием и с высушеным активированным углем в порошке (примерное соотношение: на 1 г платины — 1 г хлористого натрия и 0,8 г угля).

Смесь всыпают в подошку и последнюю ставят в трубку для хлорирования. К концу трубы на шлиф насаживают приемник, наполненный соляной кислотой (1 : 1). Трубку вставляют в трубчатую печь.

Через трубку пропускают медленный ток хлора из баллона. Продолжительность хлорирования — около 5 час. По окончании процесса проветряют, полностью ли прореагировала платина.

По окончании процесса хлорирования выливают содержимое приемника в стакан, насыщают сернистым газом и прибавляют немного гидразина для полного восстановления теллура. Рекомендуется выдержать раствор до следующего дня. Раствор выпаривают досуха сначала на водяной, затем на песчаной бане до полного удаления образовавшейся серной кислоты. К сухому остатку добавляют немного концентрированной азотной кислоты для окисления теллура и снова выпаривают досуха.

К сухому остатку прибавляют отмеренное небольшое количество концентрированного раствора аммиака для растворения двуокиси теллура, немного разбавляют водой, добавляют хлористого аммония, переводят в маленькую мерную колбу и окончательно разбавляют до намеченного объема. Вводя в раствор аммиак и хлористый аммоний, следует учитывать, что окончательные их концентрации после разбавления должны приблизительно равняться: 0,3 М для аммиака и 0,1 н. для хлористого аммония. Относительно окончательного объема раствора остаются в силе ранее высказанные соображения. Раствор готов для снятия полярограммы.

Минут за десять перед полярографированием прибавляют к раствору сульфит натрия для связывания растворенного кислорода и раствора желатины. Снимают полярограмму в пределах от —0,5 до —1,1 в.  $E_{1/2}$  приблизительно составляет —0,7 в.

Можно также вести определение теллура на фоне гидроокиси натрия. В этом случае растворяют сухой остаток двуокиси теллура не в аммиаке, а в 1 М растворе NaOH и разбавляют до нужного объема тем же раствором. Потенциал полуволны в этом случае равен —1,2 в.

Анализы двух навесок платины (одной для определения железа, никеля, меди и свинца, другой — для определения теллура) могут производиться

одновременно и независимо друг от друга. При налаженной аппаратуре и наличии готовых калибровочных кривых весь анализ может быть выполнен в течение приблизительно трех рабочих дней. Немалая часть этого времени уходит на выпаривание растворов, т. е. на операцию, не требующую постоянного присмотра со стороны аналитика.

Поступило в редакцию  
8 апреля 1955 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, 9, 106.
  2. Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1935, 12, 163.
  3. L. Schwaeg, K. Suchy. Coll. Czech. Chem. Comm., 1935, 7, 25.
  4. J. J. Lingane, L. W. Niedrach. J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 196.
-