

Thioformamid in der quantitativen Analyse.

B. Die Bestimmung des Platins.

Von

E. Gagliardi und R. Pietsch.

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der Universität Graz.

(Eingelangt am 7. April 1951. Vorgelegt in der Sitzung am 12. April 1951.)

Als zweites Glied in der Reihe der Platinmetalle wurde Platin mit Thioformamid hinsichtlich seiner Fällbarkeit und analytischen Verwendung untersucht. Platin wird, wie angegeben, zwar meist als Platinsalmiak abgeschieden und in der Reihe der organischen Fällungsmittel steht mit Thionalid ein ausgezeichnetes Reagens zur Verfügung, doch hat sich die Methode der Abscheidung mit Schwefelwasserstoff bei Anwesenheit verschiedener Fremdionen vielfach nicht umgehen lassen. So fällt *Gilchrist*¹ Platin mit einem schnellen Strom von Schwefelwasserstoff in der Hitze aus einer Lösung, die 5 ml konz. Salzsäure je 100 ml Fällungsvolumen enthält. *Gaze*² nimmt die Fällung in Gegenwart von Mercurichlorid in der Lösung vor, um quantitative Fällung zu erreichen, da Platin oft hartnäckig in Lösung verbleibt. Auf die Schwierigkeiten einer quantitativen Fällung mittels Schwefelwasserstoffes weist schon *Claus*³ hin und diese Beobachtung wird stets von neuem bestätigt. *Treadwell*⁴ fällt hingegen aus mit Schwefelsäure angesäuerter, schwach salzsaurer Lösung durch H_2S in der Hitze. Auch *Brennecke*⁵ weist darauf hin, daß die Fällung aus einer Chloridlösung durch H_2SO_4 günstig beeinflußt wird. Übereinstimmend wird jedoch angegeben, die Fällung müsse aus schwach saurer Lösung erfolgen.

¹ *R. Gilchrist* und *E. Wichers*, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2570 (1935).

² *R. Gaze*, Chem. Zbl. **1913 I**, 464.

³ *C. Claus*, Beiträge zur Chemie der Platinmetalle, Festschrift, Universität Kasan, S. 39. Dorpat. 1854.

⁴ *W. D. Treadwell*, Tabellen zur quantitativen Analyse, S. 94. 1947.

⁵ *Erna Brennecke*, Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse, S. 112. 1939.

Experimenteller Teil.

Lösungen: a) Thioformamid wurde in 10%iger wäßr. Lösung verwendet.

b) Die für die Versuche bereitete Platinchlorwasserstoffsäurelösung wurde durch Auflösen von feinverteiltem Platin in Königswasser und mehrmaliges Eindampfen mit Salzsäure hergestellt.

Die Titerstellung erfolgte nach zwei Methoden. Einerseits wurde aus verdünnt schwefelsaurer Lösung elektrolytisch der Platingehalt der Lösung festgestellt (nach Angabe von *Treadwell*). Andererseits wird eine bestimmte Menge der Lösung vorsichtig eingedampft und zu Metall verglüht.

Fällung aus salzsaurer Lösung.

Es ergab sich, daß bei der Zugabe von Thioformamid zur salzsauren Platinlösung wohl rasch eine braune Fällung eintrat, die aber stets unvollständig war; die über dem Niederschlag befindliche Lösung war immer hellgelb bis hellbraun getrübt. Versuche, diese Trübung durch Filtration zu beseitigen, schlugen fehl. Ebenso war es nicht möglich, durch Zugabe von Ammonchlorid oder durch längeres Kochen diese Trübung zu entfernen. Dabei war es vollkommen gleichgültig, ob man das Thioformamid erst bei beginnendem Sieden zugab oder die bereits mit Thioformamid versetzte Lösung zum Sieden erhitzte. Beseitigen ließ sich jedoch dieser Übelstand durch Zugabe einer geringen Menge Filterschleim und kurzes nachfolgendes Kochen. Auf diese Weise war ein schnelles Absitzen des dunkelbraunen Niederschlages aus der oft violett erscheinenden überstehenden Lösung zu erreichen.

Jedoch zeigte sich bei der quantitativen Überprüfung der Fällungen eine Merkwürdigkeit gegenüber der Fällung von Palladium mit Thioformamid⁶. Während bei Pd eine bestimmte Menge 10%iger wäßr. Reagenslösung für die Fällung einer bestimmten Menge Pd aus verschiedener saurer Lösung genügte, konnte dies bei Pt nicht beobachtet werden, zumindest nicht aus salzsaurer Lösung. Hier steigt die für eine bestimmte Menge Pt nötige Menge an Thioformamidlösung mit der Säurekonzentration an. Bei Zugabe von 1 ml der 10%igen wäßrigen Reagenslösung zu 40,75 mg Pt, die in 100 ml Fällungsvolumen enthalten waren, ergaben sich bei zunehmender Säurekonzentration folgende Resultate (Tabelle): Man sieht also, daß bei einer Säurenormalität von 0,12 bereits 1 ml Reagenslösung für die Fällung von 40,75 mg Pt ausreicht.

Die pro 40,75 mg Pt zugegebene Menge Thioformamidlösung wurde bei zunehmender Säurekonzentration schrittweise erhöht, wobei sich zeigte, daß bei einer Säurenormalität von 3,76 bereits 6 ml Reagenslösung nötig sind, um 40,75 mg Pt quantitativ zu fällen. Daraus ergeben sich die für salzsaure Lösung günstigsten Arbeitsbedingungen:

Die Platinlösung wird zum Sieden erhitzt, bei starkem Blasenwerfen wird die Flamme entfernt und man läßt dann für je 40 mg Pt 6 ml der 10%igen Reagenslösung zufließen, ferner einige Milliliter einer Filterschleimsuspension, und setzt dann die Flamme wieder unter die Lösung. Dabei beginnt sich der Niederschlag rasch abzuscheiden, und die Filterschleimteilchen reißen beim nachfolgenden 10 Min. dauernden Kochen noch die

Normalität HCl	Gefunden mg	Fehler %
0,12	40,75	0,0
0,48	38,46	— 5,6
0,95	35,40	— 13,3

⁶ E. Gagliardi und R. Pietsch, *Mh. Chem.* 82, 432 (1951).

letzten in der Lösung befindlichen Teilchen sicher an sich. Man läßt kurz absitzen und filtriert auf ein Weißbandfilter. Darnach wird 3mal mit kalter verd. Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht, 20 Min. bei 950° ge-
glüht und das Metall gewogen.

Eine niedrigere Glühtemperatur ist nicht zu empfehlen, da sonst eine zu große Menge Schwefel von Platin zurückgehalten wird. Darauf verweist auch *Gilchrist*¹, nach dessen Angaben 250 mg Pt durchschnittlich 0,5 mg Schwefel zurückhalten. Es erwies sich daher eine möglichst hohe Glüh-
temperatur günstig, weil dadurch die zurückgehaltene Menge Schwefel in erträglichen Grenzen gehalten werden konnte. Auch das langsame Ver-
aschen, möglichst über kleiner Bunsenflamme, ist wichtig, da durch die Geschwindigkeit der Veraschung die zurückgehaltene Menge Schwefel be-
einflußt wird. Beim langsamen Veraschen gelingt es, die zurückgehaltene Menge Schwefel auf ein Minimum zu reduzieren.

Die bei verschiedenen Säurekonzentrationen vorgenommenen Fällungen von je 40,75 mg Pt nach der oben beschriebenen Arbeitsanweisung ergaben folgende Werte (Tabelle):

Normalität HCl	Gefunden mg	Fehler %
0,12	40,3	— 1,1
0,48	41,15	+ 1,0
0,95	40,77	+ 0,1
1,88	40,95	+ 0,5
3,76	40,72	— 0,1
7,50	40,19	— 1,4

Es zeigt sich also, daß bei dieser Arbeitsweise eine höhere Säurekonzentration vorzuziehen ist. Das bei ganz hoher Säurekonzentration auftretende starke Absinken des gefundenen Wertes ist darauf zurückzuführen, daß die zugegebene Menge Thioformamidlösung bei dieser Säurekonzentration nicht mehr zur Fällung ausreicht. Jedoch erscheint eine derart hohe Säurekonzentration ohnedies nicht günstig, anderseits würde eine noch höhere Menge Thio-

formamidlösung bei gleicher damit gefällter Menge Pt zu hohen Schwefelmengen führen, die dann — wie bereits ausgeführt — nur schwer zu entfernen sind.

Die unter gleichen Bedingungen durchgeführten orientierenden Fällungen mit H₂S zeigten jedoch, daß nur bei ganz niedriger Säurekonzentration eine quantitative Fällung möglich ist. Auch bei langem Einleiten von H₂S konnte bei einer Säurekonzentration von über 1 n keine quantitative Fällung erreicht werden. Stets erscheint das Filtrat zuerst klar und farblos, wird jedoch bei längerem Stehen gelb und trübe und schließlich fällt Platin als Sulfid nach. Insofern also ist die Fällung mit Thioformamid der Fällung mit H₂S in salzsaurer Lösung überlegen, da so immerhin eine Fällung bis zu einer Säurekonzentration von fast 4 n möglich ist, während bei der H₂S-Fällung lediglich ganz schwach saure Lösungen benutzt werden können.

Fällung aus schwefelsaurer Lösung.

Auf den bei *Brennecke* angegebenen Hinweis näher eingehend, die Fällung des Pt als Sulfid werde durch Schwefelsäure begünstigt, wurde versucht, das Pt aus schwefelsaurer Lösung mit Thioformamid zu fällen.

Es zeigte sich, daß die auftretenden Niederschläge bedeutend besser fielen und besser filtrierbar waren. Die Farbe der Niederschläge war gleich dunkelbraun wie bei der Fällung aus salzsaurer Lösung. Auch war die überstehende Lösung vollkommen klar. Es erübrigte sich also die Verwendung von Filterschleim, was zweifellos einen Vorteil bedeutet. Die überstehende Lösung erscheint ebenso wie bei der Fällung aus salzsaurer Lösung violett

gefärbt, was vermutlich auf eine ganz geringe Menge von in der Lösung vorhandenem kolloidem Sulfid zurückzuführen ist. Auch erfolgt die Fällung wieder schneller als aus salzsaurer Lösung. Ferner ist eine geringere Reagensmenge für die Fällung der gleichen Menge Platin nötig als in salzsaurer Lösung; diese Menge bleibt auch — wie bei der Fällung des Pd — mit zunehmender Säurekonzentration gleich. Dies bedeutet einen wesentlichen Vorteil hinsichtlich der geringeren Menge Schwefel, die in der Lösung vorhanden ist, abgesehen von der besseren Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Arbeitsmethode in schwefelsaurer Lösung. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt; bei starkem Blasenwerfen wird der Brenner entfernt, worauf für je 40 mg Pt zu der Lösung 3 ml des 10%igen Fällungsreagens zugesetzt werden. Die Flüssigkeit trübt sich rasch und wird dunkelbraun. Es wird nun so lange gekocht, bis der grobflockige Niederschlag ausfällt, was nach längstens 5 Min. eintritt. Dann wird kurz absetzen gelassen und auf Weißband- oder Blaubandfilter filtriert, 3mal mit verd. kalter Salzsäure (1:99) gewaschen, langsam verascht, 20 Min. bei 950° geglüht und das Metall abgewogen.

Eine bei verschiedener Säurekonzentration durchgeführte Versuchsreihe ergab folgende Werte (Tabelle):

Die bei dieser Versuchsreihe verwendeten Lösungen enthielten wie bei den vorangehenden Reihen stets 40,75 mg Pt in 100 ml Fällungsvolumen.

Es zeigt sich, daß die Werte bei dieser Fällungsmethode in schwefelsaurer Lösung wesentlich besser liegen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, werden daher bei 1 bis 2 n-Säurekonzentration die besten Werte zu erhalten sein; doch kann auch, wenn nicht allzu große Genauigkeit gefordert wird,

noch bis zu 5 n-Säurekonzentration gefällt werden, was Fehler bis zu 0,3% ergeben würde. Dies bedeutet gegenüber der Fällung aus salzsaurer Lösung einen wesentlichen Vorteil.

Normalität H ₂ SO ₄	Gefunden mg	Fehler %
0,36	40,22	— 1,3
0,53	30,53	— 0,5
1,07	40,76	0,0
2,14	40,70	— 0,1
4,27	40,63	— 0,3
8,53	40,55	— 0,5

Fällung aus gemischt schwefelsalzsaurer Lösung.

Da sich aus den bisher gemachten Erfahrungen ergibt, daß Schwefelsäure für die Fällung des Pt als Sulfid vorteilhaft ist, war es naheliegend zu untersuchen, wie sich die Anwesenheit der Schwefelsäure in einer sonst salzsauren Lösung auf die Fällungsergebnisse auswirkt, da es zweifellos nicht immer möglich sein wird, die Fällung aus rein schwefelsaurer Lösung durchzuführen.

Es wurde zu diesem Zwecke eine Versuchsreihe durchgeföhrt, bei der jeweils 2 ml Schwefelsäure der Dichte 1,670 und wechselnde Mengen von Salzsäure in einem Fällungsvolumen von 100 ml enthalten waren, in dem im übrigen wie bisher 40,75 mg Pt gelöst waren.

Diese Fällung zeigte dieselben Vorzüge wie die Fällung aus rein schwefelsaurer Lösung. Bei Zugabe der Reagenslösung zur siedenden Probelösung trübt sich diese sehr rasch dunkelbraun und nach ganz kurzem Kochen tritt bereits der grobflockige dunkelbraune Niederschlag auf, der sich rasch absetzt, wobei die überstehende Flüssigkeit klar ist. Auch hier ist ein Zusatz von Filterschleim nicht notwendig.

Fällungsvorschrift. Zur siedenden Lösung werden pro 40 mg Pt 3 ml 10%ige Thioformamidlösung zugegeben; dann wird kurz aufgeköcht, bis

der Niederschlag grobflockig geworden ist. Nach kurzem Absetzenlassen filtriert man ihn auf Weißband- oder Blaubandfilter. Die wieder mit 40,75 mg ausgeführten Reihenversuche mit verschiedenen Konzentrationen an Gesamtsäure ergaben Folgendes (Tabelle):

Säuren- normalität n	Gefunden mg	Fehler %
0,68	40,76	0,0
1,01	40,71	— 0,1
1,48	40,55	— 0,5
2,41	40,84	+ 0,2
4,29	40,77	+ 0,05
8,03	40,17	— 1,4

Es finden sich in dieser Reihe die Eigenschaften der Fällungsreihen in reiner Schwefelsäure und in reiner Salzsäure vereinigt. Zudem zeigt sich in diesem Falle, daß es hier auch bei ganz geringer Konzentration an Salzsäure möglich ist, eine quantitative Fällung durchzuführen, was in rein schwefelsaurer Lösung nicht zu beobachten war. Es scheinen sich in diesem Falle bei niedriger Säurekonzentration die Störungen, die sich bei den Fällungen aus rein salz-

saurer und rein schwefelsaurer Lösung ergeben, aufzuheben. Im ganzen betrachtet, ist die Fällung aus gemischt salz- und schwefelsaurer Lösung zumindest ebenso durchführbar, wie aus rein schwefelsaurer Lösung. Um Vergleiche ziehen zu können, wurde unter vollkommen analogen Bedingungen mit H_2S gefällt. Die gleich wie bei der Fällung mit Thioformamid vorbereitete, gemischt schwefelsalzsaure Lösung wurde dauernd auf zirka 95° gehalten; während 45 Min. wurde ein rascher H_2S -Strom eingeleitet. Dann wurde der entstandene Niederschlag auf ein Blaubandfilter filtriert, 3mal mit Salzsäure (1 : 99) gewaschen, langsam verascht und bei 950° 20 Min. lang geglüht. Folgende Werte wurden erhalten (Tabelle):

Normalität an Gesamt- säure	Gefunden mg	Fehler %
0,77	40,75	0,0
1,01	40,83	+ 0,2
1,48	36,14	— 11,9
2,41	41,11	+ 0,9
4,29	40,49	— 0,6
8,03	41,69	+ 2,3

Es zeigt sich also, daß reproduzierbare Werte lediglich bei so niedriger Säurekonzentration, wie sie sich bei 2 ml Schwefelsäure und bis zu 4 ml Salzsäure ergeben, zu erhalten sind. Auf diesen Umstand verweist schon *Wichers*⁷ und er empfiehlt bei zu hoher Säurekonzentration ein Abstumpfen mit Natronlauge. Die höheren Säurekonzentrationen als 1,0 n liegen die Werte vollkommen unterschiedlich und sind kaum reproduzierbar. Es ist also bei Säurekonzentrationen von über 1,0 n nicht möglich, Fällungsbedingungen mit H_2S anzugeben.

Nach den früher angegebenen Fällungsvorschriften wurde nunmehr eine Versuchsreihe durchgeführt, die verschiedene Mengen Pt in Lösungen enthielt, die schwefelsaurer und gemischt schwefelsalzsaure waren. Als Säurenormalkonzentration wurde jeweils zirka 1,5 n gewählt; die Fällung mit Thioformamid erfolgte aus einer Lösung, die 2 ml konz. H_2SO_4 neben 10 ml konz. HCl in 100 ml Fällungsvolumen enthielt, und aus schwefelsaurer Lösung, in der 6 ml konz. H_2SO_4 im gleichen Fällungsvolumen enthalten waren. Folgende Resultate ergaben sich (Tabelle S. 661):

Da sich die beiden Methoden der Fällung weder in ihren praktischen Belangen noch in ihren gelieferten Werten wesentlich unterscheiden, sind beide Fällungsarten für die Bestimmung des Pt in gleicher Weise geeignet.

⁷ *E. Wichers*, aus *Erna Brennecke*, Schwefelwasserstoff in der quantitativen Analyse, S. 200. 1939.

Angewendet mg	Schwefelsäure		Schwefel-Salzsäure	
	gefunden mg	Fehler %	gefunden mg	Fehler %
16,30	16,40	+ 0,6	16,31	+ 0,1
28,52	28,53	0,0	28,65	+ 0,4
57,05	57,05	0,0	56,87	— 0,3
69,27	69,15	— 0,2	69,15	— 0,2
81,50	81,76	+ 0,3	81,75	+ 0,3
97,80	97,82	0,0		

Zusammenfassung.

Es wird die Fällung und Bestimmung des Platins mit Thioformamidlösung beschrieben. Dabei ergaben sich in schwefelsaurem und gemischt schwefel-salzsäurem Medium günstigere Fällungsbedingungen als in rein salzsäurem. Der Vorteil des Fällungsmittels gegenüber H_2S liegt u. a. auch darin, daß bis zu einer Säurekonzentration von 4 bis 5 n gefällt werden kann. Beleganalysen bei verschiedenen Säurekonzentrationen und für verschiedene Mengen Platin liegen vor.