

ODREĐIVANJE PLATINE U ADAMSOVOM KATALIZATORU

Razrađena je metoda za određivanje platine u Adamsovom katalizatoru. Metoda obuhvata kombinaciju metoda kupelacije i gravimetrije. Platina je metodom kupelacije legirana sa olovom u vidu male kuglice.

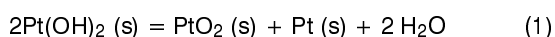
Kuglica je kiseliniski rastvorena. Platina je iz rastvora staložena amonijum–hloridom, talog ispiran rastvorom amonijum–acetata radi uklanjanja olova. U filtratu posle taloženja platine metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije, određena je zaostala platina.

U Institutu za bakar u Boru, proizveden je Adamsov katalizator [1]. Kvalitet dobijenog proizvoda određuje se na osnovu sadržaja platine. Određivanje sadržaja platine u ovakvim uzorcima je u literaturi malo poznato. Zato se u ovom radu kombinacijom više analitičkih metoda, analizira najbolji postupak za određivanje platine u Adamsovom katalizatoru.

Adamsov katalizator ima važnu primenu u hemijskoj industriji. Po hemijskom sastavu je $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i dobija se prema Adamsu i Shrineru [2] pod sledećim uslovima: rastvori se NaNO_3 u rastvoru H_2PtCl_6 i dobijen rastvor uparava, uz mešanje, do suva pri čemu se mestično topljenje smeše bezuslovno mora izbegavati. Ostatak se usitni do finog praha i doda u zagrejani NaNO_3 na 250°C uz brzo mešanje pri čemu se taloži platina, kao maslinasto–braon oksid, uz razvijanje azotovih oksida. Talog se hladi postepeno da se rastop na zidovima posude ravnomerno stegne. Ohlađeni rastop se rastvori u vodi, višestruko ispere vodom i odlije dekantovanjem pri čemu oksid mora da ostane pokriven vodom. Na kraju se proizvod brzo usisa i suši u vakuum eksikatoru.

Po svojim osobinama to je crno–braon prah, nerastvoran u carskoj vodi, vrlo aktivni hidrirajući katalizator za olefine i karbonilne grupe. Egzistencija definisanog jedinjenja $\text{PtO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ u proizvodu rendgenografski nije dokazana jer katalizator može da sadrži tetragonalni PtO [2].

Talog koji sadrži hidrokside i okside platine je nerastvoran u vodi i mineralnim kiselinama [3]. Ključali alkalni hidroksidi razlažu hidroksid platine na metal i oksid platine PtO_2 [4]:



Navedeni literaturni podaci ukazuju da je oksid platine teško rastvoran. Prevođenje oksida platine u ras-

tvorni oblik u ovom radu odvijao se u dve faze: kupelacija i kiselinško rastvaranje legure olova i platine. Za određivanje platine korišćena je gravimetrijska metoda (G) [5].

Metoda kupelacije predstavlja najstariju metodu koja se koristi za prečišćavanje uzoraka od neplemenitih sastojaka i koncentrisanje plemenitih metala [6–8]. Ovom metodom dobijena legura platine i olova se rastvara u kiselinama, ali je posle rastvaranja potrebno odvojiti olovo od platine. Odvajanje olova od platine izvršeno je na dva načina. Primenjen je postupak taloženja olova sumpornom kiselinom u obliku olovo–sulfata, a potom je gravimetrijski izdvajana platina. Drugi postupak je taloženje platine, a potom odvajanje olova ispiranjem taloga diamonijum heksaplata, rastvorom amonijum–acetata uz dodatak etil alkohola. U oba slučaja rezultat gravimetrije je korigovan rezultatom određivanja sadržaja platine u filtratu. Sadržaj platine u filtratu određen je metodom atomske apsorpcione spektrofotometrije (AAS) [10–11].

EKSPERIMENTALNI DEO

Reagensi

Olovo u obliku folija;

Kiseline: hlorovodonična, azotna, sumporna i carska voda;

Amonijum–hlorid, $\text{NH}_4 \text{Cl}$; rastvor amonijum–acetata $\text{CH}_3 \text{COONH}_4$ (25%);

Etil alkohol;

Standardni rastvor platine: komercijalni rastvor za AAS od $1000 \mu\text{g}/\text{cm}^3$

Sve hemikalije koje su korišćene bile su p.a. čistoće.

Aparature

Magnezitne kupele, peć za kupelaciju od 20 kW, peć za žarenje, atomski apsorpcioni spektrofotometar sa plamenom i šuplja katodna lampa za platinu.

Postupak

Eksperimentalnim istraživanjima prethodio je pokušaj direktnog kiselinskog rastvaranja uzorka sa carskom vodom. Pošto se ovim postupkom uzorak nije rastvorio, prevođenje uzorka u rastvorni oblik odvijalo se u dve faze:

- 1) kupelacija, gde se platina legira sa olovom, i
- 2) rastvaranje legure platina–olovo mineralnim kiselinama.

Nakon prevođenja uzoraka u rastvorni oblik pristupilo se gravimetrijskom izdvajanju platine na dva načina.

I NAČIN

Iz rastvora posle rastvaranja legure platine i olova oblika kuglice, prvo je staloženo olovo kao olovo–sulfat, a zatim je istaložena platina.

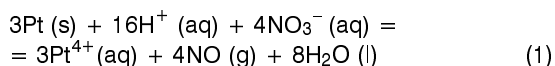
II NAČIN

Isti rastvor dobijen rastvaranjem legure korišćen je za gravimetrijsko taloženje platine zasićenim rastvorom amonijum–hlorida [9]. Talog je ispran rastvorom amonijum–acetata i alkoholom.

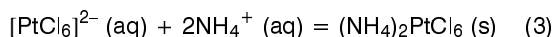
Prvi način

Uzorak optimalne odvage je zavijen u olovnu foliju i kupeliran na 1300°C. Nakon završene kupelacije olovo se u oksidacionoj sredini prevodi u olovo–oksid. Kapljice olovo–oksida i prisutne nečistoće upija porozna kupela, a pred kraj kupelacije zaostaje kuglica koja predstavlja leguru platine i olova.

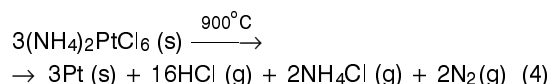
Kuglica se usitni i rastvori u carskoj vodi. Rasvaranje platine do heksahloroplatinaste kiseline može se prikazati sledećim jednačinama:



Iz ovako dobijenog rastvora platine staložiti se olovo kao olovo–sulfat dodatkom sumporne kiseline i nastaviti uparavanje rastvora do pojave belih dimova. Ostatak se razblaži destilovanom vodom i ostavi da prenoći. Talog olovo–sulfata se profiltira kroz plavi filter papir i ispira toplom vodom. U filtratu je heksahloroplatinasta kiselina. Filtrat se upari do suva da bi se odstranila sumporna kiselina. Suvi ostatak se rastvori carskom vodom, isteraju azotovi oksidi, a potom istaloži platina zasićenim rastvorom amonijum–hlorida uz dodatak etil alkohola. Taloženje platine može se prikazati sledećom reakcijom:

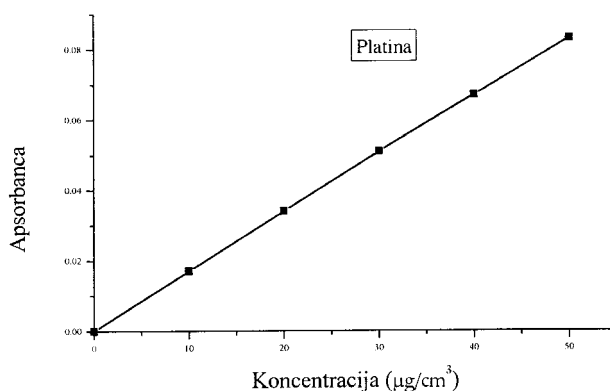


Posle stajanja taloga od 20 h, talog diamonijum heksaplatinat se profiltira, talog ispere alkoholnim rastvorom amonijum–hlorida, osuši, spali i žari na 900°C. Pri žarenju platina se iz diamonijum heksaplatinata redukuje do elementarne platine po reakciji :



Filtrat se nakon taloženja platine upari do suva, istera amonijumova so višestrukim uparavanjem sa hlorovodoničnom kiselinom. Suvi ostatak se rastvori carskom vodom, prebaci u odmereni balon poznate zapremine i analizira nestaložena platina metodom AAS [10–11].

Sva ispitivanja su izvedena korišćenjem atomskog apsorpcionog spektrometra Perkin Elmer 2380. Izgled kalibracione krive dat je na slici 1, a analitički parametri za određivanje platine u plamenu vazduh–acetilen dati su u tabeli 1.



Slika 1. Kalibraciona kriva za određivanje platine

Figure 1. Calibration curve used for Pt determination

Tabela 1. AAS uslovi za platinu

Table 1. AAS conditions for Pt

Perkin Elmer 2380	
Talasna dužina	λ – 266,0 nm
Struja lampe	I – 30 mA
Slit	0,7 nm
Visina gorionika	9,5 cm
Pritisak vazduh / acetilen	350 / 85 KPa
Protok vazduh / acetilen	16,1 / 2,2 dm ³ / min

Drugi način

Uzorak se pripremi i kupelira pod istim uslovima kao u prvom načinu sve do kiselinskog rastvaranja. Nakon kiselinskog rastvaranja legure olovo–platina carskom vodom (reakcija 1), i isterivanja azotovih osida hlorovodoničnom kiselinom do blizu suva (reakcija 2) istaloži se platina po reakciji 3. Talog diamonijum heksaplatinata se ostavi da prenoći i sutradan procedi. Talog ima svojstvo da zadrži prisutne primese (u ovom slučaju olovo), pa je neophodno izvršiti taloženje platine. Ponovo taloženje se izvodi rastvaranjem taloga (NH₄)₂PtCl₆ razblaženom hlorovodoničnom kiselinom (1:50), a filtrat prikuplja u trenutku kada je prvi put istaložena platina. Taloženje se ponovi po napred opisanom

postupku. Talog na filter papiru se ispira više puta sa malim porcijama etil alkohola i 25%-nim rastvorom $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, zbog uklanjanja olova.

Isprani talog diamonijum heksaplatinata se zatim prenese u porcelansko lonče, osuši, spali i žari na temperaturi 900°C .

I kod ovog načina nestaložena platina se odredi metodom AAS.

REZULTATI I DISKUSIJA

Najveći problem kod određivanja platine u PtO_2 je nemogućnost prevođenja platine u rastvorni oblik mineralnim kiselinama. Metodom kupelacije oksid platine je na visokoj temperaturi razoren i platina legirana olovom. Količina olova kod kupelacije je desetostruko veća od odvage uzorka, zato što se deo olova oksiduje i zajedno sa prisutnim nečistoćama upija u kupelu, a deo olova legira sa platinom. Kaže se da je kupelacija "nedovršena" jer je deo olova ostao na kupeli u leguri sa platinom. Legura platine i olova predstavlja kompaktnu masu veličine pšeničnog zrna. Ukoliko bi se sa kupelacijom išlo do kraja, na kupeli bi ostala metalna platina rasuta po poroznoj kupeli u obliku finog praha, koju bi bilo teško kvantitativno pokupiti.

Eksperimentalni rezultati analize uzorka AR-PtO₂ na sadržaj platine dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Rezultati sadržaja platine u katalizatoru
Table 2. The content of Pt in catalyst (results)

Postupci	Sadržaj Pt (%) u katalizatoru		
	G	AAS	G i AAS
I način	70,50	7,00	77,50
	71,60	5,00	76,60
	72,10	3,73	75,83
II način	78,72	0,70	79,42
	78,38	0,78	79,16
	78,16	0,95	79,11

Ovi rezultati (tabela 2) pokazuju da se po II načinu dobijaju ujednačeniji rezultati i gravimetrijskom metodom (G), i metodom AAS u odnosu na I način. Na osnovu rezultata analize nestaložene platine, koja je određena metodom AAS, primećuje se da je kod primene II načina skoro kvantitativno istaložena platina, dok se primenom I načina ne ostvaruje njeno kvantitativno taloženje. Ukupni sadržaj platine određen primenom I načina je niži skoro za 2 % u odnosu na sadržaj određen primenom II načina, a razlog za to je koprecipitacija platine na talogu olovo-sulfata.

Sadržaj platine u uzorku AR-PtO₂ od 79,23 %, predstavlja srednju vrednost od tri određivanja (tabela 2) (II način).

U uzorku su pored sadržaja platine određene i prisutne nečistoće, metodom optičke emisione spektrometrije:

Cu – 0,04%, Ag – 0,02%, Pd – 0,03%, Fe – 0,07%,
Si – 0,07%, Al – 0,02%, Mg – 0,07%, Ca – 0,08%,
Pb – 0,003%.

Sadržaj platine u uzorku AR-PtO₂ ukazuje na to da je po hemijskom sastavu ovo jedinjenje PtO₂·H₂O, jer je za ovakvo jedinjenje teorijska vrednost sadržaja platine 79,68%. Ovaj zaključak je donet samo na osnovu sadržaja platine.

Da bi utvrdili grešku primenjenog načina određivanja Pt (G+AAS), sa uzorkom BR-PtO₂ izvršeno je jedanest uporednih određivanja sadržaja platine po načinu II. Rezultati su prikazani u tabeli 3.

Tabela 3. Sadržaj Pt u katalizatoru određen po postupku II
Table 3. The content of Pt in catalyst determined by using procedure II

Redni broj	% Pt		
	G	AAS	G + AAS
1	78,93	0,57	79,50
2	78,32	0,89	79,21
3	78,63	1,18	79,81
4	78,67	0,92	79,59
5*	69,25	0,58	72,83
6	78,47	0,72	79,19
7	79,00	0,68	79,68
8	78,89	0,96	79,85
9	78,11	0,88	78,99
10	79,09	0,50	79,59
11	78,54	0,90	79,44
statistika	$\bar{x} = 78,66$	$\bar{x} = 0,82$	$\bar{x} = 79,48$ $s = 0,2806$ $\Delta x = 0,20$

*Rezultat je odbačen

Primenom statističke obrade rezultata (Tabela 3), sadržaj platine pod rednim brojem 5 je odbačen, jer je prilikom kupelacije došlo do pucanja kupele i vidnog gubitka dela uzorka. Zato je broj određivanja smanjen za jedan.

Mala vrednost standardnog odstupanja (s) u tabeli 3 ukazuje na osetljivost metode i tačnost dobijenih rezultata, a vrednost intervala poverenja (Δx) da je metoda pouzdana. Interval poverenja određen je za verovatnoću (P) od 0,95 i broj određivanja (n) deset.

ZAKLJUČAK

Platina u obliku PtO₂ se u procesu kupelacije razara i legira sa olovom; dobijena legura rastvara se u kiselini i platina dalje određuje gravimetrijski.

Na osnovu napred iznetog dolazi se do zaključka da kod postupka taloženja platine sa prethodnim odvajanjem olova dolazi do gubitka platine usled koprecipitacije platine sa olovo-sulfatom, a i taloženje nije kvantitativno. Drugi način taloženja platine u prisustvu olova uz obavezno pretaložavanje taloga diamonijum heksaplatinata daje bolje rezultate. Ovaj efikasan analitički postupak omogućava određivanje sadržaja platine u uzorku, a time i utvrđivanje kvaliteta Adamsovog katalizatora koji

je veoma bitan zbog njegove primene u hemijskoj industriji. Teorijska vrednost sadržaja platine u $PtO_2 \cdot H_2O$ je 79,68 %. U ispitivanom uzorku dobijen je sadržaj platine 79,23 %, a zbir nečistoća 0,41 %.

I na osnovu vrednosti određenog standardnog odstupanja i intervala poverenja, može se zaključiti da je ostvaren cilj rada, a to je iznalaženje dovoljno precizne metode za određivanje platine u Adamsovom katalizatoru.

LITERATURA

- [1] L. Jovanović, D. Stanković, Lj. Avramović, Dobijanje adamsovog katalizatora, Zbornik sinopsisa V savetovanja metalurga Jugoslavije, Novi Sad, (2001) 44
- [2] G. Brauer, Handbuch Der Preparativen Anorganischen chemie, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 1988, p.1717
- [3] B. Njekrasov, Opšta hemija, Beograd, 1976, str. 609
- [4] G.D. Parkers, Melorova moderna neorganska hemija, Beograd, 1968, str. 823
- [5] F. Bimiš, Analitičeskaja himija blagorodnih metalov, Moskva, 1969, časni 2, str. 58
- [6] I. Filipović – P. Sabiancello, Laboratorijski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb, 1965, str. 130
- [7] M. Jovanović, B. Anđelić, N. Petrović, N. Jeremijić, Jednoveneno određivanje plemenitih metala (Pt, Rh, Au, Ag) u geološkim materijalima, Knjiga izvoda radova XXXVII Savetovanja srpskog hemijskog društva, Novi Sad, (1995) 118
- [8] N. Petrović, D. Buđelan, S. Cokić, B. Nešić, J. Serb. Chem. Soc. **66** (2001) 45–52
- [9] B. Anđelić, M. Jovanović, B. Nešić, Gravimetrijsko određivanje platine u uzorcima tehničke platine, Knjiga izvoda radova V Jugoslovenskog simpozijuma analitičke hemije, Ohrid, (1988) OM–45
- [10] Perkin Elmer, Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry, (1990)
- [11] N. Petrović, D. Buđelan, S. Cokić, B. Anđelić, Određivanje platine iz legure plemenitih metala metodom AAS, Knjiga izvoda radova XL savetovanja srpskog hemijskog društva, Novi Sad, (2001), 30

SUMMARY

DETERMINATION OF PLATINUM IN ADAM'S CATALYST

(Professional paper)

Brankica Č. Anđelić, Nevenka B. Petrović, Milka R. Jovanović,
Copper Institute, Bor, Yugoslavia

Adams's catalyst $PtO_2 \cdot H_2O$ has an important application in the chemical industry. The method for determination of platinum in Adam's catalyst has been elaborated. It includes the combination of cupellation and gravimetry methods. Considering that platinum oxide is practically insoluble in mineral acids, the sample is alloyed with lead by cupellation method and the separated balls solution procedure has been tested.

The ball, platinum and lead alloy, is soluble in mineral acid. The platinum was settled by ammonium chloride from solution, and obtained deposit treated by ammonium acetate with addition of ethanol for lead removing. The retained platinum was determined by atomic absorption spectrophotometry method in the filtrate (after the platinum separation) and the final result of platinum content corrected. It was shown how the combined gravimetric and AAS–Pt determination methods might be used for solving determination of Pt content in practically insoluble sample of catalyst. Applied procedure enables testing the catalyst quality and proving its characteristics required for chemical industry.

Key words: Catalyst • Platinum – oxide • Method combination • Cupellation • Gravimetry • AAS • Ključne reči: Katalizator • Platina oksid • Kombinovan metod • Kupelacija • Gravimetrija •