

А. А. ГРИНБЕРГ И Б. В. ПТИЦЫН

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ  
И ИРИДИЯ

1. Введение

В предыдущей статье мы уже описали метод объемного определения двухвалентной платины путем визуального титрования  $\text{KMnO}_4$  в сернокислой среде. Там же было указано на то, что этот метод вполне допускает потенциометрическое видоизменение титрования, что он по предварительным опытам пригоден и для определения трехвалентного иридия, а также что дальнейшая разработка методов объемного анализа платиновых металлов может привести к разрешению целого ряда аналитических проблем, перед которыми иногда оказываются почти бессильными методы весового анализа.

В настоящей статье мы изложим результаты своих дальнейших опытов, приведших, как будет видно из нижеприводимого материала, к разработке объемных методов количественного определения двух- и четырехвалентной платины, трех-, и четырехвалентного иридия в различных комбинациях и в присутствии некоторых других благородных и неблагородных металлов.

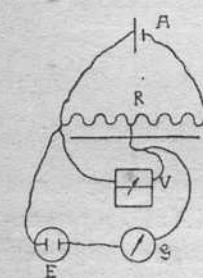
2. Методика титрования

При потенциометрическом титровании мы пользовались двумя различными установками. Первая установка, схематически изображенная на рис. 1, более проста в обращении и пригодна во всех тех случаях, когда скачек потенциала достаточно велик и, следовательно, измерение потенциала можно производить с небольшой точностью. Здесь  $A$  представляет из себя аккумулятор,  $E$  — элемент, э. д. с. которого измеряется,  $G$  — гальванометр (нульинструмент),  $V$  — вольтметр и  $R$  — движковый реостат. Элемент был составлен из платинового электрода, опущенного в титруемый раствор, и насыщенного каломельного электрода, соединенных между собой электролитическим ключом из насыщенного раствора  $\text{KCl}$ . В качестве вольтметра мы пользовались нормальным вольтметром

Сименса и Гальске, вся шкала которого составляла 3 V и каждое деление шкалы отвечало 20 mV. Этот вольтметр был нам предоставлен старшим химиком коллоидно-электрохимической лаборатории Академии Наук СССР К. М. Горбуновой, за что мы приносим ей глубокую благодарность. Техника измерения крайне проста. Перемещением движка реостата добиваются отсутствия тока в гальванометре, в этом случае отсчет по вольтметру сразу дает искомую э. д. с. элемента, а следовательно, и потенциал титруемого раствора. Точность измерения при этом способе равна, примерно, 5 mV. Удобство этой схемы, помимо простоты в обращении, заключается еще и в том, что она позволяет обходиться без помощи нормального элемента.

Она вполне применима при обычных методах определения Pt и Ir, за исключением некоторых специальных случаев, о которых речь ниже.

Вторая схема, которой мы пользовались, позволяет измерять потенциал титруемого раствора с значительно большей точностью. Эта схема представляет собою обычную схему компенсационного включения с двумя магазинами сопротивлений. Она схематически изображена на фиг. 2. Здесь A—аккумулятор на 2 V, N—нормальный элемент Вестона, E—элемент, э. д. с. которого измеряется, G—гальванометр (нульинструмент), M и M'—два совершенно одинаковых магазина сопротивлений, R—движковый реостат и P—переключатель. В качестве нульинструмента мы, в данном случае, употребляли зеркальный гальванометр, в то время как при работе с первой схемой можно ограничиться применением капиллярного электрометра или стрелочного миллиамперметра чувствительностью около  $10^{-6}$  A. Техника измерения ничем не отличалась от общепринятой. В начале в боковую цепь включался нормальный элемент и на магазине сопротивлений, находящемся в боковой цепи, включалось число ом, равное э. д. с. нормального элемента, выраженной в милливольтах. После этого перемещением движка реостата достигалось отсутствие тока в нульинструменте. В этом случае каждый ом магазина сопротивлений отвечает э. д. с. в один милливольт. После этого в боковую цепь включался измеряемый элемент и определение его э. д. с. производилось подбором такого сопротивления на магазине сопротивлений, которое отвечает отсутствию тока в нульинструменте. Эта схема дает возможность измерить э. д. с. элемента с точностью до 0.1 mV. Такая точность в обычных условиях титрования является даже чрезмерной, ибо в этом случае начинает сказываться влияние температуры и ряда других факторов на э. д. с. измеряемого элемента. Мы обычно ограничивались точностью в 10 раз меньшей.

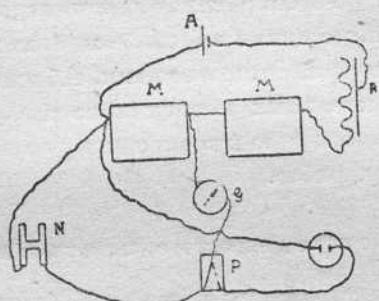


Фиг. 1.

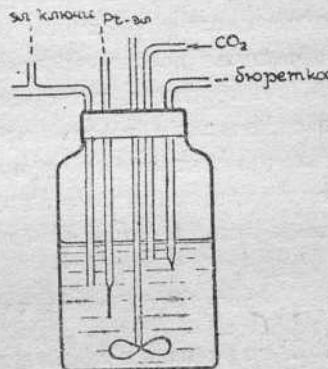
Детальное устройство сосуда, в котором производилось титрование, изображено на фиг. 3. В сосуд с титруемым раствором была опущена стеклянная мешалка, приводимая в движение мотором, электрод из блестя-

щей платины, одно колено электролитического ключа и кончик бюретки. Кончик бюретки был оттянут в капилляр и всегда погружался в титруемую жидкость. В некоторых случаях, которые будут подробно описаны ниже, титрование велось в токе  $\text{CO}_2$ . В этом случае через пробку сосуда внутрь жидкости была погружена стеклянная трубка, соединенная с прибором Киппа, в котором получался  $\text{CO}_2$ .

Самое титрование велось таким образом, что к раствору добавлялся из бюретки определенными порциями титрующий раствор, причем после каждого прибавления производился отсчет потенциала.



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Для суждения о характере изменения потенциала в зависимости от количества прибавленного титрующего раствора мы вычисляли приближенную производную от потенциала по объему титрующего раствора, причем изменение потенциала выражалось в милливольтах, рассчитанных на 0.01 куб. см прибавляемого раствора.

В начале опыта измерялся потенциал исследуемого раствора. Затем добавлялась первая порция титрующего раствора (напр., 1 куб. см). При этом обычно наблюдался некоторый скачок потенциала. Дальнейшее добавление титрующего раствора вызывает гораздо меньший эффект сравнительно с первой порцией, причем  $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$  остается почти постоянной в пределах ошибки опыта или показывает очень медленный рост. Затем, рост  $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$  прогрессивно увеличивается. С момента начала заметного возвращения  $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$  прибавление титрующего раствора должно производиться уже весьма осторожно (по 0.1—0.2 куб. см), дабы не перешагнуть области скачка. В огромном большинстве случаев скачок характеризуется очень резким возрастанием  $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$ , не оставляющим сомнения в моменте окончания реакции.

Результаты опытов могут быть графически изображаемы двояко: или в виде диаграммы потенциал — объем титрующего реагента (по оси

абсцисс — объем раствора в куб. см, а по оси ординат — соответствующие потенциалы), или в виде диаграммы: производная  $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$  — объем титрующего реагента (объем раствора в куб. см по оси абсцисс,  $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$  — по оси ординат). Каждый из этих способов изображения имеет свои преимущества: первый способ непосредственно дает характер изменения потенциала и абсолютную величину скачка, второй способ более удобен в смысле точной локализации скачка. В дальнейшем изложении мы будем пользоваться как тем, так и другим способом.

Мы здесь же считаем нужным оговорить, что даваемые нами величины потенциалов не являются абсолютными, ибо в настоящей работе мы не обращали достаточного внимания на сохранение постоянства ряда условий (температура, pH среды и т. п.); с точки зрения потенциометрического титрования это не представляется существенным. Абсолютные величины окислительных и восстановительных потенциалов различных соединений платиновых металлов по отношению к водородному электроду будут даны нами в одной из следующих работ.

### 3. Потенциометрическое определение платины

**A. Титрование двухвалентной платины.** Титрование велось, как обычно, в сернокислой среде, при комнатной температуре. Объектом титрования был хлороплатиниг калия. С скачок потенциала чрезвычайно резкий, в среднем достигающий 500 мВ. Приводим выписку из журнала опытов (табл. 1 и диагр. I).

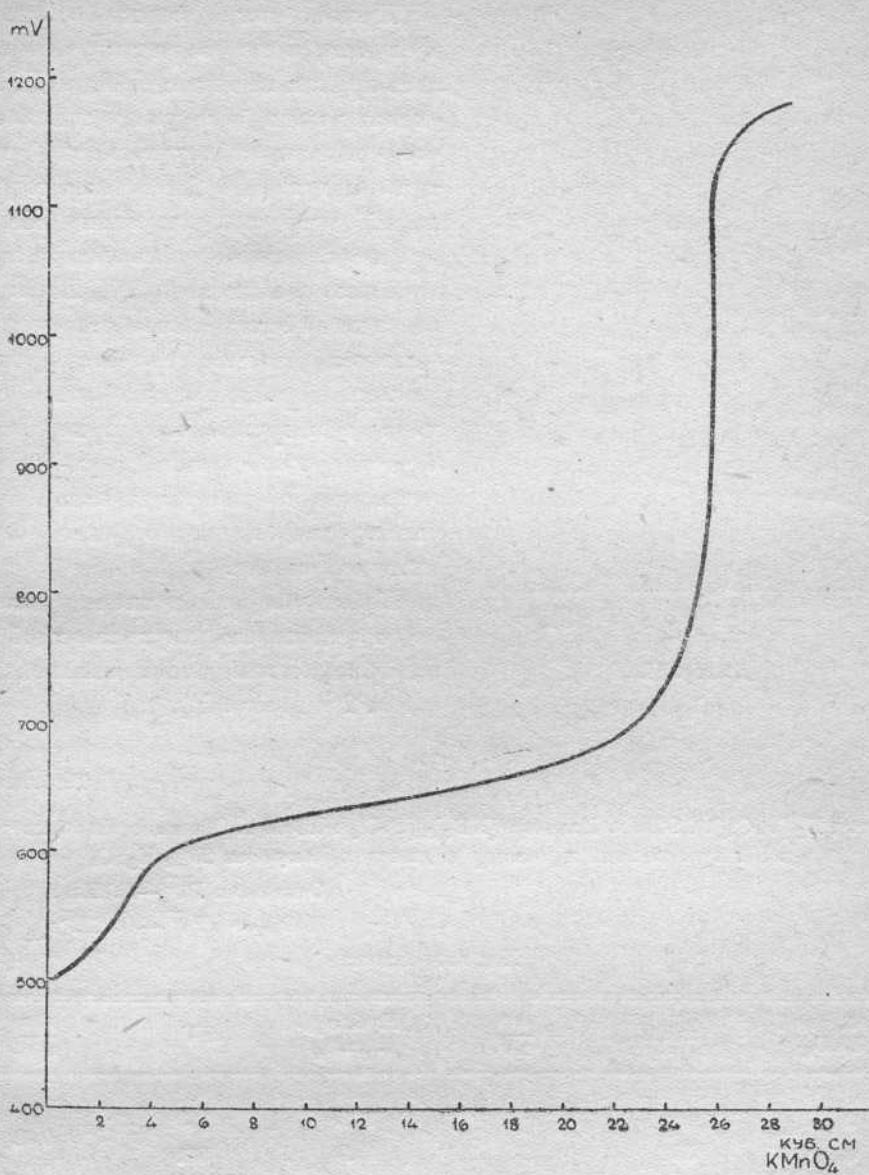
Таблица 1

Навеска  $K_2[PtCl_4]$ : 0.5348 гНавеска растворена в 300 куб. см и к раствору прибавлено 60 куб. см 25%  $H_2SO_4$ 

Отвешено Pt — 0.2514 г      Найдено Pt — 0.2516 г

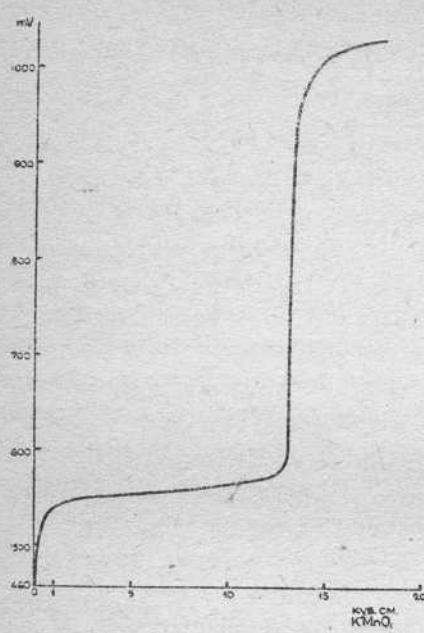
## Ход титрования

Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	462		18.0	664	
1.0	494	0.82	21.0	684	0.07
2.0	534	0.40	22.0	690	0.06
3.0	572	0.88	23.0	698	0.08
4.0	592	0.20	24.0	706	0.08
5.0	604	0.12	25.5	732	0.14
6.0	610	0.06	26.0	988	5.12
9.0	624	0.05	26.1	1094	10.6
12.0	638	0.05	26.2	1126	С скачок при 26.05 куб. см
15.0	650	0.04			
		0.05			3.2



Диагр. I.

Визуальное титрование соединений двухвалентной платины нами уже было подробно описано ранее. Потенциометрическое титрование не дает сколько-нибудь заметных преимуществ. Отличие состоит лишь в том, что визуально  $K_2[PtCl_4]$  нужно титровать обязательно в разбавленных растворах и при нагревании, при потенциометрическом титровании можно пренебречь окраской раствора и титровать с достаточной точностью уже при комнатной температуре.



Диагр. II.

Приведенные данные относятся к случаю, когда в растворе не имелось других металлов, кроме Pt<sup>II</sup>. Поскольку нами было уже установлено, что соединения двухвалентной платины могут быть без всяких затруднений титруемы визуально KMnO<sub>4</sub> в присутствии не очень сильно окрашенных соединений Pd, Rh и Ni, мы пока не ставили соответствующих опытов с потенциометрическим титрованием, ограничившись лишь случаем одновременного присутствия в растворе соединений двух- и четырехвалентной платины, каковой не был предметом рассмотрения в предыдущей статье.

Приводим имеющиеся данные по определению двухвалентной Pt в присутствии четырехвалентной (табл. 2 и диагр. II).

Таблица 2

Навеска K<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]: 0.2622 г. Навеска [NH<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[PtCl<sub>6</sub>]: 0.2000 г. Обе навески растворены в 500 куб. см воды и раствор подкислен 60 куб. см 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Отвешено Pt<sup>II</sup> — 0.1232 г

Найдено Pt<sup>II</sup> — 0.1233 г

#### Ход титрования

Куб. см KMnO <sub>4</sub>	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см KMnO <sub>4</sub>	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	455		10.0	569	
0.5	581		11.0	571	0.02
1.0	585		12.0	575	0.04
2.0	545	0.10	13.0	585	0.10
3.0	549	0.04	13.1	715	13.0
4.0	551	0.02			13.5
5.0	553	0.02			Скачок при 13.10 куб. см
6.0	555	0.02	13.2	850	
7.0	560	0.05	13.3	897	
8.0	562	0.02	13.4	930	
9.0	566	0.04	14.0	985	0.9
		0.03	15.0	1010	0.25

Полученные результаты с несомненностью указывают на то, что присутствие в растворе иона  $[PtCl_6]^{2-}$  не отражается на точности определения  $Pt^{II}$ .

**В. Титрование четырехвалентной платины.** Разработка удобного и быстрого метода определения четырехвалентной платины представляет значительный интерес ввиду того, что существующие весовые методы определения платины страдают существенными недостатками. Так, например, при осаждении  $Pt^{IV}$  в виде  $[NH_4]_2[PtCl_6]$  с последующим прокаливанием платината обычно получаются пониженные цифры вследствие летучести  $PtCl_4$ . Если не прокаливать платинат, а разрушать его с помощью металлической Hg в растворе, то приходится иметь дело с весьма кропотливой операцией фильтрования мелко-раздробленной Pt, операцией, присущей всем тем способам определения Pt, при которых она выделяется из раствора в мелко-раздробленном состоянии при действии различных восстановителей (гидразина, формалина и т. д.). Повидимому, наиболее удобным из весовых методов определения  $Pt^{IV}$  является метод выделения ее из раствора хлороплатината калия также отнюдь не идеально вследствие необходимости пользования эмпирическими поправочными коэффициентами.

Указанные недостатки, а также вообще присущая весовым методам мешкотность, заставили обратить внимание на разработку объемных методов определения платины.

В 1899 г. H. Peterson<sup>2</sup> предложил определять четырехвалентную платину иодометрически.

Он растворял  $K_2[PtCl_6]$  на холода в довольно концентрированном растворе KI и титровал получающуюся, таким образом, коричнево-красную жидкость тиосульфатом натрия до появления чисто-лимонно-желтого оттенка (без крахмала).

Peterson принимал, что реакция течет по уравнению:



Постановка опытов у него была такова: некоторое (неотвшенное) количество  $K_2[PtCl_6]$  растворялось в растворе KI, затем брались пипеткой порции по 5, 10 и 25 куб. см и титровались тиосульфатом. В среднем из 6 опытов он нашел содержание Pt в 5 куб. см равным 2.593 мг. Максимальное расхождение отдельных определений составляло  $2.700 - 2.539 = 0.161$  мг Pt, т. е. около 6% средней найденной величины. Такая точность сама по себе недостаточна. Мы полагали, что, быть может, удастся ее увеличить и с этой целью поставили ряд опытов по методу Peterson'a.

<sup>1</sup> Б. Г. Карпов и А. Н. Федорова. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. мет. 9, 1932, 106.

<sup>2</sup> H. Peterson. Zeitschr. f. anorg. Chem., 19, 1899, 61.

Результаты не оправдали наших ожиданий. Мы очень сильно варьировали условия ведения реакции между ионом  $[PtCl_6]^{2-}$  и ионом  $I^-$ , а именно вели реакцию на холода при нагревании в открытом сосуде, при нагревании в закрытом сосуде, в кислой и в нейтральной среде с крахмалом, без крахмала, с бензолом, визуально и потенциометрически, применяя в качестве исходных веществ хлороплатинаты Na, K и  $NH_4$ , а также свободную  $H_2[PtCl_6]$ , однако не смогли добиться достаточно удовлетворительных результатов. Так, например, при определении Pt в  $K_2[PtCl_6]$  мы получили следующие результаты:

Найдено % Pt:

42.07; 41.06  
38.1 ; 37.25

Вычислено % Pt:

40.16

Как можно видеть, результаты сильно колеблются. Точность определения конца реакции недостаточно велика.

Специальные опыты показали, что при растворении  $K_2[PtCl_6]$  в растворе KI не обнаруживается присутствие свободного иода ни с крахмалом, ни с бензолом. Следы иода в бензольном слое появляются только спустя несколько часов. Соломенно-желтые растворы, получающиеся при титровании тиосульфатом раствора хлороплатината, обработанного избытком KI, быстро и необратимо буреют. Через несколько часов на дне можно иногда обнаружить выпавшую серу.

Если еще принять во внимание тот факт, что при потенциометрическом титровании раствора  $K_2[PtCl_6]$  в KI тиосульфатом натрия на кривой титрования не получается заметного скачка, в то время как система  $I_2 - Na_2S_2O_3$  по литературным данным характеризуется отчетливым скачком, а также тот факт, что ион  $S_2O_3^{2-}$  способен к иононогенному сочетанию с Pt, то можно заключить, что реакция между  $K_2[PtI_6]$  и  $Na_2S_2O_3$  вряд ли протекает так гладко и просто, как это предполагал Peterson.

Ввиду недостаточно удовлетворительных результатов, получаемых по иодометрическому методу, мы стали искать других путей для объемного определения Pt<sup>IV</sup>.

Логическим развитием разработанного нами ранее метода определения двухвалентной платины было бы разыскание метода количественного восстановления Pt<sup>IV</sup> в Pt<sup>II</sup> с последующим титрованием  $KMnO_4$ .

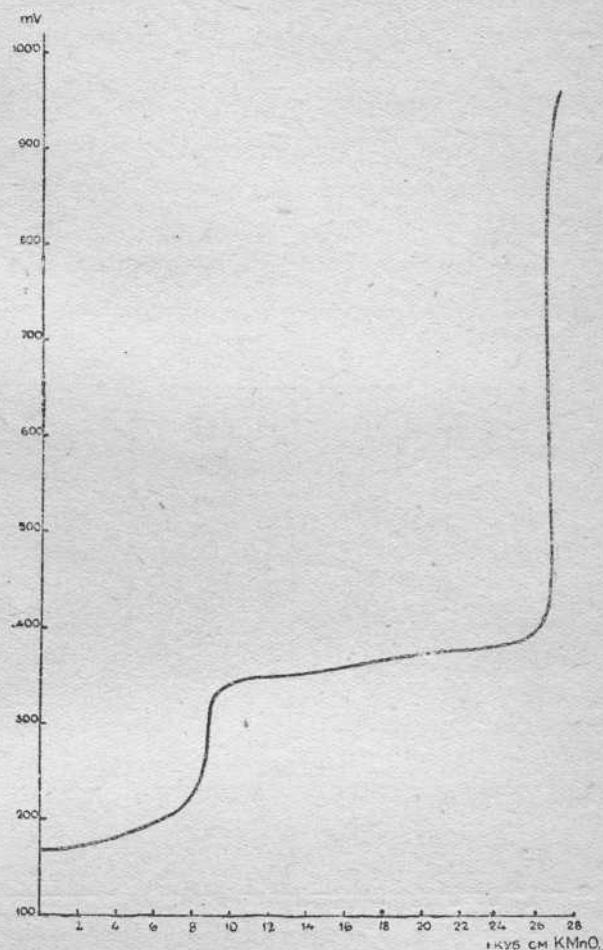
После ряда поисков подходящего восстановителя мы остановились на солянокислом растворе хлористой меди. Хлористая медь была предложена в качестве восстановителя хлороплатинатов в хлороплатините еще I. Thomsen'ом в 1877 г. E. Müller<sup>1</sup> применил солянокислый раствор  $Cu_2Cl_2$  для потенциометрического титрования  $H_2[PtCl_6]$ , причем получил отличные результаты. Однако, этот метод является несколько сложным ввиду крайней неустойчивости титра  $Cu_2Cl_2$ .

<sup>1</sup> E. Müller. Zeitschr. f. analyt. Chem., 89, 1932, 399.

Мы действовали следующим образом: к нагретому на водяной бане раствору хлороплатината прибавлялся небольшой избыток солянокислого раствора  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . При этом происходит почти мгновенное восстановление  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  в  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , сопровождающееся изменением окраски раствора из желтой в очень слабозеленоватую (комбинация красного цвета платинита с зеленым цветом иона меди). Критерий полноты восстановления может служить потенциал титруемого раствора, который в случае присутствия избытка ионов Cu должен лежать между 110—200 mV. Раствор должен быть совершенно гомогенным. В случае выпадения хотя бы очень малого осадка хлористой меди опыт надо считать неудачным вследствие далее идущего восстановления  $\text{Pt}^{\text{II}}$  дометалла.

Употребляемый раствор восстановителя готовится следующим образом. К отвешенному количеству  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  (двойной избыток против теории) прибавляется конц. HCl из расчета 1 куб. см конц. HCl на 0.1 г  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . После полного растворения  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , раствор разбавляется водой примерно до 20 куб. см, причем не должно происходить выделения осадка  $\text{Cu}_3\text{Cl}_2$ , в противном случае этот раствор не может быть применен для восстановления.

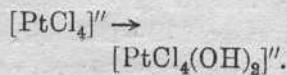
Восстановленный раствор охлаждался, разбавлялся водой до 200 куб. см и после прибавления 20 г кристаллического  $\text{MnSO}_4$ , растворенного в 50 куб. см воды плюс 30 куб. см 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , титровался посредством  $\text{KMnO}_4$ . Титрование должно вестись в токе  $\text{CO}_2$ , ввиду того что реакция окисления  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  перманганатом индуцирует реакцию окисления  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  кислородом воздуха. Приливание перманганата необходимо производить как можно медленнее, в противном случае происходит



Диагр. III.

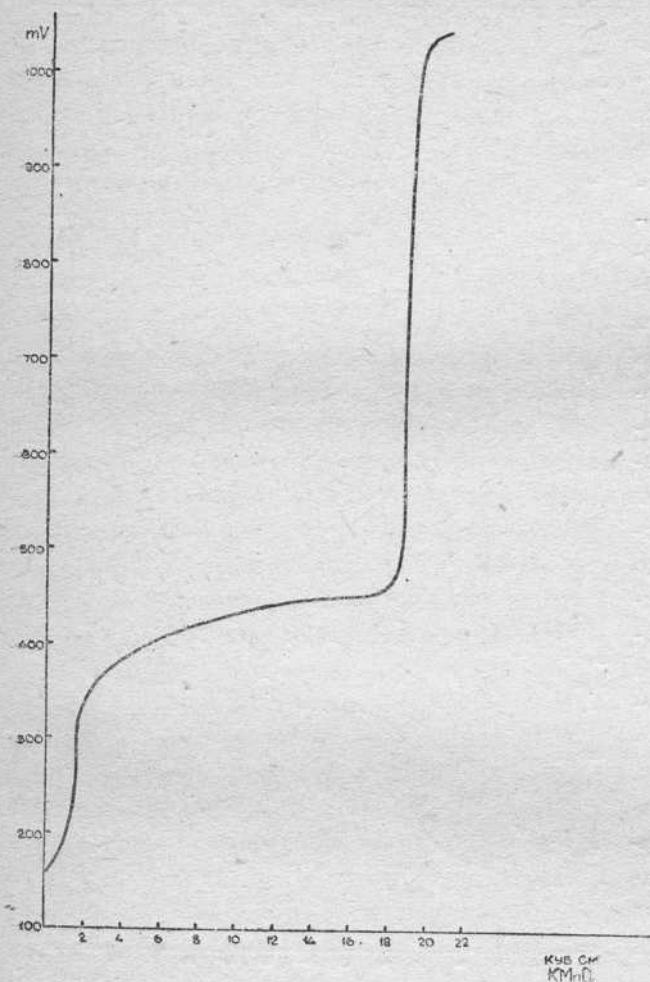
заметное окисление  $\text{HCl}$  (ср. Кольтгоф. Практика об. ан., стр. 60). Удобно приливать  $\text{KMnO}_4$  медленной непрерывной струей и при наличии хорошего перемешивания определять потенциал во время приливания до

того момента, когда начинается заметный рост  $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$ . На кривой титрования отчетливо обнаруживаются два скачка, один, отвечающий моменту перехода  $\text{Cu}^{\cdot} \rightarrow \text{Cu}^{+}$ , и второй, отвечающий моменту перехода



В качестве иллюстрации приводим результаты двух титрований (табл. 3 и 4 и диагр. III и IV) и, кроме того, сводку результатов ряда произведенных опытов (табл. 4а).

Приведенные данные указывают на то, что мы располагаем вполне удовлетворительным методом определения Pt в хлороплатинатах и в  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , т. е. как раз в тех случаях,



Диагр. IV.

которые представляют практический интерес. Следует, однако, указать, что этот метод принципиально не свободен от некоторой ошибки, обусловленной наличием в растворе ионов  $\text{Cl}^{\cdot}$ , которые в очень незначительной степени попутно окисляются, увеличивая расход  $\text{KMnO}_4$ . При соблюдении указанных нами условий эта ошибка в среднем не превышает 0,3% определяемой величины.

Если вычислять не количество металлической Pt, а процент Pt в анализируемой навеске, то максимальное отклонение от теоретической величины не превышает 0,30%. Этот метод принципиально применим во всех тех случаях, когда в растворе наряду с  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  присутствуют лишь

Таблица 3

Навеска  $[\text{NH}_4]_2 [\text{PtCl}_6]$ : 0.8756 г

Навеска растворена после восстановления в 300 куб. см воды и к раствору прибавлено

20 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 60 куб. см 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ Пошло на титрование  $\text{Pt}^{\text{II}}$  17.90 куб. см  $\text{KMnO}_4$ Отвшено  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  — 0.1651 гНайдено  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  — 0.1652 г

## Ход титрования

Куб. см $\text{KMnO}_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $\text{KMnO}_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	166	0.02	14.0	350	0.05
2	170	0.07	18.0	370	0.05
5	180	0.07	22.0	380	0
7	204	0.24	24.0	380	0.08
7.5	216	0.16	25.0	388	0.12
8.0	224	0.48	26.0	400	0.36
8.5	248	0.80	26.5	418	4.0
8.6	256	1.20	26.6	458	8.2
8.7	268	2.20	26.7	540	17.8
8.8	290	3.00	скакок при 8.85 куб. см	718	Скакок при 26.75 куб. см
8.9	320	0.40		790	
9.0	324	0.60	26.9	880	4.0
9.1	330	0.10	27.0	940	2.2
9.5	334	0.16	27.5	960	2.0
10.0	342	0.02	28.0		

такие металлы, которые или не восстанавливаются хлористой медью, или, будучи ею восстановлены, дают при титровании перманганатом скакок отдельно от Pt. Следует указать, что в то время как метод объемного определения двухвалентной Pt испробован нами как на платинитах, так и на комплексных катионах  $\text{Pt}^{\text{II}}$ , этот метод, вполне доказавший свою пригодность для хлорплатинатов, еще не испытан на других комплексных соединениях  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ , что составит предмет отдельного исследования.

Таблица 4

Навеска  $\text{NH}_4[\text{s} \text{ PtCl}_6]$ : 0.4006

Навеска растворена после восстановления в 800 куб. см воды и к раствору прибавлено 20 г  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  60 куб. см 25%  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
Попло на титрование 17.40 куб. см  $\text{KMnO}_4$

Отвешено  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  — 0.1761 гНайдено  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  — 0.1764 г

## Ход титрования

Куб. см $\text{KMnO}_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $\text{KMnO}_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	160	0.36	10.0	430	0.06
1	196	0.40	11.0	436	0.04
1.8	208	1.90	12.0	440	0
1.5	246	7.80	13.0	440	0.02
		с скачок при 1.55 куб. см	14.0	442	0.02
1.6	324	0.80	15.0	444	0.10
1.7	332	0.07	16.0	454	0.02
2.0	334	0.02	17.0	456	0.02
3.0	336	0.44	18.0	458	0.14
4.0	380	0.12	18.7	468	10.0
5.0	392	0.08	18.9	668	25.0
6.0	400	0.10	19.0	918	С скачок при 18.95 куб. см
7.0	410	0.06			3.4
8.0	416	0.04	19.1	962	1.4
9.0	420	0.10	19.5	1018	

Таблица 4а

Сводка результатов потенциометрического определения  $\text{Pt}^{\text{IV}}$ Теоретическое содержание  $\text{Pt}$  — 48.97%

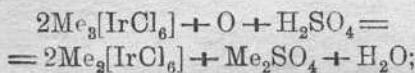
№ опыта	Взято $\text{Pt}$ в г	Найдено $\text{Pt}$ в г	Ошибка в г	Найдено % $\text{Pt}$	Ошибка в определении % $\text{Pt}$
1	0.2249	0.2250	+0.0001	48.98	+0.01
2	0.1644	0.1645	+0.0001	44.00	+0.03
3	0.2289	0.2250	+0.0011	44.19	+0.22
4	0.1816	0.1825	+0.0009	44.19	+0.22
5	0.1761	0.1764	+0.0003	44.04	+0.07
6	0.2360	0.2371	+0.0011	44.17	+0.20

В среднем найдено %  $\text{Pt}$  — 44.10. Средняя ошибка составляет около 0.8% определяемой величины.

#### 4. Потенциометрическое определение иридия

**А. Титрование трехвалентного иридия.** Разработав объемные методы определения двух- и четырехвалентной платины, мы обратились к разработке методики определения иридия.

Специально поставленные опыты показали, что соединения трехвалентного иридия и в частности хлороиридиты состава  $\text{Me}_3[\text{IrCl}_6]$  могут быть количественно окисляемы  $\text{KMnO}_4$  в сернокислом растворе, причем точность определения не уступает наблюдаемой в случае двухвалентной платины. Реакция течет по уравнению:

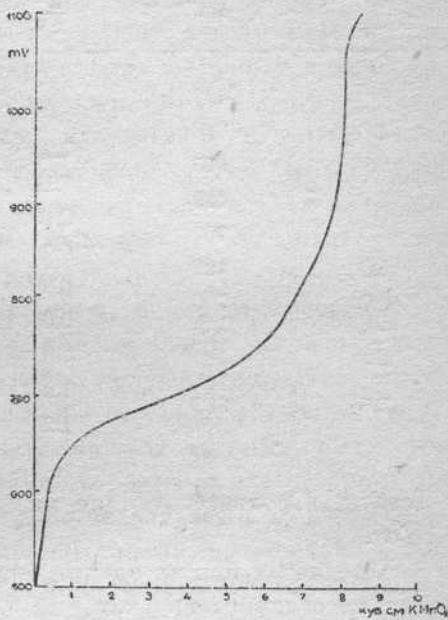


один атом кислорода, стало быть, расходуется на окисление двух атомов иридия. То, что продуктом окисления иридита перманганатом в сернокислом растворе является иридат, было подтверждено прямым анализом. Оксиден  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ . Выпал черный кристаллический осадок, содержащий 43.92% Ir. Теория для  $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$  — 43.71% Ir.

В отличие от случая  $\text{Pt}^{\text{II}}$  визуальный метод титрования здесь не применим, потому что получающийся в результате окисления хлороиридита хлороирилат сам по себе сообщает раствору темнокрасную окраску. Следовательно  $[\text{IrCl}]^{3+}$  можно титровать только потенциометрически. Приводим в качестве примера один из многих произведенных нами опытов (табл. 5 и диагр. V).

Если нужно производить сериальные определения  $\text{Ir}^{\text{III}}$  (также и Pt), то представляется целесообразным прямо выражать титр имеющегося в лаборатории раствора перманганата в иридии и в платине.

**Б. Титрование четырехвалентного иридия.** Объемное определение четырехвалентного иридия может базироваться на нескольких принципах. С одной стороны, можно, найдя количественный восстановитель  $\text{Ir}^{\text{IV}}$  в  $\text{Ir}^{\text{III}}$ , титровать трехвалентный иридий перманганатом. С другой стороны, можно непосредственно титровать соли четырехвалентного иридия титрованным раствором подходящего восстановителя. Наконец, с третьей стороны, можно титровать четырехвалентный иридий иодометрически. Последний метод был разработан совсем недавно Woo



Диагр. V.

Таблица 5

Навеска  $K_3[IrCl_6]$ : 0.4188 гНавеска растворена в 500 куб. см воды и к раствору прибавлено 60 куб. см  
25%  $H_2SO_4$ Отвешено  $Ir^{III}$  — 0.1546 гНайдено  $Ir^{III}$  — 0.1552 г

## Ход титрования

Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	490		7.8	900	2.0
1.0	648		7.9	920	6.4
2.0	675	0.28			С скачок при 7.95 куб. см
3.0	692	0.17			
4.0	707	0.15	8.0	984	
5.0	727	0.20	8.1	1086	
6.0	760	0.33	8.2	1060	
7.0	822	0.66	8.3	1090	
7.8	840	0.60	8.5	1120	
7.5	863	1.2	9.0	1187	
		1.2			

и Iost'ом.<sup>1</sup> Соответствующие указания были даны уже в 1917 г. Delepine'ом.

Предметом наших опытов были первые две возможности. Надо было найти восстановитель, который бы в самых мягких условиях количественно переводил иридаты в иридиты. При этом, так как особую практическую важность представляют случаи, когда в растворе наряду с иридием присутствуют и соединения четырехвалентной платины ( $H_2[PtCl_6]$  и ее соли), то к восстановителю с самого начала предъявлялось дополнительное требование, а именно, чтобы он полностью восстанавливал  $Ir^{IV}$  в  $Ir^{III}$  и не действовал бы на соединения четырехвалентной платины.

Известно, что восстановление иридатов идет гораздо легче, чем восстановление платинатов. Тут наблюдаются следующие своеобразные отношения:  $Ir^{IV}$  гораздо легче переходит в  $Ir^{III}$ , чем  $Pt^{IV}$  в  $Pt^{II}$ , а, с другой стороны, восстановление  $Pt^{II}$  до металла идет во много раз легче, чем восстановление  $Ir^{III}$  до металла.

Почти все существующие методы разделения платины и иридиев основаны на использовании этих соотношений и притом как для целей анализа, так и для целей аффинажа. Имея смесь соединений платины и иридиев, можно или восстановить  $Ir^{IV}$  до  $Ir^{III}$  и затем осаждать неизменную  $Pt^{IV}$  в виде хлороплатината аммония, пользуясь сравнительно

<sup>1</sup> S. Woo and Iost. Journ. Amer. Chem. Soc., 53, 1931, 884.

высокой растворимостью хлороиридита аммония (применение слабых восстановителей), или же, наоборот, пользоваться более сильными восстановителями (например, ртутью или каломелем), которые восстанавливают Pt<sup>IV</sup> до металла, оставляя иридий в трехвалентном состоянии.

Известно много мягких восстановителей, переводящих иридаты в иридиты. Ими с успехом пользуются в процессах аффинажа, но большинство их все же непригодно для аналитических целей, ибо полнота восстановления Ir<sup>IV</sup> достигается в таких условиях ведения реакции, при которых, хотя и в весьма незначительной степени, все же затрагивается и четырехвалентная платина. После ряда опытов мы нашли подходящий для наших целей восстановитель а именно соль Мора ( $\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ .

Соединения двухвалентного железа, в частности  $\text{FeSO}_4$ , предлагались для восстановления иридатов в иридиты уже весьма давно. Однако наряду с этим в литературе имеются указания на то, что  $\text{FeSO}_4$  в известных условиях может также производить восстановление Pt<sup>IV</sup> до металла (в нейтрализованном растворе при нагревании).

Наши опыты показали, что при прямом потенциометрическом титровании соединений четырехвалентного иридия солью Мора в кислом растворе присутствие платинатов не мешает точному определению Ir<sup>IV</sup>, так что соль Мора является наиболее подходящим восстановителем для решения поставленной задачи. Специальные качественные опыты показали, что при смешении концентрированного раствора соли Мора и платинатов, все же небольшая часть Pt<sup>IV</sup> восстанавливается до Pt<sup>II</sup>. Однако этот процесс идет в очень незначительной степени, не отмечается скачком потенциала и не влияет на точность определения Ir<sup>IV</sup> солью Мора.

Приводим результаты, полученные при прямом титровании хлороиридатов солью Мора в сернокислом растворе, а также данные титрования растворов хлороиридата  $\text{KMnO}_4$  после предварительного восстановления избытком соли Мора (табл. 6 и 7 и диагр. VI и VII).

Разработанные вами методы дают возможность раздельно определять трех- и четырехвалентный иридий при совместном их присутствии в растворе.

Эта задача может быть проще всего разрешена таким образом: в растворе имеется, скажем, смесь иридата и иридита. Титруя этот раствор солью Мора, мы определяем в нем количество иридата. Затем, добавив некоторый избыток раствора соли Мора, титруем раствором  $\text{KMnO}_4$ , причем сначала получается скачок, для перехода  $\text{Fe}^{2+}$  в  $\text{Fe}^{3+}$ , а затем второй скачок, отвечающий окислению  $[\text{IrCl}_6]^{4-}$  в  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ . Зная количество кубических сантиметров раствора  $\text{KMnO}_4$ , пошедших на окисление Ir, мы имеем общее содержание иридия в растворе, а так как содержание Ir<sup>IV</sup> нам уже известно на основании титрования солью Мора, то по разности находим содержание в растворе трехвалентного иридия. Можно действовать и иначе: например, в одной пробе раствора титрованием  $\text{KMnO}_4$  определяется иридит, а в другой пробе титрованием солью Мора

Таблица 6

Навеска  $[NH_4]_2 [IrCl_6]$ : 0.4226 гНавеска растворена в 300 куб. см воды и к раствору прибавлено 60 куб. см  
25%  $H_2SO_4$ Отвешено  $Ir^{IV}$  — 0.1847 гНайдено  $Ir^{IV}$  — 0.1851 г

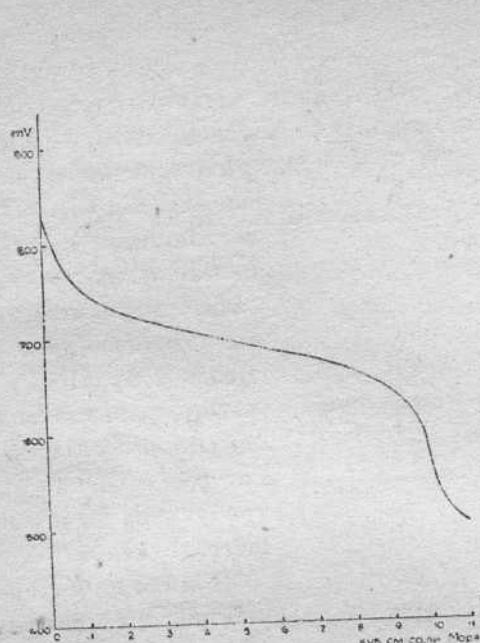
## Ход титрования

Куб. см соли Мора	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см соли Мора	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	834		9.4	628	
1.0	750	0.84	9.5	624	0.40
2.0	727	0.28	9.6	618	0.60
3.0	715	0.12	9.7	612	0.60
4.0	704	0.11	9.8	605	0.70
5.0	694	0.10	9.9	595	1.0
6.0	684	0.10			2.0
7.0	673	0.11			Скакок при 9.95 куб. см
8.0	659	0.14	10.0	575	
9.0	640	0.19	10.1	557	1.8
9.2	635	0.25	10.2	539	1.8
9.3	632	0.30	10.3	525	1.4
		0.40	11.0	498	0.5

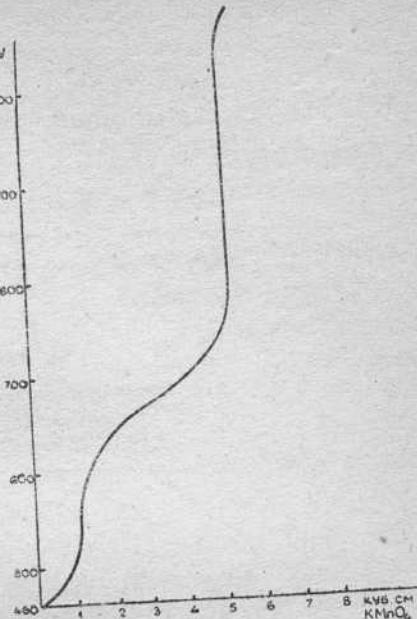
определяется иридат. Складывая полученные величины, находим общее содержание иридия. Наконец, теоретически можно мыслить и третий путь, а именно: одна проба раствора непосредственно потенциометрически титруется солью Мора ( $Ir^{IV}$ ), а другая потенциометрически титруется солью Мора после предварительного окисления хлорной водой (весь иридий). Этот последний путь нами пока экспериментально не разработан в отличие от двух первых.

Титрование иридатов солью Мора может производиться также и визуально, но с несколько меньшей точностью.

Иридаты можно количественно восстанавливать также  $Cu_2Cl_2$ . При титровании полученного таким образом раствора иридита, заключающего избыток примененного восстановителя, перманганатом в токе  $CO_2$ , на кристаллизации явственно обнаруживаются 2 скачка, из которых один отвечает переходу  $Cu^+$  в  $Cu^{+2}$ , а второй переходу  $[IrCl_6]^{4-}$  в  $[IrCl_6]^{2-}$ . Приводим опыт с титрованием смеси  $Cu_2Cl_2$  и  $K_3[IrCl_6]$  перманганатом (табл. 8 и диагр. VIII).



Диагр. VI.



Диагр. VII.

Таблица 7

Навеска  $K_2[IrCl_6]$ : 0.2000 г

Навеска растворена в 300 куб. см воды и к раствору прибавлено 60 куб. см 25%  $H_2SO_4$   
и небольшой избыток соли Мора

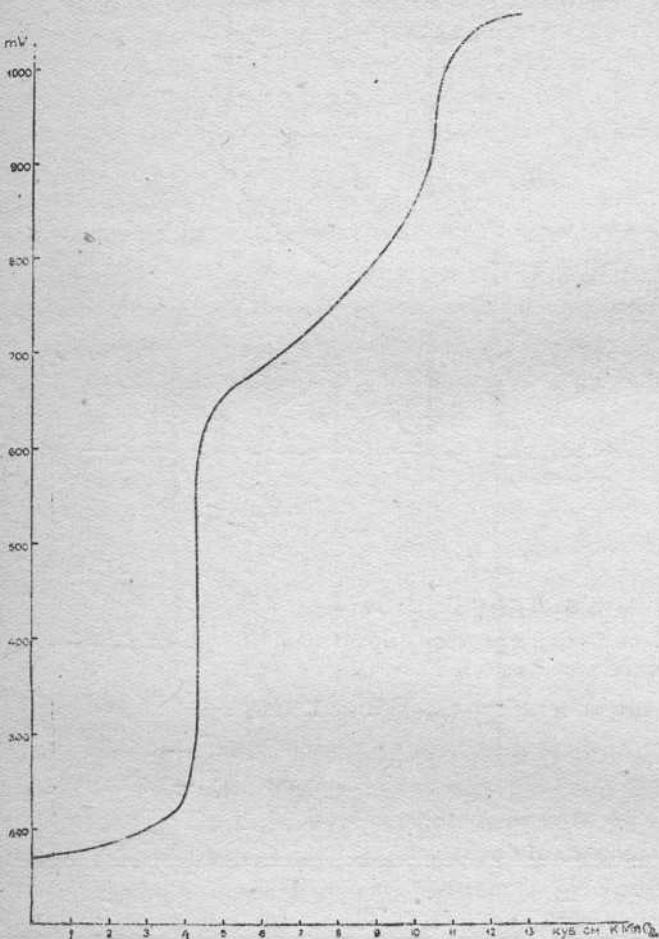
Потшло на титрование  $Ir^{III}$  4.35 куб. см  $KMnO_4$ Отвешено  $Ir^{IV}$  — 0.0798 гНайдено  $Ir^{IV}$  — 0.0794 г

## Ход титрования

Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	460	0.32	8.0	694	0.31
0.5	476	0.80	4.0	694	0.42
1.0	516	2.70	5.0	736	2.6
1.1	543	Скачок при 1.10 куб. см	5.4	840	9.6
		2.70	5.5	986	9.0
1.2	570	1.80	5.6	1026	Скачок при 5.45 куб. см
1.3	588	1.20	5.7	1060	3.4
1.4	600	0.80	6.0	1076	0.5
1.5	608	0.6	7.0	1108	0.32
2.0	638	0.26			

В то время как соль Мора восстанавливает  $\text{Ir}^{IV}$  почти не трогая  $\text{Pt}^{IV}$ ,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  восстанавливает оба металла соответственно до трех- и двухвалентного состояния. Тем самым открывается принципиальная возможность определения суммы Pt и Ir путем титрования  $\text{KMnO}_4$  после предварительного восстановления  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Поставленные с этой целью опыты показали, однако, что кривые титрования системы  $\text{Cu}^{\prime}$ ,  $[\text{PtCl}_4]^{\prime \prime}$ ,  $[\text{IrCl}_6]^{\prime \prime \prime}$  перманганатом обнаруживают некоторые особенности, требующие дальнейшего изучения.

Помимо соли Мора и  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  мы испытывали также различные другие восстановители для переведения  $\text{Ir}^{IV}$  в  $\text{Ir}^{III}$ . В частности, было обнаружено, что приданты восстанавливаются тиосульфатом. На кривой потенциометрического титрования приданта тиосульфатом натрия отмечается вполне определенный скачок. Все же вопрос о возможности применения



Диагр. VIII.

ния этой реакции для количественного определения  $\text{Ir}^{IV}$  требует дальнейших опытов, связанных с выяснением механизма реакции. Механизм этой реакции представляет значительный интерес, ибо при титровании приданта тиосульфатом качественно обнаружено выделение сероводорода.

С. Титрование иридия в присутствии платины. Здесь могут быть следующие комбинации: 1)  $\text{Ir}^{III} + \text{Pt}^{IV}$ , 2)  $\text{Ir}^{IV} + \text{Pt}^{IV}$ , 3)  $\text{Ir}^{III} + \text{Pt}^{II}$ , 4)  $\text{Ir}^{IV} + \text{Pt}^{II}$ . В первом случае иридий может быть очень точно непосредственно оттитрован  $\text{KMnO}_4$  (табл. 9 и диагр. IX).

Во втором случае иридий количественно определяется титрованием солью Мора (табл. 10 и диагр. X).

Таблица 8

Навеска  $K_3 [IrCl_6]$ : 0.3206 г

Навеска растворена в 300 куб. см воды и к раствору прибавлено 40 куб. см 25%  $H_2SO_4$ , солянокислый раствор  $Cu_2Cl_2$  и 100 куб. см сернокислого раствора  $MnO_4^-$

Пошло на титрование  $Ir^{III}$  6.40 куб. см  $KMnO_4$ Отвешено  $Ir^{III}$  — 0.1184 гНайдено  $Ir^{III}$  — 0.1192 г

## Ход титрования

Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	170	0.07	7.0	707	0.40
1	177	0.08	8.0	747	0.57
2	185	0.14	9.0	804	0.42
3	199	0.82	10.0	846	0.76
4	231	1.20	10.5	884	2.90
4.2	255	8.10	10.7	942	3.6
4.3	286	28.6	С скачок при 4.35 куб. см	978	С скачок при 10.75 куб. см
4.4	572	3.4		994	1.6
4.5	606	1.3	10.9	1005	1.1
4.6	619	0.70	11.0	1047	0.42
5.0	647	0.84	12.0	1060	0.18
6.0	681	0.26	13.0		

Визуальный переход  $Ir^{III} \rightarrow Ir^{IV}$  наступил при прибавлении 4.40 куб. см  $KMnO_4$ 

Третий случай несколько более сложен. Выражающаяся в ряде химических реакций неодинаковая легкость восстановления ионов  $[IrCl_6]^{2-}$  и  $[PtCl_6]^{2-}$  заставляла думать, что в этом случае удастся на кривой титрования получить 2 скачка, из которых один соответствовал бы переходу  $[PtCl_4]^{2-} \rightarrow [PtCl_4(OH)_2]$ , а второй переходу  $Ir^{III}$  в  $Ir^{IV}$ .

Опыт, однако, показал, что на кривой титрования имеется только один скачок, отвечающий сумме обоих металлов. При этом разбавленный раствор иридита и платинита, окрашенный перед началом титрования в желтоватый цвет, сразу же после прибавления первых капель  $KMnO_4$  принимает окраску иридата. Полученные результаты сопоставлены в табл. 11 и диагр. XI.

Более глубокое рассмотрение происходящих в растворе реакций показывает, что наличия в данном случае двух раздельных скачков и нельзя было ожидать, потому что при окислении  $K_2[PtCl_4]$  образуется дигидроксоплатинат  $K_2[PtCl_4(OH)_2]$ , являющийся значительно более сильным окислителем нежели хлороплатинат  $K_2[PtCl_6]$ .

Повидимому, окислительные потенциалы  $[PtCl_4(OH)_2]''$  и  $[IrCl_6]''$  гораздо ближе друг к другу, нежели в случае  $[PtCl_6]''$  и  $[IrCl_6]''$ .

К детальному рассмотрению происходящих при титровании  $Pt^{II}$  и  $Ir^{III}$  реакций мы вернемся в одной из ближайших работ.

Любопытно отметить, что при титровании смеси  $Fe^{II}$  и  $Pt^{II}$  также наблюдается только один скачок, отвечающий суммарному содержанию обоих металлов в растворе.

Этот результат мог бы найти себе объяснение в сравнительно небольшом различии окислительных потенциальных систем  $[PtCl_4(OH)_2]''$  —  $[PtCl_4]''$  и  $Fe^{III}$  —  $Fe^{II}$ . Для системы  $Fe^{III}$  —  $Fe^{II}$  окислительный потенциал по отношению к нормальному водородному электроду составляет 750 mV. Для системы же  $[PtCl_4(OH)_2]''$  —  $[PtCl_4]''$  соответствующий окислительный потенциал можно приблизительно оценить в 800 mV.

Таблица 9

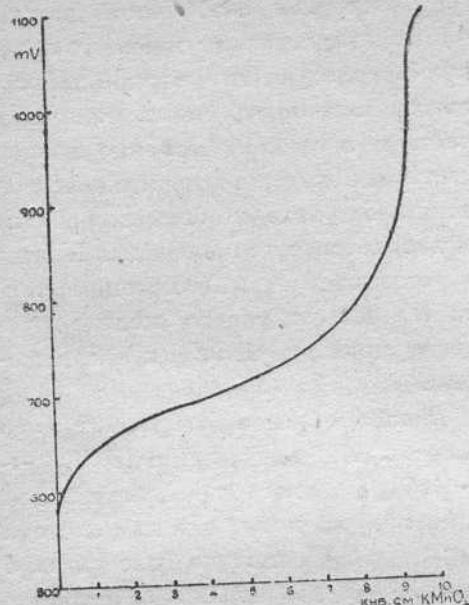
Навеска  $K_3[IrCl_6]$ : 0.4666 г. Навеска  $Na_2[PtCl_6]$ : 0.8616 г. Обе навески растворены в 800 куб. см воды и к раствору прибавлено 60 куб. см 25%  $H_2SO_4$

Отвшено  $Ir^{III}$  — 0.1728 г

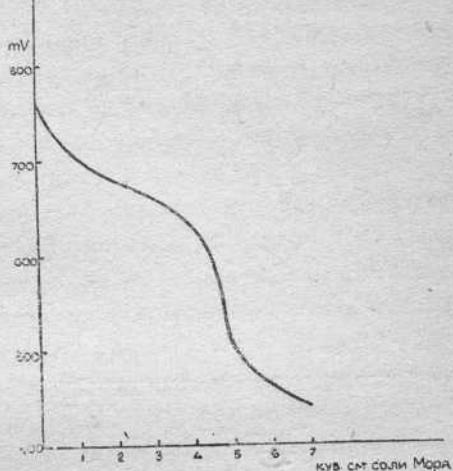
Найдено  $Ir^{III}$  — 0.1725 г

## Ход титрования

Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	581		8.6	835	
1	644	0.63	9.0	862	0.70
2	667	0.23	9.2	881	0.85
3	682	0.15	9.3	896	1.5
4	696	0.14	9.4	932	3.6
5	710	0.14			7.0
6	726	0.16			Скачок при 9.45 куб. см
7	752	0.26	9.5	1002	
7.5	775	0.46	9.6	1063	
8.0	804	0.58	9.7	1090	
8.2	814	0.50	10.0	1114	0.8
8.4	825	0.55	11.0	1140	0.26
		0.50			



Диагр. IX.



Диагр. X.

Таблица 10

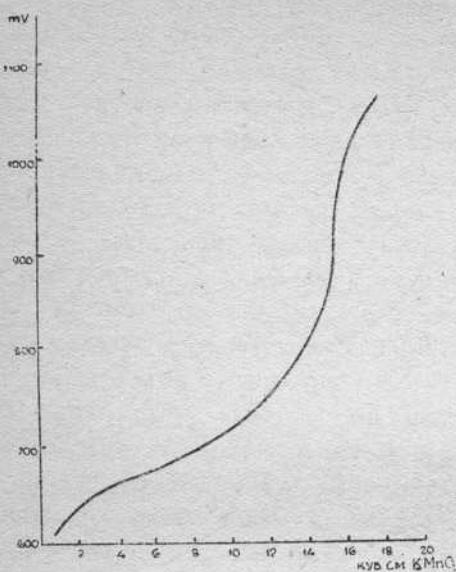
Навеска  $K_2[IrCl_6]$ : 0.2289 г. Навеска  $[NH_4]_2[PtCl_6]$ : 0.2711 г. Обе навески растворены в 300 куб. см воды и к раствору прибавлено 60 куб. см 25%  $H_2SO_4$

Отвешено  $Ir^{IV}$  — 0.0918 г

Найдено  $Ir^{IV}$  — 0.0912 г

#### Ход титрования

Куб. см соли Мора	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см соли Мора	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	760	0.68	4.4	603	0.90
0.5	726	0.44	4.5	594	1.0
1.0	704	0.28	4.6	584	2.2
1.5	690	0.24	4.7	562	4.0
2.0	678	0.20			Скакок при 4.75 куб. см
2.5	668	0.20	4.8	522	
3.0	658	0.32	4.9	510	1.1
3.5	642	0.28	5.0	499	0.54
4.0	628	0.40	5.5	472	0.24
4.2	620	0.80	6.0	460	0.20
4.3	612	0.90	7.0	440	



Диагр. XI.

Интересная особенность данной системы заключается в том, что после прибавления каждой порции перманганата потенциал сперва резко возрастает, а затем постепенно падает, достигая некоторого предельного значения. Это явление весьма вероятно объясняется с точки зрения Маншо образованием при окислении перманганатов закисного железа промежуточных перекисных форм железа.

Таким образом мы видим, что системы  $\text{Fe}^{''} \rightarrow [\text{PtCl}_4]^{''}$  и  $[\text{PtCl}_4]^{''} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{'''}$  дают при титровании один скачок, между тем как система  $\text{Fe}^{''} \rightarrow [\text{IrCl}_6]^{'''}$ , как уже было указано выше, дает два вполне отчетливых

Таблица 11

Навеска  $K_2[\text{PtCl}_4]$ : 0.1372 г. Навеска  $K_3[\text{IrCl}_6]$ : 0.4170 г

Обе навески растворены в 300 куб. см воды и к раствору прибавлено 60 куб. см 25%  $H_2\text{SO}_4$

Количество, KMnO <sub>4</sub> , потребное для окисления Pt <sup>II</sup> . . .	6.99	куб. см
" " " "	Ir <sup>III</sup> . . .	8.43 " "
Сумма . . . . .		15.42 куб. см

Пошло на титрование  $\text{Pt}^{II} + \text{Ir}^{III}$  15.45 куб. см KMnO<sub>4</sub>

#### Ход титрования

Куб. см KMnO <sub>4</sub>	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см KMnO <sub>4</sub>	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0			15	848	
1	616		15.2	864	0.80
2	638	0.22	15.4	902	1.9
4	660	0.11			2.8
6	676	0.08			Скачок при 15.45 куб. см
8	696	0.10	15.5	980	
10	716	0.10	15.6	954	
12	748	0.16	15.7	974	
13	778	0.80	16.0	996	
14	812	0.84	17.0	1040	0.44
		0.36	18.0	1068	0.28

скачка. Повидимому, дело в данном случае сводится к относительной разнице окислительных потенциалов титруемых систем. Так, например, на основании наших данных для системы  $[IrCl_6]^{'''}$ — $[IrCl_6]^{''}$  окислительный потенциал оценивается приблизительно в 950 мВ, а для системы  $Fe^{'''}$ — $Fe^{''}$  потенциал, как известно, равен 750 мВ. Наконец, комбинация  $Ir^{IV} + Pt^{II}$  также весьма своеобразна. Титрование этой системы солью Мора дает резко пониженные цифры содержания иридия. Так, если брать навеску иридата аммония и титровать его солью Мора в присутствии хлороплатинита калия, то процентное содержание иридия в иридате вычисляется равным 30—33% Ir (вместо 43.71%).

Это объясняется тем, что часть иридата переходит в иридит за счет окисления платинита до четырехвалентной платины. А так как платинаты не дают скачка при титровании солью Мора, то наблюдаемое снижение цифры иридия оказывается вполне естественным. Отдельно поставленные нами опыты убедили нас в том, что системы типа  $Ir^{IV} + Pt^{II} \rightleftharpoons Ir^{III} + Pt^{IV}$  а также  $Fe^{III} + Pt^{II} \rightleftharpoons Fe^{II} + Pt^{IV}$  являются равновесными, причем константы равновесия доступны непосредственному экспериментальному определению. Соответствующие исследования ведутся в настоящее время.

Особо нужно остановиться на представляющем значительный практический интерес случае, когда имеется тройная комбинация  $Pt^{IV} + Ir^{III} + Ir^{IV}$ . Здесь можно было бы вести определение двумя путями: 1) в отдельных пробах определять  $Ir^{III}$  титрованием  $KMnO_4$  и  $Ir^{IV}$  — титрованием солью Мора и 2) восстановив весь Ir до  $Ir^{III}$  прибавлением избытка соли Мора, титровать  $KMnO_4$ . Принимая, однако, во внимание, что ионы  $Fe^{''}$  частично восстанавливают хлороплатинат (см. титрование четырехвалентного Ir), следует сказать, что второй путь для разрешения поставленной задачи неприменим.

#### Титрование Ir в присутствии Rh.

Определение Ir в присутствии Rh является одной из труднейших задач аналитической химии платиновых металлов. Для случая, когда требуется определить содержание малых количеств Ir в Rh, весовые методы анализа не дают удовлетворительного решения вопроса. В настоящее время мы располагаем надежным и точным методом определения Ir в присутствии Rh, основанном на потенциометрическом титровании иридита и иридата. В данном случае могут иметь место следующие комбинации: 1)  $Ir^{III} + Rh$ , 2)  $Ir^{IV} + Rh$  и 3)  $Ir^{III} + Ir^{IV} + Rh$ .

Первый случай решается потенциометрическим титрованием иридита перманганатом, причем присутствие иона  $[RhCl_6]^{'''}$  не влияет ни на положение, ни на величину скачка Ir. Для иллюстрации полученных результатов приводим табл. 12 и диагр. XII.

Во втором случае содержание Ir определяется потенциометрическим титрованием солью Мора, причем и в данном случае присутствие иона

Таблица 12

Навеска  $K_3[IrCl_6]$ : 1.0332 г. Навеска  $Na_3[RhCl_6]$ : 0.9724 гОбе навески растворены в 500 куб. см воды и к раствору прибавлено 60 куб. см  
25%  $H_2SO_4$ 

Отвшено Ir — 0.3815 г

Найдено Ir — 0.3822 г

## Ход титрования

Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см $KMnO_4$	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	500	0.7	20	865	0.54
2	643	0.12	20.5	892	0.95
4	663	0.07	20.7	911	2.4
6	680	0.07	20.8	935	2.5
8	693	0.07	20.9	950	6.0
10	706	0.07			Скачок при 20.95 куб. см
12	719	0.08	21.0	1010	
14	736	0.14	21.1	1081	2.1
16	764	0.24	21.5	1085	1.3
17	788	0.25	22.0	1105	0.4
18	818	0.22	28.0	1114	0.09
19	885	0.30			

Таблица 13

Навеска  $[NH_4]_2[IrCl_6]$ : 0.1849 г. Навеска  $Na_3[RhCl_6]$ : 0.5678 гОбе навески растворены в 300 куб. см воды и к раствору прибавлено  
40 куб. см 25%  $H_2SO_4$ 

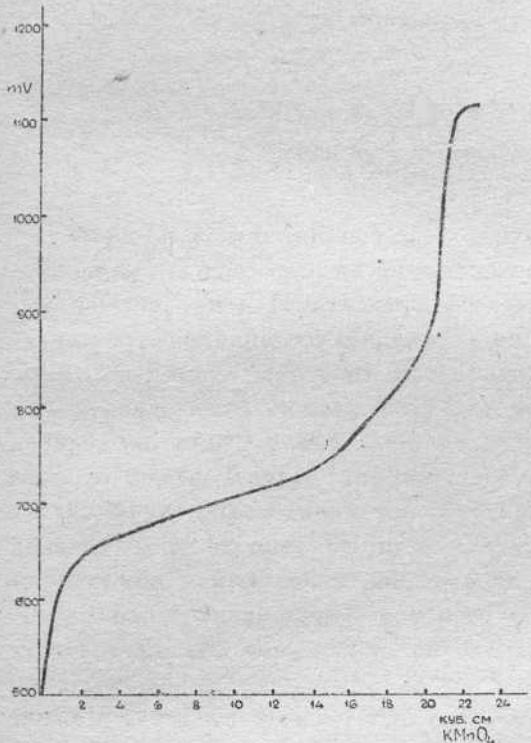
Отвшено Ir — 0.0808 г

Найдено Ir — 0.0803 г

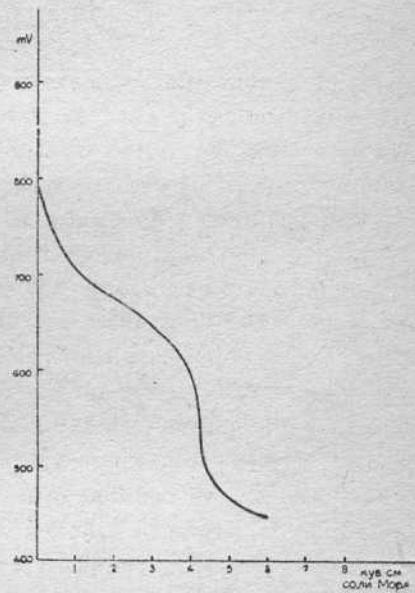
## Ход титрования

Куб. см соли Мора	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$	Куб. см соли Мора	mV	$\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$
0	800		4.0	600	
0.5	722	1.56	4.1	586	1.40
1.0	704	0.36	4.2	558	2.80
1.5	686	0.36			3.80
2.0	676	0.20			Скачок при 4.25 куб. см
2.5	660	0.32	4.8	520	
3.0	648	0.34	4.4	498	2.20
3.5	634	0.18	4.5	490	0.80
3.7	620	0.70	5.0	468	0.54
3.8	616	0.40	5.5	452	0.22
3.9	608	0.80	6.0	444	0.16

$[RhCl_6]^{3-}$  не влияет на получаемые результаты (табл. 13 и диагр. XIII). Наконец, в третьем случае весь Ir переводится в трехвалентную форму прибавлением избытка соли Мора и титруется перманганатом. До сих пор речь шла о макрометодах определения Ir в присутствии Rh. В до-



Диагр. XII.



Диагр. XIII.

полнение мы можем указать, что нами разработана методика определения малых количеств  $Ir^{III}$  в присутствии Rh. В данном случае приходится пользоваться микробюреткой, позволяющей производить отсчет с точностью до 0.002 куб. см и вводить поправки на окисляемость воды. В качестве примера приводим некоторые из произведенных нами опытов.

	Отвешено Ir	Найдено Ir	% Ir в Rh теор.	% Ir в Rh найд.
1	0.0048	0.0048	0.58	0.58
2	0.0037	0.0035	0.26	0.25
3	0.0028	0.0030	0.51	0.58

Из приведенных данных видно, что разработанный нами метод во всяком случае дает возможность определять количество Ir, составляющее около 0.25%, от содержания Rh с точностью до 5% определяемой величины.

Платиновый ин-т Акад. Наук СССР  
и лаборатория неорг. и аналитической химии  
г. Ленингр. Мед. Ин-та.

(Поступило в Редакцию 7 апреля 1934 г.)