

Д. И. РЯБЧИКОВ и С. В. НЕРСЕСОВА

КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНЫ И ИРИДИЯ
ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОДНОХЛОРИСТОЙ МЕДЬЮ ПРИ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОМ ТИТРОВАНИИ

Для восстановления хлороплатинатов в хлороплатиниты однохлористая медь впервые была применена Томсеном [1].

Значительно позднее Мюллер [2] применил раствор однохлористой меди в качестве восстановителя для количественного определения платины при потенциометрическом титровании платинохлористоводородной кислоты. Однако его метод сопряжен с большими неудобствами в работе, так как титрование проводится в атмосфере азота при меняющейся температуре в процессе опыта.

Нами была поставлена задача упрощения этого метода и применения его для количественного определения платины и иридия в присутствии родия. Эта комбинация в аналитической практике является мало разработанной, хотя представляет большой практический интерес, в частности при анализе сплавов платины и иридия с родием.

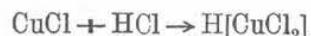
Для решения именно этого вопроса и выполнено было настоящее исследование.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

Восстановитель — раствор хлористой меди — приготавлялся следующим образом. Навеска около 2 г CuCl растворялась в 30 мл крепкой HCl при тщательном растирании осадка стеклянной палочкой. Образовавшийся прозрачный темнозеленый раствор переливался в банку с узким горлом емкостью около 1 л. Сейчас же производилось разбавление приготовленной для этой цели водой. Применявшаяся дестиллированная вода была хорошо прокипячена и охлаждена под склянками с пирогаллом, что исключало попадание в нее растворимого кислорода из воздуха. Для разбавления солянокислого раствора хлористой меди брались 600 мл такой воды, причем через нее предварительно в течение 30—40 мин. пропускался ток углекислоты из аппарата Кипша. Во всех случаях, как правило, разбавление производилось при приливании воды тонкой струйкой и при тщательном перемешивании. Несоблюдение этого приводит сейчас же или через очень короткое время к выделению из раствора белого осадка CuCl . Сохранение указанной дозировки абсолютно необходимо, так как это связано, с одной стороны, с устойчивостью титра, с другой — с пригодностью раствора для титрования. Нужно подчеркнуть, что роль соляной кислоты в этом отношении взаимно противоположна. Уменьшение кислоты против указанной нормы приводит к неустойчивости титра раствора, так как очень скоро может выделяться нерастворимый осадок CuCl . Количество кислоты больше нормы в дальнейшем будет резко увеличивать кислотность

титруемого раствора, что будет отражаться на результатах определения, о чем подробно будет указано ниже. Поэтому для восстановителя нами точно установлено: 2 г CuCl, 30 мл крепкой HCl и 600 мл воды.

Однохлористая медь практически в воде не растворяется, но с соляной кислотой взаимодействует по уравнению:



Образуется довольно прочное комплексное соединение одновалентной меди, которое в воде хорошо растворимо.

Что медь в растворе находится именно в виде этой формы, доказывает следующий опыт. К водному раствору H[CuCl₂] добавлялся насыщенный раствор соли Рейзе 1; при этом сразу же выделялся труднорастворимый осадок в виде бесцветных длинных призмочек. Происходит взаимодействие этих комплексных соединений по схеме:



Анализ образовавшегося продукта подтверждает это.

Для [CuCl ₂] ₂ [Pt ₄ NH ₃]	
Вычислено % . . .	(Pt + Cu) — 60.56
Найдено % . . .	(Pt + Cu) — 60.53

Опыт показал, что для приготовления раствора восстановителя совершенно непригоден продажный препарат, который сильно загрязнен и медь в нем в значительной мере уже окислилась. Не всегда пригоден для этой цели и препарат Кальбаума. Поэтому мы, как правило, сами готовили однохлористую медь.

В большом фарфоровом стакане на водяной бане в 600 мл дестиллированной воды растворялось 100 г CuSO₄·5H₂O и 200 г NaCl. В раствор вносились 100 г стружки электролитической меди и добавлялось 30—40 мл крепкой HCl. Смесь нагревалась в течение 3—4 час. Раствор при этом из темно-зеленого постепенно превращался в коричневый и, наконец, становился почти бесцветным. Отдельно в темной большой банке с притертой пробкой вода продолжительное время насыщалась сильным током углекислоты из аппарата Киппа. Охлажденный раствор хлористой меди выливался тонкой струйкой в приготовленную воду. Вышавший белый осадок CuCl отфильтровывался через воронку Бюхнера, промывался 10%-ным раствором H₂SO₄ и после этого хорошо отмывался чистым спиртом и сушился в сушильном шкафу при 100—105°. Во все время сушки пропускался ток CO₂.

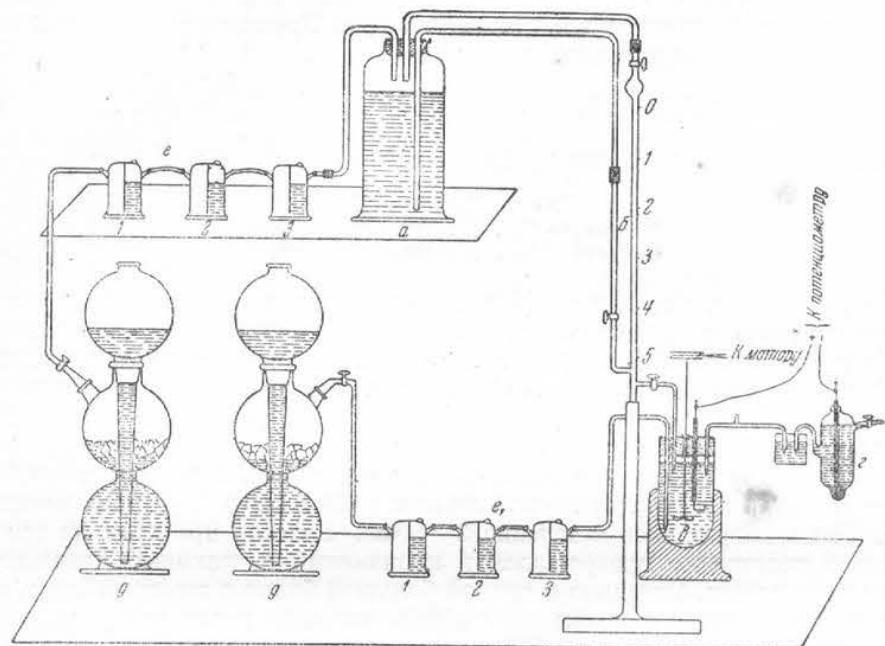
Получалась совершенно белая кристаллическая масса, по анализу точно соответствующая составу CuCl. В темной склянке с притертой пробкой продукт сохранялся продолжительное время без изменений.

Прибор для восстановления приведен на фиг. 1. Стеклянная банка с восстановителем *a* емкостью 1 л плотно закрывается резиновой пробкой с тремя отверстиями, в которые вставлены стеклянные трубки. Одной из них банка соединена с аппаратом Киппа *d*. Кран аппарата Киппа открыт, поэтому раствор в банке все время находится под давлением CO₂, которая предварительно промывается через склянки Тищенко *e* последовательно: 1) щелочным раствором пирогаллола, 2) раствором однохлористой меди и 3) дестиллированной водой. Если система герметична, что абсолютно необходимо, то пробульживание пузырьков CO₂ в склянках Тищенко не происходит до момента наполнения бюретки.

Для дозировки восстановителя была приготовлена специальная микробюретка *b* емкостью в калиброванной части 5 мл.

Бюретка имеет 3 крана. Самый верхний кран должен быть закрыт только при заполнении бюретки новым раствором. Во все последующее время

этот кран должен оставаться открытым. Посредством плотной резиновой трубочки кончик микробюretки присоединяется к изогнутой тонкой стеклянной трубочке, которая заканчивается капилляром, опущенным в титруемый раствор. Следует обратить особое внимание на место крепления этой трубочки, так как иначе проникающий воздух будет влиять на точность дозировки восстановителя при титровании, а следовательно, и на результат. Исследуемый раствор, разбавленный до общего объема 100 мл, находится в специальном титрационном сосуде *b*, закрепленном в подставке. Сосуд закрывается резиновой пробкой с 5 отверстиями; одно со втулкой находится в середине и служит для маленькой стеклянной мешалки, приводящейся в движение от моторчика; в остальные отверстия вставляются отвод-



Фиг. 1. Прибор для восстановления платины и иридия.

ная трубка микробюretки, трубка, через которую поступает ток углекислоты, электролитический ключ и электрод. Электрод представлял тонкую платиновую пластинку, прикрепленную к платиновой проволоке, впаянной в тонкую стеклянную трубку. Верхний конец этой проволоки прикреплялся клеммой к звонковой проволоке и посредством нее присоединялся к положительному полюсу потенциометра. Присоединение всех деталей в титрационном сосуде было сделано с расчетом максимальной изоляции испытуемой жидкости от наружного воздуха. Поступающий ток углекислоты имел единственный выход по месту зазоров во втулке мешалки. Исключительное внимание обращалось на образование углекислой среды во всей системе прибора. Как показали многочисленные опыты, успех определения зависит от качества углекислого газа. Последний должен быть лишен каких бы то ни было примесей, за исключением азота. Особенно вредными оказываются примеси кислорода, сернистого газа и сероводорода. Чтобы избежать этого, для зарядки аппаратов Киппа брался белый, скульптурный мрамор. Углекислота, прежде чем поступать в раствор, тщательно промывалась через склянки Тищенко *e*₁, последовательно наполненные: 1) щелочным раствором пирогаллола, 2) раствором односолистой меди и 3) чистой дестиллированной водой. Аппарат Киппа,

обслуживающий титрационный сосуд, часто перезаряжался, с тем чтобы при титровании иметь непрекращающийся предельно сильный ток углекислого газа, что, как показал опыт, положительно отражается на результатах определения.

Приготовленный указанным способом раствор восстановителя в атмосфере углекислоты оказывается очень устойчивым. Так, на титрование 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, где содержалось 0.00896 г металлической платины, расходовалось восстановителя в количестве, приведенном в табл. 1.

Как видно из табл. 1, в пределах точности опытов титр восстановителя практически остался без изменения. Приходится лишний раз подчеркнуть, что устойчивость титра однохлористой меди находится в непосредственной зависимости от предельной изоляции раствора от кислорода воздуха, на что всегда обращалось исключительное внимание.

Техника определения заключалась в следующем. Приготавлялся стандартный раствор соли $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ с известным содержанием металла. Обычно плавка около 1 г соли растворялась в 500 мл. Хлороплатинат аммония приготавлялся из металла, несколько раз аффинированного, а получаемая соль тщательно отмывалась от возможного загрязнения NH_4Cl . Высушеннная до постоянного веса соль при анализе соответствовала:

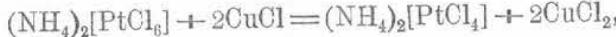
$$\begin{array}{lll} \text{Для } (\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6] \\ \text{Вычислено } \% . \text{ Pt} = 43.97 & \text{N} = 6.31 \\ \text{Найдено } \% . \text{ Pt} = 43.92 & \text{N} = 6.36 \end{array}$$

Этот раствор служил эталоном, и по нему устанавливался титр восстановителя. Обычно проверка титра восстановителя производилась в начале и в конце рабочего дня. Восстановитель, обнаруживающий резкое непостоянство титра, заменялся новым. В результате определения производилось вычисление титра однохлористой меди, выраженного в платине:

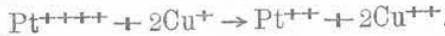
$$\text{CuCl/Pt} = \frac{\text{Pt}}{\text{мл CuCl}}$$

Самое определение платины производилось методом потенциометрического титрования. Для этой цели был взят низкоомный потенциометр постоянного тока (завод «Эталон»). В качестве электрода сравнения служил насыщенный каломельный электрод. Индикаторным электродом служила платиновая пластинка.

Приготовленный указанным способом раствор $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ титровался восстановителем. Реакция восстановления платины протекает по уравнению:



или в ионной форме:



25 мл стандартного раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ помещалось в реакционный сосуд и к нему добавлялось 70 мл дистиллированной воды (хорошо прогретой и остуженной под пирогаллом). Сосуд плотно закрывался, и через раствор в течение 10 мин. пропускался сильный ток CO_2 . После этого

Таблица 1
Устойчивость титра CuCl

Дата	CuCl , мл	Найдено Pt, %
21/1	2.94	0.00896
24/1	2.92	0.00890
25/1	2.94	0.00896
27/1	2.93	0.00893
28/1	2.95	0.00899
Среднее	2.94	

начиналось титрование при обычной комнатной температуре. Измерение потенциала производилось после добавления каждой новой порции раствора CuCl. Форма записи титрования приведена в табл. 2.

Прирост потенциала на единицу прибавленного объема восстановителя (0.1—0.01 мл) дает возможность регулировать дозировку последнего в процессе титрования. Более точные результаты и отчетливая картина в точке эквивалентности получаются, если эти места проходить при минимальном объеме прибавляемого восстановителя. Например добавлять 0.01—0.02 мл

раствора CuCl. Характер изменения потенциала на всем протяжении титрования и в эквивалентной точке виден из табл. 2 и кривой титрования (фиг. 2), построенной на данных этой таблицы.

Обычно титрование проходит в течение 20—30 мин. Потенциал системы быстро устанавливается. Внешним признаком реакции является изменение окраски титруемого раствора, первоначальный желтый тон которого по мере титрования ослабевает и практически под конец обесцвечивается, так как накапливающиеся ионы платинита хотя и имеют розовую окраску, но при данном разведении маскируются тоном стекла сосуда. Поэтому раствор в точке эквивалентности кажется бесцветным.

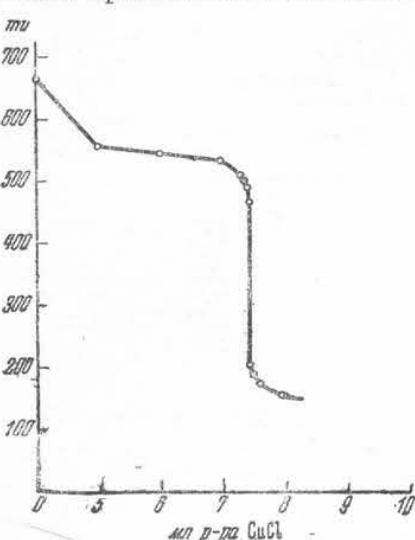
В отдельных случаях основные значения кривой титрования несколько отклоняются в ту или другую сторону,

и величина ΔmV в эквивалентной точке в среднем равна 75. В табл. 3 приводятся некоторые данные, характеризующие это.

Таблица 2

Титрование 25 мл раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, содержащих 0.02184 г Pt. Объем 100 мл. Температура комнатная. Предварительно пропускался ток CO_2 в течение 10 мин. и самое титрование велось при интенсивном токе углекислоты (восстановитель: 1.99 г $\text{CuCl} \rightarrow 30 \text{ мл HCl} \rightarrow 600 \text{ мл воды}$)

CuCl , мл	mV	ΔmV	CuCl , мл	mV	ΔmV
0.00	660	0.20	7.40	491	9.00
5.00	558	0.12	7.42	473	137.00*
6.00	546	0.16	7.44	200	8.00
7.00	530	0.73	7.46	184	3.50
7.30	508	1.30	7.48	177	1.80
7.36	500	2.20	7.52	170	1.20
			7.60	160	



Фиг. 2. Титрование $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ раствором CuCl.

и величина ΔmV в эквивалентной точке в среднем равна 75. В табл. 3

приводятся некоторые данные, характеризующие это.

Обращает на себя внимание сравнительная устойчивость значений начального потенциала в насыщенном CO_2 растворе. Начальный момент интервала перехода несколько колеблется, но зато конец перехода также устойчив, а именно, в пределах 205 мV. «Скачок» во всех случаях очень

* Точка перехода («скачок») соответствует: 1—7.43 мл CuCl, 2—7.41 мл CuCl.

Таблица 3

Характеристики кривых титрования $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$

Начальный потенциал, мВ	Область перехода в эквивалентной точке, мВ	ΔmV («скачок»)	Расход восстановителя CuCl , мл	Дозировка CuCl в области скачка, мл
640	31—215	58	7.59	0.04
662	412—215	99	7.55	0.02
680	388—260	62	7.57	0.02
674	396—257	70	7.61	0.02
667	470—220	125	7.55	0.02
656	338—200	70	7.55	0.02
643	337—213	62	7.61	0.02
660	473—200	137	7.43	0.02
645	430—185	123	7.41	0.02

резкий и графически представляется вертикальной линией падения большой длины. В этом отношении только с восстановителем CuCl можно наблюдать такой огромный «скачок», что очень важно при аналитической практике.

В тех случаях, когда не было уверенности, что вся взятая для определения платина является четырехвалентной, перед самым титрованием добавлялось несколько капель свежеприготовленной хлорной воды в качестве окислителя. Начальный потенциал тогда был в пределах 1000 мВ, а само титрование велось при двух «скачках». Причем на всем интервале до первого «скачка» происходило оттитровывание избытка введенного окислителя — хлорной воды, и только после этого происходило титрование платины.

Таблица 4

Титрование 10 мл раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, содержащих 0.00691 г Pt. Все остальные условия те же, что и в табл. 3, только перед титрованием добавлено 5 капель хлорной воды.

CuCl , мл	mV	ΔmV	CuCl , мл	mV	ΔmV
0.00	970	1.50	2.40	539	1.70
0.20	940	37.50	2.46	529	3.70
0.24	790	80.00*	2.50	514	7.50
0.26	630	9.00	2.54	484	6.00
0.28	612	3.20	2.58	460	135.00*
0.32	599	0.16	2.60	190	1.70
1.00	588	0.22	2.66	170	0.10
2.00	566	0.45	3.00	177	
2.20	557	0.30			
2.30	554	1.50			

На титрование платины израсходовано:

$$2.59 - 0.25 = 2.34 \text{ мл раствора CuCl}.$$

Расход восстановителя на титрование платины соответствует его объему, заключенному в интервале между обоями «скакками».

* Точка перехода («скакок») соответствует 0,24 мл CuCl и 2—2,58 мл CuCl .

Количественное определение платины методом потенциометрического титрования раствором однохлористой меди достигает большой точности. В табл. 5 дается некоторая часть цифрового материала, которая в этом отношении характеризует предлагаемый метод.

Таблица 5

Титрование 25 мл раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, содержащих 0.02242 г Pt

Пошло на титрование раствора CuCl , мл	Найдено Pt, г	Ошибка \pm , %
7.58	0.02239	-0.14
7.59	0.02242	0.00
7.61	0.02247	+0.26
7.60	0.02244	+0.13
7.59	0.02242	0.00
7.61	0.02247	+0.26
7.59	0.02242	0.00
7.59	0.02242	0.00

Приведенные результаты определения хорошо сходятся с действительным содержанием металла, отличаясь от последнего на величину, вполне допустимую при аналитической практике.

Из всего приведенного выше следует, что раствор однохлористой меди является надежным средством для количественного определения платины и некоторых других металлов. Однако хорошие результаты получаются в сравнительно узком интервале дозировки. Поэтому лучше при определении платины придерживаться нашей прописи. Указанное является следствием того, что система эта в сильной степени зависит от кислотности среды. Поэтому некоторое увеличение последней приводит к плохим результатам, и прежде всего потому, что сильно снижается величина «скачки», который, например, при добавлении 5 мл HCl в соотношении 1 : 4 к титруемому раствору совершенно незамечен. В силу этого не рекомендуется брать большое количество испытуемого раствора, так как на титрование последнего будет расходоваться большое количество восстановителя, а с введением последнего одновременно будет введена и кислота, тогда раствор к точке эквивалентности подойдет в сильно кислой среде, следовательно, при плохом характеристическом переходе.

Были поставлены специальные опыты, данные которых сведены в табл. 6. Поэтому мы остановились на принятой нами дозировке восстановителя в пределах 6—8 мл, что очень легко рассчитать при неизвестном содержании металла в определяемом растворе на основании первого пробного титрования.

После установления тита-ра восстановителя (CuCl) титровался испытуемый раствор, который содержал платину или смесь платины с родием. Всесторонние исследования показали, что присутствие родия совершенно не скаживается на результате определения платины. При титровании синтетической смеси, содержащей 93% $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и 7% $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$, картина точно напоминала прежнюю, только окраска титруемого раствора не имела такого перехода по мере прибавления восстановителя, поскольку в растворе все время сохранялся неизменный окрашенный в розовый цвет

Таблица 6

Зависимость величины «скакча» от количества испытуемого раствора

Взято раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, мл	Пошло на титрование раствора CuCl , мл	ΔmV («скакочок»)
7.5	2.34	135.0
15.0	4.69	105.0
25.0	7.60	75.0
50.0	15.20	12.5
55.0	16.62	5.0

родиат-ион. В табл. 7 и 8 приведены некоторые данные относительно определения платины в присутствии родия.

Таблица 7

Результаты титрования синтетической смеси
93% $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и 7% $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$

Взято Pt, г	Найдено Pt, г	Найден % от суммы металлов	Ошибка \pm , %
0.01877	0.01878	93.07	-0.07
0.01877	0.01871	92.85	-0.15
0.01978	0.01978	93.00	0.00
0.01978	0.01971	92.69	-0.31
0.02454	0.02457	93.14	+0.14
0.02454	0.02454	93.00	0.00
0.02454	0.02454	93.00	0.00

Таблица 8

Результаты титрования термопарной проволоки
(90% Pt и 10% Rh)

Взято Pt, г	Найдено Pt, г	Найден % от суммы металлов	Ошибка \pm , %
0.01251	0.01257	90.43	+0.43
0.01251	0.01259	90.54	+0.54
0.02502	0.02521	90.68	+0.68
0.02502	0.02516	90.50	+0.50

Из данных, приведенных в табл. 7, видно, что количество платины, найденной в синтетической смеси, очень хорошо сходится с действительным содержанием последней. Что касается данных, приведенных в табл. 8 о титровании термопарной проволоки, то их можно рассматривать только в отношении сходимости результатов при параллельных определениях, так как раствор был приготовлен еще в 1938 г. и, возможно, несколько испарился. Иначе нужно было бы предположить, что соотношение металлов не вполне соответствует марке.

Обычно для определения платины в исследуемом растворе производилось 5 или 6 титрований и среднее значение принималось для расчета. Результаты титрования вычислялись по формуле:

$$\% \text{ Pt} = \frac{a \cdot (T_{\text{Pt}} - C_{\text{CuCl}}) \cdot W}{b \cdot V} \cdot 100,$$

где a — количество мл CuCl , пошедшее на титрование испытуемого раствора;

b — сумма металлов в навеске в г;

T_{Pt} — CuCl — $\frac{\text{количество Pt в } 25 \text{ мл стандартного раствора}}{\text{количество мл CuCl, пошедшее на титрование } 25 \text{ мл станд. раствора}}$

W — объем, в котором растворена навеска испытуемого металла (сплава);
 V — объем, который взят для титрования этого металла.

Численный расчет для одного из рассмотренных выше примеров представится так:

1. Если на титрование 25 мл стандартного раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$, содержащих 0.0224 г Pt, пошло 7.59 мл раствора CuCl, то $T_{\text{Pt}} - \text{CuCl} = \frac{0.0224}{7.59}$.

2. На титрование 25 мл испытуемого раствора этого же восстановителя (CuCl) израсходовано $a = 6.36$ мл.

3. Объем, в котором растворена навеска испытуемого металла, $W = 500$ мл.

4. Сумма металлов (Pt + Rh), находящихся в навеске:

$$b = 0.3702 \text{ (Pt)} + 0.0332 \text{ (Rh)} = 0.4034 \text{ г.}$$

Подставляя цифровые значения, имеем:

$$\% \text{ Pt} = \frac{6.36 \cdot 0.0224 \cdot 500 \cdot 100}{7.59 \cdot 0.4034 \cdot 25} = 93.11.$$

Из всего сказанного следует, что потенциометрическим титрованием при использовании раствора однохлористой меди в качестве восстановителя можно с большой степенью точности и быстротой количественно определять платину из растворов ее солей. Особенно пригодным оказывается этот метод для анализа сплава платины с родием, употребляющимся в качестве контакта при окислении аммиака в азотной промышленности. В этом случае стружка средней пробы сплава растворяется в царской водке и пропаривается по несколько раз последовательно с соляной кислотой и кипящей водой. Образовавшийся раствор переносится в мерную колбу с притертой пробкой. В остальном методика работы сохраняется прежней.

После столь успешного разрешения вопроса с определением платины нами была предпринята попытка применения этого метода для количественного определения иридия. Принципиально можно было предположить, что титрование солей четырехвалентного иридия не должно было бы отличаться от титрования платины. Выполненные исследования это предположение полностью подтвердили.

Принятая в этом случае методика работы полностью соответствует рассмотренной выше. Сравнение велось относительно стандартного раствора соли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$. В табл. 9 приведен результат титрования.

Таблица 9

Титрование 25 мл раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, содержащих 0.01445 г Ir. Объем 100 мл. Температура комнатная. Перед титрованием пропускался ток CO_2 в течение 10 ми. Титрование велось в атмосфере углекислоты.

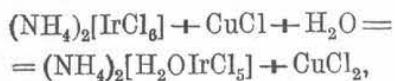
CuCl , мл	мV	ΔmV	CuCl , мл	мV	ΔmV
0.00	748	0.82	2.70	588	1.50
1.00	666	0.37	2.74	582	1.75
2.00	629	0.66	2.78	575	2.75
2.15	619	0.35	2.82	564	3.75
2.35	611	0.60	2.86	549	202.00*
2.55	599	0.57	2.88	145	4.00
2.62	595	0.75	2.92	129	1.10
2.66	592	1.00	3.00	120	

Графически это показано на фиг. 3.

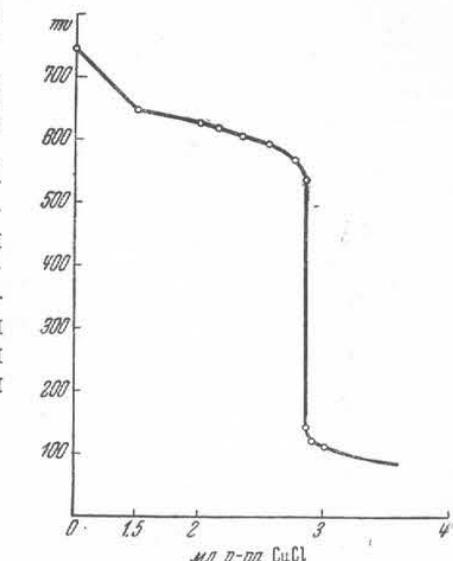
В табл. 10 приведены данные ряда титрований раствора соли иридия и синтетической смеси, состоящей из 0.666 г $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ (80%), 0.2696 г

$(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$ (20%), растворенной в 500 мл воды. Для титрования брались 25 мл раствора. Восстановлением служил раствор: 2.003 г CuCl в 30 мл $\text{HCl} + 600 \text{ ml H}_2\text{O}$.

Из данных табл. 9 и 10 видно, что начальный потенциал раствора, содержащего иридий, выше, чем раствора, содержащего платину. Частично этим же, т. е. более высоким потенциалом иридиya по сравнению с платиной, объясняется гигантский размер «скакачка». Некоторую роль в этом отношении играет сравнительно небольшая кислотность среды в момент перехода эквивалентной точки при титровании, так как для восстановления иридиya требуется восстановителя вдвое меньше. Уравнение реакции восстановления:



или в ионной форме:



Фиг. 3. Титрование $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ раствором CuCl

Таблица 10

Характеристики кривых титрования $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$

Начальный потенциал, мВ	Область перехода в эквивалентной точке, мВ	ΔmV («скакачка»)	Расход восстановителя (CuCl), мл	Дозировка CuCl в области «скакачка», мл
-------------------------	--	--------------------------	---	--

Титрование $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$

748	549—145	202	2.85	0.02
712	525—127	200	2.84	0.02
742	522—135	195	2.85	0.02
747	520—132	194	2.83	0.02

Титрование синтетической смеси (20% $(\text{NH}_4)_3[\text{RhCl}_6]$) и 80% $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$

743	523—160	91	2.85	0.04
740	519—170	175	2.85	0.02
718	500—156	172	2.84	0.02

Отмеченные обстоятельства еще более выгодно выделяют систему, содержащую иридий. Точность определения и здесь достигает высокого предела. Это показывают данные табл. 11.

Таблица 11

На титрование 25 мл раствора $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ или синтетической смеси $(20\% (\text{NH}_4)_2[\text{RhCl}_6])$, содержащих 0.01443 г Ir

Потрошено на титрование CuCl_2 , мл	Найдено Ir, г	Ошибка \pm , %
Титрование $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$		
2.85		+0.35
2.85	0.01448	+0.35
2.84	0.01443	0.00
2.83	0.01437	-0.35
2.83	0.01437	-0.35
Титрование синтетической смеси		
2.85		+0.35
2.85	0.01448	+0.35
2.84	0.01443	0.00

Допустимая ошибка при взятых объемных соотношениях достигает 0.5%. Результат может быть улучшен, если для титрования брать металла в 2—3 раза больше.

Таким образом, и в случае иридия присутствие родия не оказывает никакого влияния. Метод этот может найти практическое применение для анализа родиевых и иридиевых солей, но, главным образом, он может быть применен для комбинаций этих обоих металлов при их взаимном присутствии, кстати определение иридия, так же как и платины, в присутствии родия представляет в аналитическом отношении наиболее трудную задачу.

ВЫВОДЫ

- Установлено, что раствор однохлористой меди может быть использован с большим успехом как восстановитель при потенциометрическом титровании.
- Разработана методика количественного определения платины при ее восстановлении из четырехвалентного в двувалентное состояние. Переход в эквивалентной точке при потенциометрическом титровании происходит при отчетливом «скачке», а само титрование не превышает 25 мин.
- То же самое, указанное в п. 2, относится к иридию, последний определяется при его переходе из четырехвалентного в трехвалентное состояние.
- Присутствие родия не оказывает влияния на точность определения платины и иридия, поэтому они могут быть количественно определяемы из их сплавов с родием.

ЛИТЕРАТУРА

- Gröger Max. Z. ang. 152 (1897).
- Müller E. und Stein W. Z. Elektrochem. 36, 376 (1930); Müller Erich. Z. anal. Chem. 88—89, 339 (1932).