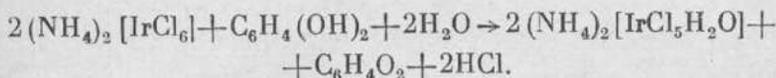


Д. И. РЯБЧИКОВ

ПРИМЕНЕНИЕ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИРИДИЯ И ОСМИЯ

Как было установлено нами раньше [1], взаимодействие гидрохинона с хлороиридатом аммония протекает количественно по такому уравнению:



При этом ион иридия восстанавливается до трехвалентного состояния ($\text{Ir}^{++} \rightarrow \text{Ir}^{+}$), а молекула гидрохинона окисляется до хинона.

Очень важным обстоятельством является устойчивость титра раствора гидрохинона; последний сохраняется почти без изменения в течение 5—10 дней. Для количественных определений иридия обычно брался продажный препарат, который после двукратной перекристаллизации высушивался при температуре 75—90° до постоянного веса и хранился в эксикаторе над крепкой серной кислотой. Титрованный раствор гидрохинона готовился растворением точной навески препарата (1.5—2 г) в мерной колбе объемом 500 мл с добавлением нескольких капель соляной кислоты. Титр гидрохинона, выраженный в металлическом иридии, рассчитывался по формуле, составленной на основе уравнения реакции.

$$T_{\text{Ir}} \text{ гидрохинона} = 3.509 \frac{a}{v}, \text{ где } a \text{ — навеска гидрохинона и } v$$

объем, в котором эта навеска растворена.

Более точным, однако, титр гидрохинона получается, когда устанавливается непосредственно по соли иридия. В этом случае брался хлороиридат аммония, очищенный в результате нескольких перекристаллизаций. Содержание в нем металла определялось весовым путем.

Как пример, характеризующий восстановительное титрование, в табл. 1 приводятся данные титрования гидрохиноном соли хлороиридата аммония при установке титра раствора.

Из таблицы можно видеть, что точка эквивалентности наступает при отчетливом переходе потенциала — «скачке».

По теоретическому расчету раствора гидрохинона требовалось точно 2 мл. Фактический расход составил 1.99 мл, 1.99 мл и 2.00 мл. Расхождение весьма незначительное и может быть объяснено условиями дозирования восстановителя.

Этот метод восстановительного титрования иридия гидрохиноном предполагалось применить в заводском контроле при анализе полупродуктов и шиховой платины.

При систематическом ходе анализа в так называемой серебряной сумме иридий оказывается в присутствии родия и, возможно, небольшого

Таблица 1

мл гидрохинона	mV	ΔmV	мл гидрохинона	mV	ΔmV
0.00	745		1.90	550	
0.20	690	2.75	1.94	530	5.00
0.50	660	1.00	1.98	485	11.00
1.00	630	0.60	2.00	425	30.00*
1.50	605	0.55	2.04	410	3.70
1.70	590	0.65	2.10	400	1.60
1.80	575	1.50	2.20	390	1.00
		2.50			

количества платины. Для выяснения поведения этих металлов при титровании иридия гидрохиноном были поставлены специальные опыты.

Опыты проводились с растворами хлорокислот иридия, родия и платины, причем для каждого титрования брался одинаковый объем раствора $H_3[IrCl_6]$, на который требовалось 2.305 мл раствора гидрохинона данной концентрации. С целью установления влияния на результат титрования растворенного в воде кислорода были поставлены также опыты с пропуском через титруемый раствор тока углекислоты из аппарата Киппа.

Полученные результаты приводятся в табл. 2.

Таблица 2

Содержание титруемой смеси, г	Израсходовано гидрохинона, мл	
	1-й опыт	2-й опыт
0.02551 Ir	2.30	2.30
0.02551 Ir + 0.05045 Rh	2.31	2.31
0.02551 Ir + 0.00752 Pt	2.32	2.31
0.02551 Ir + 0.05045 Rh + + 0.00752 Pt	2.31	2.31
Та же сумма + ток CO_2	2.31	2.31

Из приведенных данных следует, что присутствие родия и платины не влияет на результат определения иридия при его титровании гидрохиноном. Пропускание через испытуемый раствор углекислоты также оказалось излишним.

Совместно с М. А. Ченцовой в заводских условиях нами было определено содержание иридия в образцах хлороиридата аммония (1 — 50 от 11/II 1939 г.). Отдельная навеска испытуемой соли растворялась в 100 мл. Титрование велось при комнатной температуре раствором гидрохинона с $T = 0.01108$ г Ir.

Полученные результаты сопоставляются с данными заводской лаборатории в табл. 3.

Как видно, наблюдается некоторое расхождение полученных результатов с данными заводской лаборатории. Следует заметить, что после растворения навески хлороиридата оставался небольшой осадок, не растворяющийся даже при нагревании.

Таблица 3

Навеска, г	Найдено Ir, г	Ir в соли, %	Данные заводской лабора- тории от 11/II 1939 г.	
			Найдено Ir, г	Ir в соли, %
0.1085	0.04504	41.51	0.04671	42.70
0.1096	0.04593	41.91	0.04680	42.70
0.1076	0.04504	41.86	0.04595	42.70

Предполагалось применить этот метод определения иридия при анализе полупродуктов (серебряная сумма) и шлиховой платины. Как известно, существующий метод анализа чрезвычайно продолжителен (15 дней) и не гарантирует достаточную точность определения. Обычно получаются несколько заниженные числа для иридия и, наоборот, завышенные для родия, поскольку последний определяется из разности веса суммы этих металлов.

С этой целью была сделана попытка применить титрование гидрохиноном растворов, содержащих аффинированный иридий. Как выяснилось, процесс этот представляет существенные затруднения.

В приготовлении растворов, содержащих иридий, была принята следующая методика.

Точная навеска около 1 г металла, тщательно перемешанная с пятикратным количеством перекиси бария в корундированном тигле, спекалась в течение 2 час. при 850—900°. По охлаждении содержимое тигля переносилось в стакан и растворялось в воде, подкисленной соляной кислотой. Раствор получался синего цвета за счет растворения окислов иридия, образовавшихся в процессе спекания металла с перекисью бария.

При нагревании на песчаной бане синяя окраска переходит в коричнево-красную — это связано с образованием комплексного иона иридия.

Расчитанным количеством серной кислоты осаждался барий и образующийся серноокислый барий удалялся фильтрованием. Раствор упаривался и в мерной колбе доводился до объема 200 мл.

В результате титрования такого раствора гидрохиноном определялось только около половины взятого иридия. Как выяснилось, в процессе подготовки раствора (сначала щелочная среда, затем добавление серной кислоты и продолжительное нагревание) происходит частичное восстановление иридия до трехвалентного состояния.

Оказалось необходимым переведение всей восстановленной массы иридия в четырехвалентное состояние. Это достигалось добавлением небольшого количества хлорной воды. Дозировка хлорной воды, необходимой для полного окисления иридия, устанавливалась следующим образом. К титруемому раствору, содержащему 10 мл приготовленного раствора иридия, по каплям добавлялась хлорная вода до достижения потенциала 1000 mV.

К отдельным пробам испытуемого раствора (10 мл) добавлялось полуторное, против израсходованного, количество хлорной воды. При этой обработке создавался некоторый избыток окислителя в растворе, и задача состояла в том, чтобы этот избыток удалить. Достигалось это двумя путями. Опытом было установлено, что нагревание на песчаной бане в течение 15—20 мин. является достаточным для разрушения избытка образовавшейся хлорноватистой кислоты (длительное нагревание приводит снова к частичному восстановлению иридия). Хорошие результаты получались и при просасывании воздуха через приготовленный раствор с избытком окислителя.

В этом случае брались две большие пробирки (на 40 мл), в пробки которых вставлялись стеклянные трубки, загнутые с одного конца. Одна трубка в каждой пробирке доходила до конца, а другая, короткая, заканчивалась на уровне пробки. Эти короткие концы посредством тройника присоединялись к водоструйному насосу. В одну из пробирок наливался испытуемый раствор (10 мл) и рассчитанное количество хлорной воды. Во вторую, контрольную, пробирку вместо испытуемого раствора бралось равное по объему количество воды и такое же количество окислителя.

Включением водоструйного насоса через растворы просасывался воздух в течение 20—30 мин. После этого в контрольную пробирку добавлялось несколько капель лакмуса. Сохранение розовой окраски свидетельствовало о полном удалении избытка окислителя. В противном случае просасывание воздуха продолжалось.

Обработанные по одному из указанных выше способов растворы титровались гидрохиноном. Результат проведенных определений приводится в табл. 4 и 5.

Таблица 4

Титрование 10 мл раствора (0.0500 г Iг). Общий объем раствора 50 мл. Титр гидрохинона равен 0.01108 г Iг. Титрование проводилось при комнатной температуре

мл гидрохинона	mV	ΔmV	мл гидрохинона	mV	ΔmV
0.00	900		4.44	570	
1.00	750	1.50	4.48	554	4.00
2.00	697	0.53	4.50	530	7.00
3.00	670	0.27	4.52	500	15.00
4.00	626	0.44	4.54	460	20.00*
4.30	600	0.87	4.56	450	5.00
4.40	584	1.60	4.60	441	2.50
		3.50			

Сравнительный результат определений иридия в растворах, обработанных различным образом, приводится в табл. 5.

Таблица 5

Метод удаления избытка окислителя	Взято для определения Iг, г	Найдено титрованием Iг, г
Продувание воздуха в течение 30 мин.	0.0500	0.0501
	0.0500	0.0500
	0.0500	0.0503
	0.0500	0.0501
Прогревание на песчаной бане в течение 20 мин.	0.0579	0.0572
	0.0579	0.0576
	0.0579	0.0574
	0.0579	0.0572

Как видно, наблюдается хорошее совпадение результатов определения.

Возможно и другое решение вопроса. Полученный после спекания иридия с перекисью бария раствор, из которого удален осаджением весь барий, восстанавливается гидрохиноном. При такой обработке весь иридий получается, наоборот, восстановленным до трехвалентного состояния.

В предварительных опытах, чтобы не вводить большого избытка восстановителя, раствор гидрохинона добавлялся непосредственно перед определением иридия, до потенциала 400 mV. Затем производилось титрование окислителем при двух «качках». Эта система изучается более подробно.

Потенциометрическое титрование в отдельных случаях может быть применено и для количественного определения осмия, в частности в осмиевой кислоте.

Количество осмий определяется весовым и объемным способами. Однако применяющиеся в этом отношении методы довольно кропотливы и дают большую ошибку. При весовом методе осмий чаще всего определяется из щелочного отгона восстановлением некоторыми органическими препаратами: спиртом, муравьиной кислотой, формалином и др., либо осаждением его сернистым натрием или сероводородом по Фреми с последующим восстановлением осадка при прокаливании в токе водорода.

Объемным путем определять осмий предложил еще в 1898 г. Клобби [2], применив для этой цели иодистый калий в качестве восстановителя. Образующийся в результате реакции свободный иод оттитровывается гипосульфитом. Количество определенного иода и служит мерой найденного осмия. Однако обнаружение точки перехода сильно затрудняется вследствие темнотурой окраски раствора от мелкой взвеси порошка, в виде которого выделяется двуокись осмия.

Чугаев [3] для достижения большей точности результатов определения добавлял в титруемый раствор хлороформ, который растворял в себе весь выделившийся свободный иод. Титрование велось до обесцвечивания хлороформа.

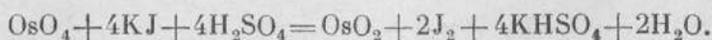
Сравнительная оценка методов определения осмия дана Палем и Амбергером [4].

Несколько раньше, при установке титра гипосульфита по иоду в иодистом калии нам удалось с успехом применить потенциометрическое титрование. Точка эквивалентности отмечается отчетливым скачком потенциала. В связи с этим и возникла мысль о возможности применения потенциометрического титрования при определении осмия по Клобби. Это дало бы возможность освободиться от существенных недостатков метода.

Исследование было выполнено с осмиевой кислотой, полученной с аффинажного завода. Содержимое ампулы соответствовало 1.0088 г OsO_4 (0.7555 г Os). Навеска была растворена в небольшом количестве едкой щелочи. Получившийся осмиат натрия $\text{Na}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ был разбавлен водой в мерной колбе до 250 мл.

Для титрования бралось пипеткой по 10 мл такого раствора и в реакционном сосудике добавлялось 50—75 мл дистиллированной воды. Вслед за этим прибавлялось 3 мл 25%-ной серной кислоты, что приводило (вследствие нейтрализации) к обесцвечиванию исходного желтого раствора осмиата натрия. Образовавшаяся в растворе осмиевая кислота придает раствору специфический резкий запах, и, чтобы исключить потерю продукта вследствие его летучести, к раствору немедленно добавлялось около 2 г иодистого калия.

Реакция восстановления осмиевой кислоты калием протекает по уравнению:



Раствор сначала становится зеленым, а затем окраска изменяется в темно-бурую. Через 15 мин. после прибавления КJ раствор титровался 0.1 N раствором гипосульфита при комнатной температуре. Результат титрования приводится в табл. 6.

Таблица 6

Na ₂ S ₂ O ₃ мл	mV	ΔmV	Na ₂ S ₂ O ₃ мл	mV	ΔmV
0.00	310		6.00	265	
1.00	304	0.06	6.20	248	0.85
2.00	303	0.01	6.30	239	0.90
3.00	299	0.04	6.34	231	2.00
4.00	294	0.05	6.38	200	7.70
5.00	287	0.07	6.40	158	22.00*
5.50	282	0.10	6.42	144	7.00
5.80	277	0.17	6.46	135	2.20
5.90	274	0.30	6.50	130	1.20
		0.90			

Было взято для титрования в 250 мл 0.7555 г Os.

Найдено Os 0.7548 г, 0.7560 г и 0.7572 г, или в среднем 0.7560 г. Ошибка равна + 0.06% Os.

Эквивалентная точка обнаруживается отчетливым «скачком» (*), несмотря на наличие в растворе осадка OsO₂.

Титрование проходит исключительно четко. Потенциал раствора устанавливается почти сразу, если применяется хорошее перемешивание.

Особое внимание было обращено на приготовление титрованного раствора гипосульфита.

Употреблявшаяся для этой цели соль Na₂S₂O₃·5H₂O дважды перекристаллизовывалась. Дистиллированная вода длительное время кипятилась для удаления углекислоты и охлаждалась под колонкой с натронной известью. Готовый 0.1 N раствор (24.82 г Na₂S₂O₃·5H₂O в 1 л) хранился вне доступа углекислоты воздуха, что делало такой раствор очень устойчивым.

Титр гипосульфита, выраженный в граммах осмия, устанавливался по описанным ниже способам (для большей точности производилось сравнение при двух разных определениях).

1. При наличии титрованного раствора осмиата натрия, полученного из осмиевой кислоты с теоретическим содержанием осмия, титр гипосульфита вычислялся по формуле:

$$T = \frac{\text{г Os в объеме, взятом для титрования}}{\text{мл 0.1N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \text{г Os.}$$

2. Отдельные навески весом около 0.08—0.10 г возогнанного иода, отвешенного в насыщенный раствор иодистого калия, титровались потенциометрическим способом 0.1 N раствором гипосульфита. Титр вычислялся по формуле:

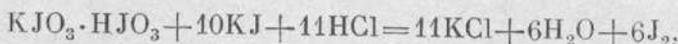
$$T = \frac{\text{Os}}{4J} \cdot \frac{p}{a} = \frac{190 \cdot 9}{507 \cdot 72} \cdot \frac{p}{a} = 0.3760 \frac{p}{a},$$

где p — г J, взятого для титрования, a — число мл 0.1 N Na₂S₂O₃.

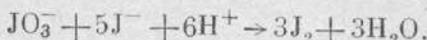
3. Навеска $\text{KН}(\text{JO}_3)_2$ (около 0.5 г) растворялась в 20—25 мл воды и добавлялось 1—2 г иодистого калия; если по растворении оказывалась желтоватая окраска, то добавлением нескольких капель гипосульфита последняя обесцвечивалась.

К бесцветному раствору добавлялось точно 20 или 25 мл 0.1 N соляной кислоты с установленной поправкой на нормальность. После этого раствор титровался гипосульфитом по правилам иодометрии.

Реакция проходит по такому уравнению:



или



Поправка (K) 0.1 N раствора гипосульфита вычислялась из соотношения:

$$K = \frac{K_{\text{HCl}} \times 25 \text{ мл } 0.1 \text{ N HCl}}{\text{мл } 0.1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}.$$

Титр гипосульфита вычислялся по формуле:

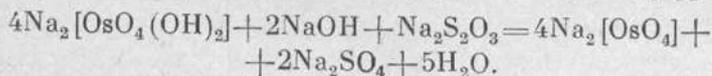
$$T = 0.004773 \times \text{мл } 0.1 \text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3.$$

Желтый раствор осмиата натрия от добавления гипосульфита постепенно меняет тон окраски и под конец становится розоватым.

Этим обстоятельством пользуются для объемного определения осмия в осмиевой кислоте. Однако вследствие плохо заметного перехода окраски при визуальном отсчете неизбежна существенная ошибка.

Химизм взаимодействия осмиата натрия с гипосульфитом оставался неразобраным в литературе.

Наблюдающиеся количественные соотношения приводят к заключению, что реакция между этими продуктами протекает по такому уравнению:



В щелочной среде осмий восстанавливается гипосульфитом $\text{Os}^{8+} \rightarrow \text{Os}^{6+}$, тогда как в кислой среде при помощи иодистого калия восстановление проходит дальше $\text{Os}^{8+} \rightarrow \text{Os}^{4+}$.

В табл. 7 приводятся результаты титрования осмиата натрия 0.01 N раствором гипосульфита.

Так как титруемый раствор щелочного характера, то даже начальный потенциал очень низкий. Переход же в эквивалентной точке происходит почти в конце плюсовой шкалы, и поэтому размер «скачка» (*) не отличается своей абсолютной величиной, но он характерен и весьма постоянен.

В результате определения этим способом были получены такие данные.

Взято для титрования в 250 мл 0.75555 г Os.

Найдено Os: 0.7541 г; 0.7559 г и 0.7561 г, в среднем 0.7554 г. Ошибка равна -0.01%.

При работе по этому методу приходится соблюдать минимальную дозировку реагента. Так, на титрование 10 мл раствора осмиата натрия было израсходовано 0.01 N гипосульфита 3.99 мл. и 4.00 мл. Разница составляет всего 0.01 мл. Однако при пересчете результата на все количество найденного осмия разница соответствует 0.0018 г осмия, или 0.24%.

Титр раствора гипосульфита, выраженный в граммах металлического осмия, в этом случае должен быть увеличен в 16 раз:

$$T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{II}} = T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}^{\text{I}} \times 16.$$

Поэтому приходится пользоваться более разбавленным (0.01 N) раствором гипосульфита.

Таблица 7

Для титрования взято 10 мл того же раствора осмиата натрия. Титрование проводилось в обычных условиях 0.01 N раствором гипосульфита

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ мл	mV	ΔmV	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ мл	mV	ΔmV
0.00	163		3.98	31	5.50 *
1.00	119	0.44	4.00	20	2.00
2.00	108	0.41	4.02	16	0.50
3.00	93	0.15	4.06	14	0.25
3.50	80	0.26	4.10	13	0.20
3.80	62	0.60	4.20	11	0.10
3.90	50	1.20	4.50	7	
3.94	40	2.50			
		2.20			

Для массовых заводских анализов представляет существенный интерес определение осмия в щелочном отгоне при анализе нерастворимых остатков после растворения шлиховой платины в царской водке. Применяющийся в этом случае метод продолжителен по выполнению и дает мало сходящиеся результаты между параллельными пробами. Расхождения достигают 2, 3, 5, а иногда 10%.

В предварительных опытах в заводских условиях было выполнено титрование щелочного отгона гипосульфитом. Были получены довольно отчетливые «скачки» в области очень низкого потенциала от 40 до 20 mV на 0.02 мл добавленного гипосульфита. Есть основание предположить возможность практического разрешения этой задачи. Работу в этом отношении намечается продолжить.

ВЫВОДЫ

1. Реакция восстановления хлороиридата гидрохиноном протекает количественно и может быть применена для аналитического определения иридия.
2. При потенциометрическом титровании солей четырехвалентного иридия гидрохиноном точка эквивалентности характеризуется весьма отчетливым скачком потенциала.
3. Установлено, что присутствие в растворе солей родия и платины не влияет на результат количественного определения иридия.
4. Разработана методика количественного определения иридия в серебряной сумме полупродуктов и в шлиховой платине.
5. Применение потенциометрического титрования к объемному методу определения осмия по Клоббю сильно улучшает результат.
6. Установлен характер реакции между осмиатом натрия и гипосульфитом.

Поступило в редакцию
6 июня 1944 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Рябчиков и Г. В. Княжева, ДАН СССР, 25, № 7 (1939).
2. E. A. Klobbie. Chem. Zentralbl. 11. 69 (1898).
3. Л. А. Чугаев. Изв. Инст. платины АН СССР 7, 138 (1929).
4. K. Raal u. K. Amberger. Ber. d. deut. chem. Ges. 40, 1378 (1907).