

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИИ

Аналитические методы определения платиновых металлов, основанные главным образом на весовых методах, отличаются кропотливостью, длительностью, а в некоторых случаях и недостаточной точностью. Многие аналитические задачи в области металлов платиновой группы не решены удовлетворительно при помощи весовых методов. Настоящее исследование, посвященное потенциометрическому определению некоторых платиновых металлов, было поставлено для разработки быстрого и точного метода количественного определения отдельных металлов, который можно было бы ввести в общую схему анализа металлов платиновой группы после их группового разделения. Различные методы группового разделения этих металлов приводят, как известно, к разнообразным их сочетаниям. Например, в результате применения гидролитических методов получается сумма  $Pd + Ir + Rh$ . Каломельный метод делит металлы на две группы:  $Pt + Pd$  и  $Rh + Ir$ . При определении платиновых металлов посредством растворения серебряных корольков в азотной кислоте интересно сочетание  $Ag + Pt + Pd$ .

Потенциометрические методы определения платиновых металлов, разработанные многими исследователями, в большинстве случаев основаны на окислительно-восстановительных реакциях некоторых металлов платиновой группы, например  $Pt$  и  $Ir$  [1—3]. Нами была предпринята попытка использовать метод потенциометрии для определения палладия в различном сочетании с некоторыми металлами платиновой группы. Для этого был использован метод, основанный на реакции осаждения. В качестве осадителя был выбран иодистый калий, образующий мало растворимые соединения с  $Pd$ ,  $Pt$ ,  $Rh$  и  $Ag$ . Реакция между соединениями  $Pd^{2+}$ ,  $Rh^{3+}$ ,  $Ir^{4+}$ ,  $Pt^{4+}$  и  $Pt^{2+}$  и иодистым калием изучалась методом потенциометрического титрования в чистых растворах комплексных хлоридов перечисленных выше металлов, а также в растворах, содержащих различные сочетания этих металлов.

Для потенциометрического титрования была использована обычная компенсационная установка с потенциометром по Рапсу. ЭДС элемента измерялась с точностью до одного мВ.

### *1. Потенциометрическое титрование чистых растворов солей $Pd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Pt^{4+}$ , $Rh^{3+}$ и $Ir^{4+}$ иодистым калием*

#### *1. Определение палладия*

Возможность использования для потенциометрического титрования реакции образования малорастворимого соединения палладия по уравнению  $[PdCl_4]^{2-} + 2I^- \rightarrow PdI_2 + 4Cl^-$  показана в работе Мюллера [4]. Автор определял палладий этим методом в чистом растворе соли палладия,

а также в присутствии серебра. В работе указывается, что Ag мешает определению, так как наблюдается общий скачок потенциала для Ag + Pd. В работе не имеется указаний относительно возможности определения Pd этим методом в присутствии других платиновых металлов. В работе И. В. Тананаева [5] приводится результат изучения системы K<sub>2</sub>(PdCl<sub>4</sub>)—KJ—H<sub>2</sub>O. На основании изучения кривых экстинкции, свидетельствующих о наличии двух химических стадий взаимодействия в системе, автор делает вывод о возможности аналитического использования данных диаграммы, в частности для потенциометрического определения палладия.

Настоящее исследование было начато с попытки воспроизвести метод потенциометрического титрования палладия в чистом растворе его соли иодистым калием. Титрованный раствор KJ готовили на свежепрокипяченой воде из химически чистого препарата, высущенного при 110°, который проверяли на чистоту определением содержания в нем иода. Приготовленный раствор иодистого калия сохраняли в темной склянке. Для титрования использовали автоматическую микробюретку. Объем титруемого раствора не превышал 150 мл. Оптимальная кислотность раствора составляла 0.2% (5—6 мл H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 25%). В работе Мюллера рекомендуется проводить титрование при нагревании; в качестве индикаторного электрода предлагается золотой электрод. Титрование сернокислого раствора соли палладия проводилось нами при нагревании раствора до 60°, а также при комнатной температуре. В качестве индикаторного электрода испытывались золотая и палладиевая проволоки.

Реакция взаимодействия соли палладия с иодистым калием протекает во времени, поэтому измерения ЭДС производились через 3—4 мин. после прибавления каждой порции KJ. Интенсивное перемешивание способствует более быстрому установлению потенциала.

Пример хода титрования соли палладия и сводка результатов титрования представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Пример титрования соли Pd<sup>2+</sup> иодистым калием ( $T_{KJ} = 0.0020$  г/мл, содержание Pd в растворе—0.0195 г)

Количество KJ (в мл.)	$\Delta v$	ЭДС (в мВ)	$\Delta \varepsilon$	$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$	Количество KJ (в мл.)	$\Delta v$	ЭДС (в мВ)	$\Delta \varepsilon$	$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$	Примечание
0	—	505	—	—	3.0	0.05	392	37	740	Теоретическое количество KJ =
1.00	1.00	515	10	10	3.05	0.05	298	95	1880	= 3.0 мл
2.00	1.00	499	16	16	3.10	0.05	274	24	480	Скачок наблю-
2.20	0.20	496	3	15	3.15	0.05	261	13	260	дается при
2.40	0.2	492	4	20	3.20	0.05	246	15	300	3.05 мл
2.60	0.2	486	6	30						
2.80	0.2	466	20	100						
2.85	0.05	460	6	120						
2.90	0.05	449	11	220						
2.95	0.05	429	20	400						

Представленные в таблице данные свидетельствуют о том, что в пределах исследованных нами концентраций палладий может быть определен с достаточной для анализа точностью при комнатной температуре не только при использовании золотого электрода в качестве индикаторного, но также и с палладиевым электродом.

Таблица 2

Сводка результатов титрования соли  $Pd^{2+}$  иодистым калием при комнатной температуре

№ опыта	Взято Pd (в г)	Теоретически на титрование Pd должно пойти KJ (в мл)	Пошло KJ на титрование Pd (в мл)	Определено Pd (в г)	Индикаторный электрод	$T_{KJ}$ (в г/мл)
1	0.0195	5.0	4.98	0.0194	Pd	0.0121
2	0.0195	5.0	4.95	0.0193	Pd	0.0121
3	0.0195	3.0	3.05	0.0197	Pd	0.0202
4	0.0195	3.0	3.04	0.0197	Pd	0.0202
5	0.0195	3.0	2.95	0.0191	Au	0.0202
6	0.0195	3.0	3.05	0.0197	Au	0.0202

В эквивалентной точке наблюдается резкий скачок потенциала, а в некоторых случаях изменение знака приращения ЭДС при переходе через ЭДС-0.

## 2. Титрование солей четырех- и двухвалентной платины иодистым калием

В работе И. В. Тананаева [6], посвященной изучению реакции взаимодействия комплексного хлорида  $(NH_4)_2[PtCl_6]$  с KJ методом фотоэлектрической фотометрии, указывается на наличие трех стадий реакции: первая стадия, при малых количествах KJ, отвечает, повидимому, образованию иона  $[PtJ_2Cl_4]^{2-}$ , что, однако, нельзя утверждать с уверенностью вследствие коллоидного характера раствора; вторая стадия характеризуется образованием  $PtJ_4$ , выпадающего из раствора при концентрациях KJ ниже известного предела практически полностью; третья стадия реакции обусловлена образованием ионов  $[PtJ_6]^{2-}$ , существующих лишь в присутствии избытка KJ. Указаний относительно возможности использования этой реакции для потенциометрического определения  $Pt^{4+}$  в литературе не имеется.

Потенциометрическое титрование солей платины иодистым калием было предпринято главным образом для изучения (на чистых растворах солей  $Pt^{4+}$ ) поведения соединений  $Pt^{4+}$  в условиях титрования иодистым калием солей палладия.

Титрование растворов платинохлористоводородной кислоты, подкисленной серной кислотой, проводилось при комнатной температуре, а также при нагревании раствора до  $80^\circ$ . Индикаторным электродом служили платиновая или золотая проволока.

Результаты титрования и пример отдельного титрования соединения  $Pt^{4+}$  представлены в табл. 3 и 4. При титровании соли  $Pt^{4+}$  иодистым калием наблюдается 2 скачка: первый скачок при молярном отношении  $KJ/Pt \approx 3$ , не всегда резко выраженный, однако констатированный во всех случаях титрования; второй скачок при  $KJ/Pt \approx 4$  (несколько ранее эквивалентной точки) обнаруживается не во всех случаях.

Внешняя картина хода титрования (вначале красное окрашивание раствора, затем выпадение черного осадка и обесцвечивание раствора вблизи 1-го скачка, затем появление вновь красной окраски) свидетельствует о сложности этой реакции.

Таблица 3

Сводка результатов титрования  $[PtCl_6]^{2-}$  иодистым калием ( $T_{KJ} = 0.0202$  г/мл)

№ опыта	Взято Pt (в г)	Теоретически на титрование Pt должно пойти KJ (в мл)	Пошло KJ на титрование Pt (в мл)		Пошло KJ на титрование Pt (в эквивалентах)		Температура титрования (в °C)	Электрод	Примечание
			1-й скачок	2-й скачок	1-й скачок	2-й скачок			
1	0.0100	1.69	1.40	1.65	0.83	0.97	19		
2	0.0100	1.69	1.40	1.72	0.83	1.02	18		
3	0.0100	1.69	1.44	—	0.85	—	18		
4	0.0100	1.69	1.40	—	0.83	—	80		
5	0.0100	1.69	1.40	—	0.83	—	80		
6	0.0200	3.38	2.9	—	0.86	—	80		
7	0.0300	5.07	4.15	4.80	0.82	0.95	80		
8	0.0400	6.76	—	6.40	—	0.95	80		
9	0.0400	6.76	5.47	6.20	0.81	0.92	80		
10	0.0500	8.45	6.88	7.35	0.81	0.87	80		
11	0.0500	8.45	6.90	—	0.82	—	80	Au	Первый скачок выражен слабо

Таблица 4

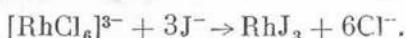
Пример титрования раствора соединений  $Pt^{4+}$  иодистым калием $(T_{KJ}=0.0202$  г/мл; взято Pt 0.03 г; индикаторный электрод Pt; титрование осуществлялось при нагревании; измерения производились через 3—5 мин. после прибавления KJ

Количество KJ (в мл)	$\Delta v$	ЭДС (в мВ)	$\Delta \varepsilon$	$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$	Количество KJ (в мл)	$\Delta v$	ЭДС (в мВ)	$\Delta \varepsilon$	$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$
0.1	0	737.0	—	—	4.42	0.42	690	5	41
1.0	0.9	735	2	2.2	4.50	0.08	687	3	37
2.0	1.0	727	8	8	4.60	0.10	676	11	110
3.00	1.0	719	8	8	4.80	0.2	660	16	80
3.50	0.5	718	1	2	4.90	0.1	590	70	700
3.90	0.4	716	2	5	4.95	0.05	567	23	460
4.0	0.4	710	6	60	5.00	0.05	542	25	500
4.05	0.05	707	3	60	5.05	0.05	533	9	180
4.10	0.05	703	4	80	5.10	0.05	523	10	200
4.18	0.08	701	2	25	5.15	0.05	516	7	140
4.22	0.04	700	1	25	5.2	0.05	512	4	80
4.25	0.03	696	4	133	5.25	0.05	507	5	100
4.30	0.05	695	1	20					

• Потенциометрическое титрование соединения  $Pt^{2+}$  (хлороплатинита калия) при комнатной температуре осуществить не удалось, так как равновесие реакции устанавливается слишком медленно. При нагревании реакция протекает быстрее, однако титрование весьма неравномерно.

### 3. Титрование комплексного хлорида родия иодистым калием

Взаимодействие комплексного хлорида родия с KJ при комнатной температуре протекает с ничтожной скоростью, т. е. практически отсутствует. При температуре кипения имеет место следующая реакция:



Равновесие этой реакции даже при температуре кипения устанавливается очень медленно (не менее 10 мин.). В эквивалентной точке в этих условиях наблюдается небольшой скачок потенциала. Возможность использования этой реакции для потенциометрического определения родия могла бы быть проверена при условии подбора соответствующего индикаторного электрода и при условиях, позволяющих проводить титрование при температуре кипения в течение длительного времени. Практическое отсутствие взаимодействия соединений  $Rh^{3+}$  с КJ при комнатной температуре позволяет определять этим методом другие металлы, если в растворе присутствует родий.

#### 4. Определение иридия методом потенциометрического титрования иодистым калием

При взаимодействии комплексного хлорида  $Ir^{4+}$  с иодистым калием имеет место реакция восстановления иридия, которая протекает количественно по следующему уравнению:



Титрование раствора соли иридия производилось при комнатной температуре. Индикаторным электродом служила платиновая проволока. Результаты проведенных исследований и пример хода титрования соли  $Ir^{4+}$  иодистым калием представлены в табл. 5 и 6.

Таблица 5

Пример титрования соли  $Ir^{4+}$  иодистым калием,  $T_{KJ}=0.00006$  г/мл; содержание Ir в растворе 0.00025 г; (индикаторный электрод Pt; температура комнатная)

Количество KJ (в мл)	$\Delta v$	ЭДС (в мВ)	$\Delta \varepsilon$	$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$	Количество KJ (в мл)	$\Delta v$	ЭДС (в мВ)	$\Delta \varepsilon$	$\frac{\Delta \varepsilon}{\Delta v}$
0	—	684	—	—	3.51	0.04	626	4	100
1.0	1.0	684	14	12	3.55	0.04	623	3	75
2.1	1.1	670	—	—	3.59	0.04	620	3	75
2.8	0.7	660	10	14	3.63	0.04	613	7	175
2.9	0.1	654	6	60	3.70	0.070	601	12	171
3.0	0.1	650	4	40	3.77	0.77	595	6	85
3.12	0.12	647	3	25	3.82	0.05	592	3	60
3.20	0.08	644	3	37	3.87	0.05	590	2	40
3.32	0.12	640	4	33	3.91	0.04	587	3	75
3.42	0.10	634	6	60	—	—	—	—	—
3.47	0.05	630	4	80	—	—	—	—	—

Представленные данные свидетельствуют о возможности использования потенциометрического титрования солей  $Ir^{4+}$  иодистым калием для количественного определения иридия в пределах исследованных концентраций. Скачок потенциала в эквивалентной точке достаточно ярко выражен. Как показали наблюдения, скачок потенциала при высоком содержании  $Ir^{4+}$  в растворе выражен значительно слабее. При подборе соответствующих концентраций KJ эти путем можно определять очень малые количества иридия.

Таблица 6

Сводка результатов титрования соли  $\text{Ir}^{4+}$  иодистым калием  
(температура комнатная; индикаторный электрод Pt)

№ опыта	Взято Ir (в г)	Теоретически на титрование Ir должно пойти КJ (в мл)	Пошло КJ на титрование Ir (в мл)	Определено Ir (в г)	Объем капли (в мл)	$T_{KJ}$ (в г/мл)
1	0.00025	3.82	3.67	0.00024	0.04	0.0006
2	0.00052	7.65	7.71	0.00054	0.04	0.0006
3	0.00052	7.65	7.67	0.00053	0.04	0.0008
4	0.00063	0.66	0.72	0.00069	0.04	0.0018
5	0.0088	4.19	4.22	0.0088	0.04	0.0018
6	0.0088	4.19	4.04	0.0084	0.04	0.0020
7	0.0634	2.69	2.73	0.0640	0.04	0.0202

### II. Определение палладия и иридия в присутствии других платиновых металлов

Исследовалась возможность использования метода потенциометрического титрования иодистым калием палладия и иридия в различных сочетаниях с другими платиновыми металлами, возникших при применении разных вариантов методов группового разделения этих металлов. Исследовались следующие сочетания:

- 1)  $\text{Pd} + \text{Pt}$  (каломельный метод);
- 2)  $\text{Pd} + \text{Rh} + \text{Ir}$ ;  $\text{Pd} + \text{Rh}$ ;  $\text{Pd} + \text{Ir}$ ;  $\text{Ir} + \text{Rh}$  (метод гидролиза);
- 3)  $\text{Pd} + \text{Ag}$  (метод корольков).

#### 1. Определение палладия в присутствии платины

Ввиду того что соединения  $\text{Pt}^{4+}$  титруются иодистым калием, важно было выяснить возможность определения  $\text{Pd}^{2+}$  в присутствии  $\text{Pt}^{4+}$ . Титрованию подвергались синтетические растворы, содержащие комплексные хлориды палладия и платины.

В качестве индикаторного электрода служила палладиевая или золо-

Таблица 7

Результаты титрований иодистым калием  $\text{Pd}^{2+}$  в присутствии  $\text{Pt}^{4+}$   
(индикаторный электрод Pd; температура комнатная)

№ опыта	Взято		Теоретически на титрование Pd должно пойти KJ (в мл)	Пошло KJ на титрование Pd (в мл)	Определено Pd (в г)	$T_{KJ}$ (в г/мл)
	Pd	Pt				
	(в г)					
1	0.0195	0.01	5.00	4.95	0.0193	0.01212
2	0.0195	0.01	5.00	4.95	0.0193	0.01212
3	0.0195	0.01	3.00	2.97	0.0193	0.01212
4	0.00149	0.0025	6.71	6.85	0.0152	0.00612
5	0.00149	0.0025	6.71	6.83	0.0150	0.00612

тая проволока. Наблюдения показали, что  $Pd^{2+}$  и  $Pt^{4+}$  титруются последовательно. Вначале осаждается иодид палладия, затем происходит осаждение платины. Результаты титрования синтетических растворов, содержащих Pd и Pt, представлены в табл. 7.

Представленные данные свидетельствуют о том, что  $Pd^{2+}$  может быть определен в присутствии  $Pt^{4+}$  с такой же точностью, как и в чистых растворах солей палладия.

## 2. Определение палладия и иридия в присутствии родия

Исследования показали, что иридий и палладий могут быть определены при помощи потенциометрического титрования иодистым калием в присутствии родия с такой же точностью, как и в чистых растворах этих металлов, например:

Взято Ir . . . . .	0.0044 г	Rh . . . . .	0.0175 г
Получено Ir . . . . .	0.0044 г	Rh . . . . .	не титруется
Взято Pd . . . . .	0.0196 г	Rh . . . . .	0.0117 г
Получено Pd . . . . .	0.0199 г	Rh . . . . .	не титруется

При титровании иодистым калием растворов, содержащих  $Ir^{4+}$  и  $Pd^{2+}$ , наблюдается общий скачок потенциала при количестве иодистого калия, соответствующем сумме  $Ir + Pd$ . Последовательное определение иридия и палладия в одном и том же растворе можно осуществить, если восстанавливать  $Ir^{4+}$  другим восстановителем, например гидрохиноном [3], после чего, сменив индикаторный электрод, продолжать титрование иодистым калием.

## 3. Определение палладия в присутствии серебра

Титрованию иодистым калием подвергались синтетические растворы, содержащие определенные количества  $AgNO_3$  и  $PdSO_4$ . Наблюдения показали, что если вести титрование при нагревании, то имеет место общий скачок потенциала при количестве KJ, соответствующем  $Ag + Pd$ . При комнатной температуре иодиды Ag и Pd осаждаются последовательно. Скачок потенциала, соответствующий концу титрования серебра, выражен не резко, однако не может быть пропущен, так как отчетливо подтверждается визуально (начало потемнения раствора). Второй скачок выражен отчетливо. Результаты титрования Ag и Pd, а также пример хода титрования при комнатной температуре представлены в табл. 8. В качестве индикаторного электрода применялись Pd и Ag. Представленные результаты

Таблица 8

Результаты титрования  $Pd^{2+}$  и  $Ag^+$  при их совместном присутствии  
( $T_{KJ}=0.0202$  г/мл)

№ опыта	Взято		Теоретическое количество KJ, необходимое для титрования (в мл)		Пошло KJ на титрование (в мл)		Определено (в г)	
	Pd	Ag	Pd	Ag	Pd	Ag	Pd	Ag
	(в г)							
1	0.0270	0.0679	4.15	3.28	4.10	3.30	0.0266	0.0683
2	0.0270	0.0849	4.15	4.10	4.07	4.10	0.0264	0.0849
3	0.0081	0.1698	1.24	8.2	1.13	8.17	0.0074	0.1689

свидетельствуют о возможности определения этих двух металлов при совместном присутствии в испытанных интервалах концентраций при условии подбора соответствующей концентрации иодистого калия.

### ВЫВОДЫ

1. Проведенное исследование показало возможность определения палладия методом потенциометрического титрования иодистым калием не только в чистом растворе соли палладия, но также в присутствии  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$  и  $\text{Ir}^{4+}$ , при условии предварительного восстановления последнего гидрохиноном.

2. Показана возможность определения иридия посредством потенциометрического титрования иодистым калием в чистых растворах соли  $\text{Ir}^{4+}$ , содержащих от 0.08 до 0.0002 г Ir, а также в присутствии родия. Установлено, что палладий мешает определению.

3. Установлена возможность последовательного титрования  $\text{Ag}^+$  и  $\text{Pd}^{2+}$  в одном и том же растворе при комнатной температуре в условиях испытанных концентраций.

Поступило в редакцию  
20 ноября 1949 г.

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг. Изв. Сектора платины, вып. 12, 145 (1935).
2. Д. И. Рябчиков. Ж. аналит. хим. 1, 47 (1946).
3. Д. И. Рябчиков и С. В. Нересова. Изв. Сектора платины, вып. 18, 100 (1945).
4. Müller u. V. Stein. Z. f. Elektrochemie 40, 136 (1934).
5. И. В. Тананаев. Ж. аналит. хим. 4, вып. 2, 67 (1949).
6. И. В. Тананаев. Изв. Сектора платины, вып. 2, 203 (1948).