

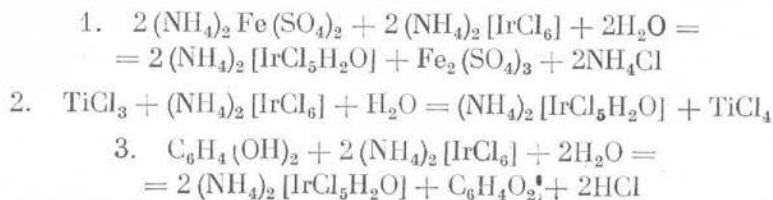
Н. К. ПШЕНИЦЫН и П. В. ПРОКОФЬЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАЛЫХ КОЛИЧЕСТВ ИРИДИЯ

Имеется ряд работ, посвященных объемным методам определения иридия. Деленин [1] впервые описал метод определения иридия, основанный на восстановлении четырехвалентного иридия иодистым калием и на титровании выделившегося иода тиосульфатом с крахмалом в качестве индикатора. Ш. Ву и Иост [2] несколько видоизменили иодометрический метод, применив бензин для извлечения иода, что привело к более точному определению точки эквивалентности при титровании. Эти же авторы описали метод потенциометрического определения иридия хлористым титаном в солянокислом растворе. Ряд исследований А. А. Гринберга с сотрудниками [3, 4, 5, 6] посвящен методам определения иридия в присутствии других металлов платиновой группы путем потенциометрического титрования растворов комплексных хлоридов четырехвалентного иридия растворами сульфата двухвалентного железа, однохлористой меди и ферроцианида калия. Д. И. Рябчиков с сотрудниками [7, 8] занимались потенциометрическим титрованием растворов хлороиридата аммония однохлористой медью и гидрохиноном. Поллард [9] описал метод визуального микротитрования иридия гидрохиноном с дихлорбензидином в качестве индикатора. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург [10] разработали метод определения иридия потенциометрическим титрованием с помощью иодистого калия. Из работ последнего времени следует отметить также исследование Милоццо и Паллони [11] по определению иридия визуальным титрованием ферроцианидом калия и гидрохиноном с о-дианизидином в качестве индикатора.

Как можно заключить из литературных данных, исследования по объемному определению иридия развиваются главным образом в направлении создания методов потенциометрического титрования. Вместе с тем, принимая во внимание, что количество весовых методов определения малых количеств иридия ограничено вследствие затруднений, возникающих при его осаждении из раствора, представляется целесообразным изложить результаты работы по определению малых количеств иридия путем визуального титрования растворов комплексных хлоридов четырехвалентного иридия восстановителями. Ранее в лаборатории анализа благородных металлов ИОНХ одним из нас совместно с М. В. Лазаревой были проведены предварительные опыты по определению больших количеств иридия (0,1 г) путем титрования растворов хлороиридата аммония сульфатом двухвалентного железа с дифениламином в качестве индикатора. Опыты привели к удовлетворительным результатам и послужили основанием для настоящей работы. В качестве восстановителей применяли: железисто-аммониевый сульфат, гидрохинон и хлористый титан. Титрование производили с дифениламином в качестве индикатора.

Титрование осуществлялось благодаря восстановлению четырехвалентного иридия по следующим уравнениям реакций:



В водных растворах реакция восстановления хлороиридата аммония протекает с образованием аквосоли $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_5\text{H}_2\text{O}]$, которая может быть выделена при восстановлении хлороиридатом в определенных условиях. Возможно, что промежуточным продуктом восстановления, как указывал Л. А. Чугаев [12], является гипотетическая кислая соль трехвалентного иридия $(\text{NH}_4)_2\text{H}[\text{IrCl}_5]$, которая разлагается в водных растворах с отщеплением HCl и образованием аквосоли.

Исходным материалом при титровании служил хлороиридат аммония $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$, очищенный по методу, ранее разработанному в Институте по изучению платины и других благородных металлов АН СССР.

Содержание иридия в полученном хлороиридате аммония определяли весовым путем, оно составляло в среднем 43,67%. Из чистого $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ приготавливали стандартный раствор иридия, содержащий в 1 мл около 1 мг иридия. Титр раствора иридия устанавливали весовым путем. Для установления титра во взвешенный тигель вносили определенный объем иридиевого раствора. Раствор выпаривали досуха на водяной бане; сухой остаток в тигле осторожно прокаливали, восстанавливали в токе водорода и после охлаждения взвешивали. Титр раствора периодически проверяли, однако изменений при этом не наблюдалось. Индикатором при титровании служил дифениламин в виде 0,1% раствора в серной кислоте, свободной от азотной кислоты.

Согласно литературным данным [13], стандартный потенциал системы $[\text{IrCl}_6]^{2-}/[\text{IrCl}_6]^{3-}$ составляет +1,0 вольт. Потенциал перехода окраски дифениламина из фиолетовой, окисленной формы в бесцветную, восстановленную форму, равен +0,8 вольт. Таким образом можно было предположить, что дифениламин будет восстанавливаться после полного превращения Ir^{4+} в Ir^{3+} .

Целью настоящего исследования являлось изыскание условий, при которых определение малых количеств иридия давало бы воспроизводимые и удовлетворительные результаты.

ТИТРОВАНИЕ РАСТВОРОМ СОЛИ МОРА

Для титрования приготавливали 0,01 норм. раствор соли Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, содержащий 4% H_2SO_4 . Титр раствора устанавливали по бихромату калия с дифениламином в качестве индикатора. Кислотность раствора соответствовала условиям титрования иридия. Восстановитель прибавляли к титруемому раствору из микробюретки на 10 мл с ценой деления 0,02 мл. Для связывания в бесцветный комплексный ион образующихся при реакции ионов трехвалентного железа прибавляли определенное количество фосфорной кислоты.

Определение иридия производили следующим путем. Определенный объем раствора хлороиридата аммония известной концентрации помещали в плоскодонную колбу, куда добавляли 5 мл концентрированной серной кислоты и фосфорную кислоту в количестве, достаточном для связывания

ионов трехвалентного железа. Затем объем раствора доводили водой до 50—75 мл. Индикатор лучше прибавлять в конце титрования и не более 5 капель на 50 мл титруемого раствора. Как было замечено, большое количество индикатора вызывает восстановление иридия, что влечет за собой увеличение ошибки титрования, особенно при определении небольших количеств иридия (десятые доли мг).

Раствор хлороиридата обрабатывали 5 мл хлорной воды; через час избыток хлора удаляли просасыванием воздуха через раствор. Без предварительного окисления результаты определения иридия получались заниженными, что, вероятно, объясняется постепенным восстановлением хлороиридата аммония в разбавленном растворе.

Результаты титрования иридия приведены в табл. 1.

Таблица 1

Титрование раствором соли Мора

№ опыта	Взято иридия в мг	Найдено иридия в мг	Ошибка в мг	Ошибка в %
1	6,70	6,47	-0,23	-3,4
2	6,70	6,48	-0,22	-3,3
3	6,70	6,38	-0,32	-4,8
4	6,70	6,42	-0,28	-4,2
5	6,70	6,57	-0,13	-1,9
6	6,70	6,36	-0,34	-5,1
7	6,70	6,60	-0,10	-1,5
8	6,70	6,40	-0,30	-4,5

ТИТРОВАНИЕ ТРЕХХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

Раствор треххлористого титана готовили восстановлением частично окисленного препарата. Для восстановления Ti^{4+} до Ti^{3+} раствор хлористого титана, подкисленный соляной или серной кислотой, пропускали несколько раз через бюретку, наполненную на $\frac{1}{4}$ объема металлическим цинком. Полученный раствор, окисляясь на воздухе, быстро менял титр. При приготовлении раствора для титрования было принято во внимание указание В. С. Сырокомского [14, 15], что добавлением комплексообразующих реагентов, например уксусной кислоты, можно значительно повысить устойчивость растворов Ti^{3+} по отношению к окислению. Действительно, добавляя в раствор хлористого титана ледяную уксусную кислоту в количестве 10 мл на 100 мл раствора, при содержании в нем 5—10% HCl, удавалось получить раствор $TiCl_3$, не изменяющий своего титра в течение 4—6 часов. При хранении такого раствора в атмосфере углекислого газа он сохранял свой титр постоянным в течение недели и более.

Титр треххлористого титана устанавливали по раствору хлороиридата аммония определенной концентрации. Раствор хлороиридата предварительно обрабатывали окислителем, избыток которого удаляли перед титрованием. Для титрования применяли 0,02 норм. раствор хлористого титана. К раствору иридия прибавляли соляную кислоту с таким расчетом, чтобы концентрация ее в этом растворе была равна концентрации кислоты в растворе $TiCl_3$. Хлористый титан прибавляли из микробюретки по каплям при постоянном перемешивании раствора до обесцвечивания

окраски индикатора. На 50 мл титруемого раствора добавляли не более 5 капель индикатора.

Результаты титрования иридия хлористым титаном приведены в табл. 2.

Таблица 2

Титрование раствором треххлористого титана

№ опыта	Взято иридия в мг	Найдено иридия в мг	Ошибка в мг	Ошибка в %
1	5,22	5,32	+0,10	+1,9
2	4,20	4,20	0	0
3	4,18	4,24	+0,06	+1,4
4	3,70	3,50	-0,20	-5,4
5	4,06	3,79	-0,27	-6,6
6	0,46	0,45	-0,01	-2,2
7	4,00	4,02	+0,02	+0,5
8	4,00	3,76	-0,24	-6,0

ТИТРОВАНИЕ ГИДРОХИНОНОМ

Раствор гидрохинона для титрования готовили из перекристаллизованного препарата. Для повышения устойчивости раствора гидрохинона по отношению к окисляющему действию кислорода воздуха добавляли 20 мл соляной кислоты на 1 л раствора. Концентрация раствора гидрохинона — приблизительно 0,02 норм. Раствор гидрохинона не изменял своего титра в течение двух недель при хранении в темной склянке.

К испытываемому раствору хлороиридата аммония, предварительно обработанному окислителем, как было описано выше, прибавляли 2 мл H_2SO_4 , после чего объем раствора доводили до 50 мл. В конце титрования добавляли индикатор. Раствор гидрохинона прибавляли из микробюретки по каплям при перемешивании раствора до изменения окраски индикатора.

В табл. 3 приведены результаты титрования четырехвалентного иридия гидрохиноном.

Таблица 3

Титрование раствором гидрохинона

№ опыта	Взято иридия в мг	Найдено иридия в мг	Ошибка в мг	Ошибка в %
1	6,58	6,19	-0,39	-5,9
2	6,58	6,29	-0,29	-4,4
3	3,35	3,20	-0,15	-4,5
4	1,34	1,32	-0,02	-1,5
5	6,58	6,96	+0,38	+5,8
6	6,58	6,66	+0,08	+1,2
7	6,58	6,56	-0,02	-0,3
8	6,58	6,46	-0,12	-1,8

Кроме определения иридия описанными методами, выявляли возможность определения иридия путем колориметрирования избытка восстановителя, применяемого для восстановления хлороиридата аммония. В качестве восстановителя применяли раствор соли Мора, титр которого определен по раствору иридия известной концентрации и составлял 0,1 мг Fe в 1 мл. Раствор содержал 4% H_2SO_4 .

К раствору хлороиридата добавляли избыток титрованного раствора соли закиси железа. После прибавления о-фенантролина, раствор через некоторое время окрашивался в оранжево-красный цвет. Окрашенные растворы подвергали колориметрированию при помощи фотоколориметра системы «Москиш» с применением зеленого светофильтра. Колориметрирование окрашенных растворов соединения Fe^{2+} с о-фенантролином применялось Бельхером и Стефенем [16] при определении малых количеств гидрохинона. Авторы отмечают, что максимальное развитие окраски раствора наблюдается при $pH = 4$. Для связывания окрашенных ионов Fe^{3+} в бесцветный комплексный ион применяли NH_4F .

Предварительно готовили серию стандартных растворов, содержащих различное количество Fe^{2+} (от 0,01 до 0,20 мг). К каждому раствору добавляли 0,5 мл 1 норм. раствора CH_3COONa в качестве буфера. Как было установлено, этого количества достаточно для доведения pH раствора до 4 (по бромфенолблау). Затем добавляли 5 мл 0,1% водного раствора о-фенантролина и 1 мл 0,1 норм. раствора NH_4F . Общий объем колориметрируемого раствора — 50 мл. Растворы стояли до полного развития окраски. Готовились также два холостых раствора, содержащих ацетат натрия, фтористый аммоний и о-фенантролин в тех же количествах, что и стандартные растворы.

Затем в стакан отбирали точный объем испытуемого раствора хлороиридата аммония или $H_2[IrCl_6]$. К нему добавляли из микробюретки раствор соли Мора, для восстановления иридия, в некотором избытке (не более 1—2 мл). Отмечали израсходованное количество Fe^{2+} . Далее добавляли 0,5 мл 1 норм. раствора ацетата натрия и содержимое хорошо перемешивали. Затем прибавляли 5 мл 0,1% раствора о-фенантролина, 1 мл 0,1 норм. раствора NH_4F , и смесь выдерживали до полного развития окраски. Промежуток времени от момента добавления о-фенантролина до начала колориметрирования должен быть одинаков как для стандартных растворов Fe^{2+} , так и для испытуемых растворов.

Затем измеряли интенсивность полученной окраски стандартной серии растворов Fe^{2+} по отношению к холостой пробе, с помощью фотоколори-

Таблица 4

Колориметрическое определение

№ опыта	Взято иридия в мг	Найдено иридия в мг	Погрешность в мг	Погрешность в %
1	6,58	7,18	+0,60	+ 9,1
2	3,29	3,61	+0,32	+ 9,7
3	2,63	2,94	+0,31	+10,5
4	1,31	1,43	+0,12	+ 9,2
5	0,66	0,72	+0,06	+ 9,1
6	0,33	0,36	+0,03	+ 9,1

метра, и строили кривую зависимости показаний прибора от концентрации Fe^{2+} в растворе. После этого отмечали показание прибора для испытуемого раствора, также по отношению к холостому раствору.

На полученной кривой, по показанию прибора для испытуемого раствора, находили концентрацию Fe^{2+} , соответствующую избыточному его количеству, добавленному после достижения точки эквивалентности. Разность между прибавленным и избыточным количествами железа соответствовала количеству Fe^{2+} , пошедшему на восстановление иридия. Зная титр раствора соли Мора, можно рассчитать содержание иридия в испытуемом растворе.

В табл. 4 приведены данные определения иридия описанным методом.

ВЫВОДЫ

1. Разработана методика количественного определения иридия путем визуального микротитрования хлороиридата аммония (или $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$) растворами соли Мора, треххлористого титана и гидрохинона, с дифенил-амином в качестве индикатора.

2. Показана возможность определения четырехвалентного иридия путем колориметрирования окрашенных соединений, образуемых избытком двухвалентного железа с о-фенантролином.

Поступило в редакцию
2 декабря 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Delerine. Ann. de Chimie, 1917, 7, 277.
2. Sho-Chow Woo a. M. Jost. J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 884.
3. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1935, вып. 12, 133.
4. А. А. Гринберг и Ю. Л. Михаэлис. ДАН СССР, 1936, 11, № 5, 177.
5. А. А. Гринберг, Е. А. Максимюки и Б. В. Птицын. ДАН СССР, 1946, 51, 687.
6. А. А. Гринберг и Е. А. Максимюк. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, вып. 20, 149.
7. Д. И. Рябчиков и С. В. Персесова. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1945, вып. 18, 100.
8. Д. И. Рябчиков. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 35.
9. W. P. Rollard. Bull. of the Inst. of Mining and Metallurgy, 1948, № 497, 9.
10. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 192.
11. G. Milazzo u. L. Palloni. Monatshefte für chemie, 1950, 81, 1—2 Heft, 155.
12. Л. А. Чугаев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 7, 205.
13. Sho-Chow Woo. J. Amer. chem. Soc. 1931, 53, 469.
14. В. С. Сырокомский, Е. В. Силаева и В. Б. Авилон. Заводская лаборатория, 1949, № 8, 769.
15. В. С. Сырокомский. Заводская лаборатория, 1949, № 9, 896.
16. R. Belcher a. W. J. Stephen. The Analyst, 1951, 76, № 898, 45.