

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ МЕТОДОМ
ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ
В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНЫ**

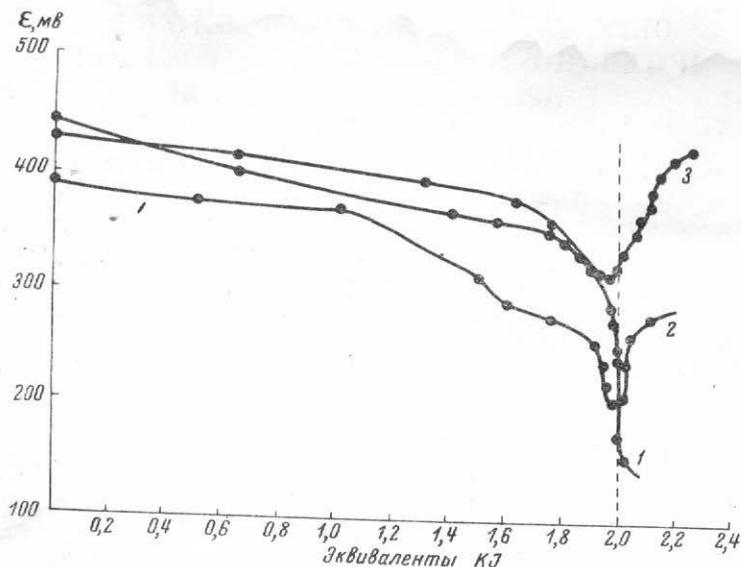
Возможность использования реакции образования малорастворимого иодида палладия для его определения методом потенциометрического титрования была показана в работе Мюллера [1] и подтверждена работой И. В. Тананаева [2], исследовавшего систему $K_2[PdCl_4] - KJ - H_2O$ при помощи изучения светопоглощения растворов. Соединения платины также взаимодействуют с иодистым калием. В зависимости от количества иодистого калия образуются различные продукты реакции, вначале растворимые комплексные иодиды, повидимому, состава $[PtJ_2Cl_4]^{2-}$, затем нерастворимый иодид PtJ_4 . Третья стадия реакции обусловлена образованием ионов $[PtJ_6]^{2-}$, существующих в растворе лишь в присутствии избытка KJ [3].

Наше предыдущее сообщение [4] было посвящено определению палладия методом потенциометрического титрования иодистым калием в присутствии ряда металлов платиновой группы, в том числе и платины, в сочетании с которой палладий часто встречается. Было установлено, что при потенциометрическом титровании растворов, содержащих комплексные хлориды $Pd(II)$ и $Pt(IV)$, вначале осаждается иодистый палладий, затем происходит взаимодействие KJ с соединением платины с образованием растворимого комплексного соединения, окрашивающего раствор в вишнево-красный цвет. Таким образом, была показана возможность определения палладия в присутствии платины. Ввиду того, что соединения $Pt(IV)$ также взаимодействуют с иодистым калием, можно было ожидать, что концентрация $[PtCl_6]^{2-}$ и количественные соотношения палладия и платины в растворе будут влиять на точность определения палладия. При разработке аналитического метода, применимого для широкого диапазона концентраций, возникла необходимость в более подробном изучении влияния платины на точность определения палладия.

Проведенное исследование, результаты которого приводятся в настоящем сообщении, показало, что наличие в растворе соединений платины в значительной степени влияет на ход титрования комплексного хлорида палладия, однако применение особых приемов титрования помогает устранить это влияние в определенных пределах концентраций $[PtCl_6]^{2-}$. Введение в раствор перед титрованием ионов калия, с которыми платина образует малорастворимый хлороплатинат калия, позволяет определять палладий также в растворах, в которых концентрация соединения платины во много раз превышает концентрацию соединения палладия.

Все исследования проводили на синтетических растворах, приготовленных из растворов $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ известной концентрации, содержащих небольшое количество HCl и NaCl . Титр раствора иодистого калия определяли весовым путем (осаждением AgJ), а также по титрованному раствору $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$. Для потенциометрического титрования пользовались обычной компенсационной установкой с потенциометром типа ППТВ с чувствительным гальванометром, позволяющим производить измерения потенциала с точностью ± 1 мв. В качестве индикаторного электрода применяли палладиевый электрод.

Титрование проводили в 0,15–0,3 н. H_2SO_4 при комнатной температуре в атмосфере CO_2 (во избежание окисления кислородом воздуха образующейся в кислой среде HJ).



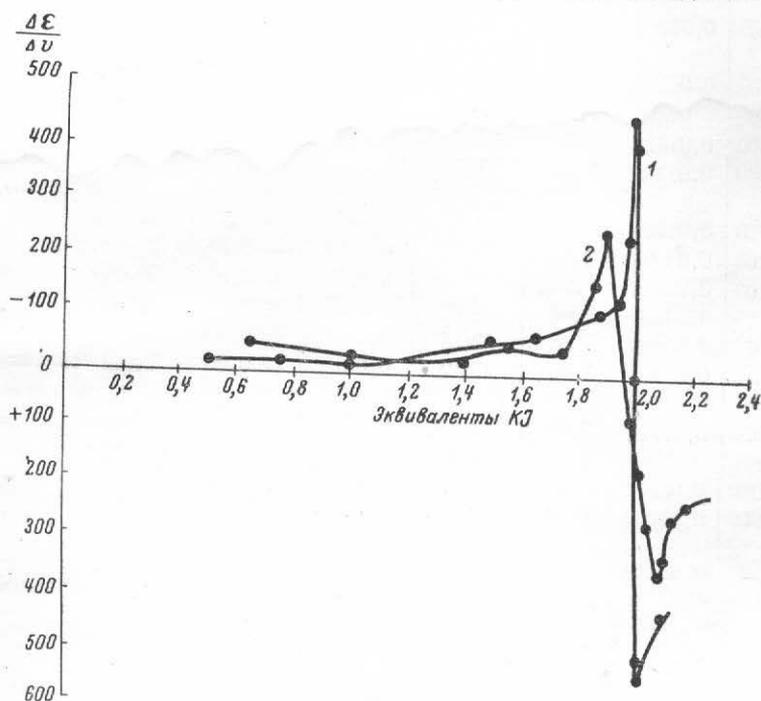
Фиг. 1. Кривые потенциометрического титрования раствора $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ в присутствии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$:

1 — 0,0203 г Pd в 100 мл; 2 — 0,0250 г Pd + 0,0155 г Pt в 100 мл;
3 — 0,0203 г Pd + 0,0420 г Pt в 100 мл.

Исследовали возможность определения палладия в присутствии платины для разных соотношений и концентраций соединений платины и палладия. В процессе исследования было установлено, что если содержание платины в растворе достигает определенной величины, ход кривой потенциометрического титрования комплексного хлорида палладия искажается. На фиг. 1 (кривая 1) представлены характерная кривая титрования чистого раствора комплексного хлорида палладия и кривые титрования растворов, содержащих комплексные хлориды палладия и платины в различных соотношениях (кривые 2 и 3).

Характер полученных кривых (две ветви, сходящиеся в одной точке) свидетельствует об окончании вблизи эквивалентной точки одной реакции и начале другой. Характер и тип кривой титрования меняются в зависимости от концентрации соединений палладия и платины, а также от соотношения металлов в растворе. При достаточно высокой концентрации $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и малой концентрации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, получается обычная кривая титрования растворов комплексного хлорида палладия. По мере уве-

личения содержания платины начинает появляться вторая ветвь кривой (второй скачок потенциала $+\Delta\epsilon$), одновременно первый скачок потенциала становится все меньше и меньше и, наконец, совсем исчезает. Резкое падение потенциала в конечной точке титрования связано с увеличением концентрации КJ в растворе. Если $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ вступает в реакцию с иодистым калием, начинается повышение потенциала (вторая ветвь кривой), вызванное уменьшением концентрации КJ. Чем выше концентрация $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, тем раньше начинается ее взаимодействие с иодистым калием



Фиг. 2. Кривые потенциометрического титрования раствора $\text{H}_2[\text{PdCl}_4]$ в присутствии $[\text{PtCl}_6]^{2-}$:

1 — 0,0250 г Pd + 0,0155 г Pt в 100 мл; 2 — 0,0203 г Pd + 0,0420 г Pt в 100 мл.

На определенном участке кривой титрования происходит наложение двух процессов, сопровождающееся изменением формы кривой титрования. Если получается кривая титрования с двумя ветвями (взаимодействии КJ с $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ начинается вблизи или после эквивалентной точки), конечная точка титрования соединения палладия, очевидно, находится в точке минимума полученной кривой. Если эти характерные кривые титрования представить в дифференциальной форме (фиг. 2), эквивалентная точка окажется в точке пересечения кривой титрования с абсциссой ($\frac{\Delta\epsilon}{\Delta v} = 0$). По мере увеличения содержания платины в растворе минимум кривой становится все менее отчетливым, и ошибка при определении конца титрования этим методом увеличивается.

В табл. 1 представлены результаты определения палладия в растворах, содержащих различные количества $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Полученные результаты позволяют судить о границах применимости этого метода и указывают на возможность определения палладия в присутствии

Таблица 1

Определение палладия в присутствии платины

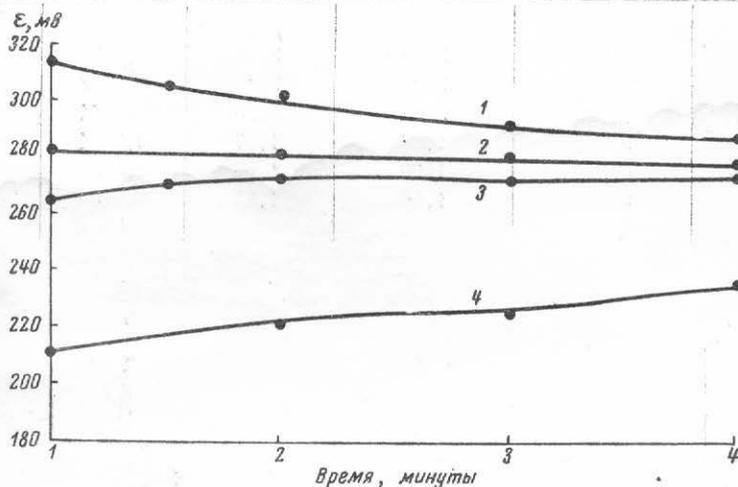
№ опыта	Состав синтетической смеси		Рассчитано мл КJ по реакции	Полито мл КJ при титровании	Получено, Pd, г	Ошибка, %	Характер кривой титрования
	Pd, г	Pt, г					
1	0,0203	0,0126	3,09	3,06	0,0201	- 0,97	Два скачка потенциала
2	0,0203	0,0126	3,09	3,07	0,0202	- 0,64	То же
3	0,0203	0,0126	3,09	3,13	0,0205	+ 1,2	»
4	0,0300	0,0132	4,5	4,43	0,0299	- 0,44	»
5	0,0560	0,0126	7,85	7,70	0,0550	- 1,9	Один скачок (падение потенциала)
6	0,0720	0,0126	11,76	11,56	0,0708	- 1,7	То же
7	0,0203	0,0420	3,09	3,02	0,0199	- 2,2	Два скачка
8	0,0203	0,0420	3,09	3,12	0,0205	+ 0,97	То же
9	0,0203	0,0420	3,09	3,06	0,0201	- 0,97	»
10	0,0520	0,0240	7,85	7,87	0,0521	+ 0,25	Один скачок
11	0,0520	0,0612	7,85	7,84	0,0519	- 0,03	Один скачок (увеличение потенциала)
12	0,0520	0,0816	7,85	7,88	0,0522	+ 0,38	
13	0,0520	0,1200	7,85	7,89	0,0523	+ 0,5	То же
14	0,0060	0,0297	0,91	1,3	0,0080	+31,5	»
15	0,0060	0,0596	0,91	0,93	0,0061	+ 2,2*	»

* В опыте № 15 перед титрованием производилось осаждение главной массы платины сернокислым калием.

платины с достаточной для анализа точностью. Если содержание платины превышает в несколько раз содержание палладия, определение последнего становится невозможным. В этом случае влияние платины можно легко устранить путем введения в раствор ионов калия (в виде K_2SO_4), с которыми $[PtCl_6]^{2-}$ образует малорастворимый хлороплатинат калия (ср. опыт № 14 и № 15, табл. 1). Осаждение $K_2[PtCl_6]$ не усложняет анализа, так как сернокислый калий вводится прямо в титрационный сосуд в виде твердой соли или насыщенного раствора (добиваться количественного осаждения хлороплатината калия не обязательно). Титрование проводят в присутствии осадка хлороплатината калия. Таким путем можно определять палладий в растворе, содержащем любое количество платины. В процессе титрования растворов, содержащих палладий и платину в виде их комплексных хлоридов, было замечено, что равновесный потенциал вблизи эквивалентной точки в растворе, содержащем оба металла, устанавливается значительно медленнее, чем в растворе, содержащем только один палладий. Это, очевидно, объясняется медленным течением реакции между КJ и $[PtCl_6]^{2-}$.

Характерные кривые титрования, приведенные выше, были построены по значениям равновесных потенциалов для каждой точки кривой. Постоянное значение потенциала после прибавления новой порции КJ в раствор, особенно вблизи эквивалентной точки, устанавливалось не менее, чем через 4—5 мин.: вначале наблюдалось резкое падение потенциала, за-

тем медленнее его возрастание во времени до значения потенциала предыдущей точки кривой или даже превышающего это значение (появление второй ветви кривой). На фиг. 3 даны кривые скорости установления потенциала во времени после прибавления 0,1 мл КJ для различных точек кривой потенциометрического титрования раствора комплексных хлоридов, содержащих 0,025 г Pd и 0,0155 г Pt. Более медленное уста-



Фиг. 3. Скорость установления «равновесного» потенциала в различных точках кривой потенциометрического титрования раствора комплексных хлоридов, содержащего 0,0250 г Pd и 0,0155 г Pt в 100 мл:

1 — 1,55 эквивалента КJ; 2 — 1,62 эквивалента КJ; 3 — 1,72 эквивалента КJ; 4 — 2,0 эквивалента КJ.

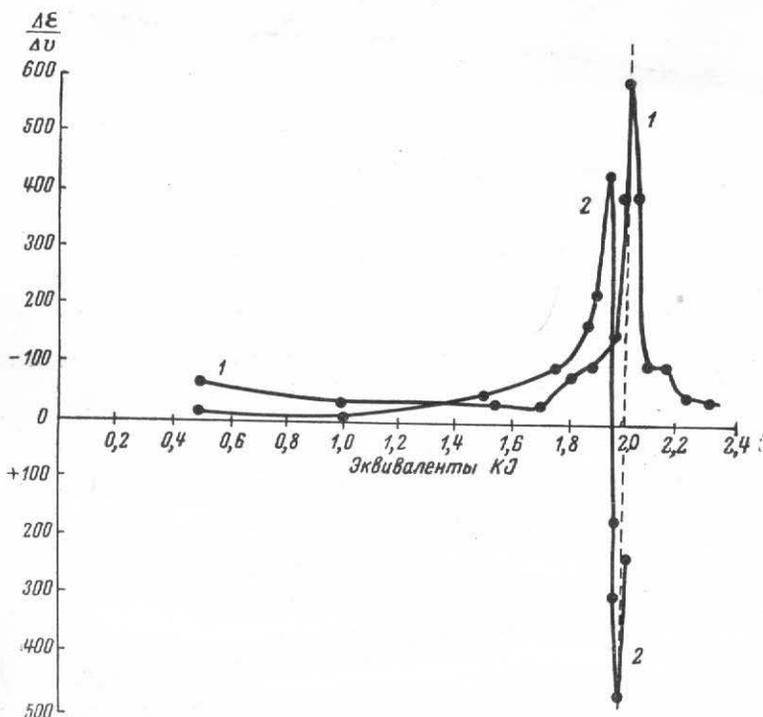
новление равновесия реакции между КJ и $[PtCl_6]^{2-}$ по сравнению с реакцией образования PdJ_2 послужило основой для примененного нами приема титрования, позволяющего определять палладий в присутствии платины, не прибегая к графическому способу нахождения эквивалентной точки. Этот прием заключается в получении «неравновесных» кривых. Титрование проводят как можно быстрее, не дожидаясь постоянного значения потенциала, особенно вблизи эквивалентной точки. Возможное при этом способе титрования неравномерное изменение потенциала не сказывается на общем характере получаемых кривых, которые не отличаются от кривых титрования чистых растворов комплексного хлорида палладия.

На фиг. 4 представлена характерная кривая титрования (1), полученная по методу «быстрого» титрования. Для сравнения дана кривая титрования раствора того же состава, построенная по равновесным точкам (кривая 2). В табл. 2 приведены некоторые результаты титрования по «быстрому» методу, показывающие, что палладий и этим путем может быть определен с достаточной для анализа точностью. Ошибка определения палладия здесь также увеличивается с увеличением содержания в растворе платины. При большом содержании платины ее необходимо удалить из раствора в виде $K_2[PtCl_6]$. При «быстром» титровании упрощается нахождение конечной точки титрования, а также, в значительной степени, увеличивается скорость определения палладия.

Таблица 2

Определение палладия по «быстрому» методу титрования

Состав синтетической смеси		Рассчитано мл КJ по реакции	Полго мл КJ при титровании	Получено Pd, г	Ошибка, %
Pd, г	Pt, г				
0,0250	0,005	3,99	3,99	0,0250	—
0,0250	0,010	3,99	3,95	0,0247	-1,0
0,0250	0,025	3,99	3,90	0,0244	-2,2
0,0103	0,001	1,66	1,67	0,0104	+0,6
0,0102	0,010	1,66	1,63	0,0101	-1,9
0,0102	0,020	1,66	1,65	0,0102	-0,6



Фиг. 4. Кривые потенциометрического титрования раствора комплексных хлоридов, содержащего 0,0250 г Pd и 0,010 г Pt (кривая 1 получена при «быстром» титровании, кривая 2 построена по «равновесным» точкам).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что в присутствии $[PtCl_6]^{2-}$ меняется характер кривых потенциометрического титрования растворов комплексного хлорида палладия иодистым калием.
2. Показан способ нахождения эквивалентной точки на характерных кривых титрования, которые получаются в определенных пределах

концентраций и соотношений палладия и платины в растворе. Предложен прием, основанный на различной скорости взаимодействия иодистого калия с комплексными хлоридами этих металлов, позволяющий в определенных пределах их концентраций устранить влияние платины при определении Pd.

3. Установлено, что введение в раствор перед титрованием ионов калия, с которыми образуется малорастворимый хлороплатинат калия, позволяет определять палладий в растворах, содержащих любое количество комплексного хлорида платины.

Поступило в редакцию
12 апреля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Müller, W. Stein. Z. Elektrochem., 1934, 40, 133.
2. И. В. Тананаев. Журн. анал. химии, 1949, 4, вып. 2, 67.
3. И. В. Тананаев. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 203.
4. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 192.