

А. А. ГРИНБЕРГ и Е. А. МАКСИМЮК

КУПРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПЛАТИНЫ И ИРИДИЯ¹

В течение ряда лет авторами совместно с Б. В. Птицыным и другими лицами разрабатывались объемные методы определения платины и иридия (1). Было разработано:

1) Объемное определение соединений двухвалентной платины перманганатом калия в сернокислой среде (визуальное и потенциометрическое). Этот метод допускает количественное определение двухвалентной платины в присутствии никеля, палладия, родия и других металлов, либо не титрующихся либо титрующихся с отдельным от платины скачком (например, производные одновалентной меди). Подобным путем можно также определять соединения двухвалентной платины в присутствии четырехвалентной (например, ионы PtCl_4^{4-} в присутствии ионов PtCl_6^{4-}).

2) Объемное определение четырехвалентной платины путем потенциометрического титрования KMnO_4 в присутствии MnSO_4 , после предварительного восстановления солянокислым раствором хлористой меди.

3) Объемное определение трехвалентного иридия (ионов IrCl_6^{3-}) потенциометрическим титрованием KMnO_4 в сернокислой среде.

4) Объемное определение четырехвалентного иридия (ионов IrCl_6^{4-}) титрованием ионами Fe^{++} (раствором железного купороса или соли Мора).

5) Объемное определение четырехвалентного иридия потенциометрическим титрованием раствором желтой кровяной соли.

Кроме того, были разработаны методы дифференциального потенциометрического титрования применительно к определению структуры разнообразных комплексных соединений платины.

Упомянутые методы позволяют разрешать ряд практически важных задач, трудно разрешимых методами весового анализа. Однако в области потенциометрий платины и иридия есть еще ряд вопросов, требующих для разрешения дальнейших исследований. К числу таких вопросов относится быстрое определение суммы платины и иридия.

В этом направлении уже были предприняты попытки, которые, однако, пока не дали требуемых результатов. Одна из таких попыток состояла в том, что смесь хлороиридата и хлороплатината восстанавливалась солянокислым раствором хлористой меди и затем титровался полученный раствор KMnO_4 в присутствии MnSO_4 . Как уже было указано, для одной платины этот метод дает вполне удовлетворительные результаты. Так как Гринбергом и Птицыным была констатирована возможность титрования суммы ионов PtCl_4^{4-} и IrCl_6^{4-} перманганатом на холода с общим скачком, то мы рассчитывали таким образом разрешить поставленную задачу. Однако на опыте выяснилось, что в присутствии окисной меди окончание

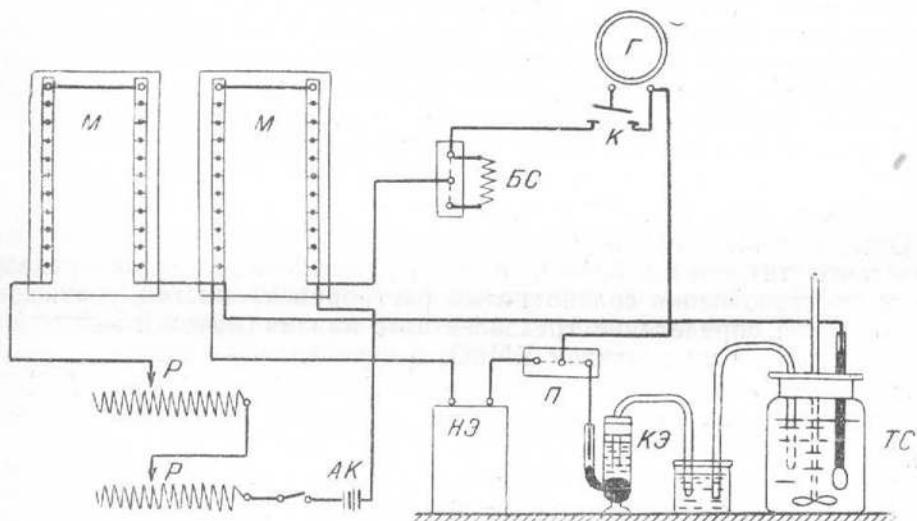
¹ Настоящая статья представляет собой извлечение из кандидатской диссертации Е. А. Максимюка, защищенной в Ленинград. химико-технолог. институте в 1938 г.

титрования суммы PtCl_4^{4-} и IrCl_6^{4-} не сопровождается отчетливым скачком. Положение не улучшается от замены перманганата броматом калия. В настоящей работе мы решили использовать для решения поставленной задачи прямое титрование раствором закиси меди, впервые примененное для определения четырехвалентной платины Мюллером и Тенцлером.

Этот метод можно для краткости назвать купрометрическим. Как будет видно из дальнейшего, этим путем можно при известных условиях достичь желаемого результата. Нам удалось заметно упростить методику купрометрического титрования и облегчить практическое пользование им.

Методика титрования

При потенциометрическом титровании мы пользовались обычной компенсационной установкой с двумя магазинами сопротивления и добавочным сопротивлением, которым в нашей схеме служили два ползунковых реостата.



Фиг. 1. Схема компенсационной установки

M — магазин сопротивления (мы пользовались магазинами сопротивления фирмы Гартман и Браун № 7381 и 7382; P — ползунковый реостат; AK — аккумулятор; НЭ — нормальный элемент Вестона; КЭ — каломельный электрод, ТС — титрационный сосуд; П — переключатель; БС — балластное сопротивление, включаемое в цепь гальванометра; К — ключ; Г — гальванометр (мы пользовались стрелочным гальванометром системы ФИЛГУ; чувствительность его 10^{-6} А нас вполне удовлетворяла).

При надлежащем включении исследуемый потенциал электрода измеряется непосредственно в милливольтах.

Схема установки представлена на фиг. 1.

Эта схема дает возможность измерить э. д. с. элемента с точностью до 0.1 мВ. Такая точность при потенциометрическом титровании является даже излишней. В нашей работе потенциалы электрода измерялись с точностью до 1 мВ.

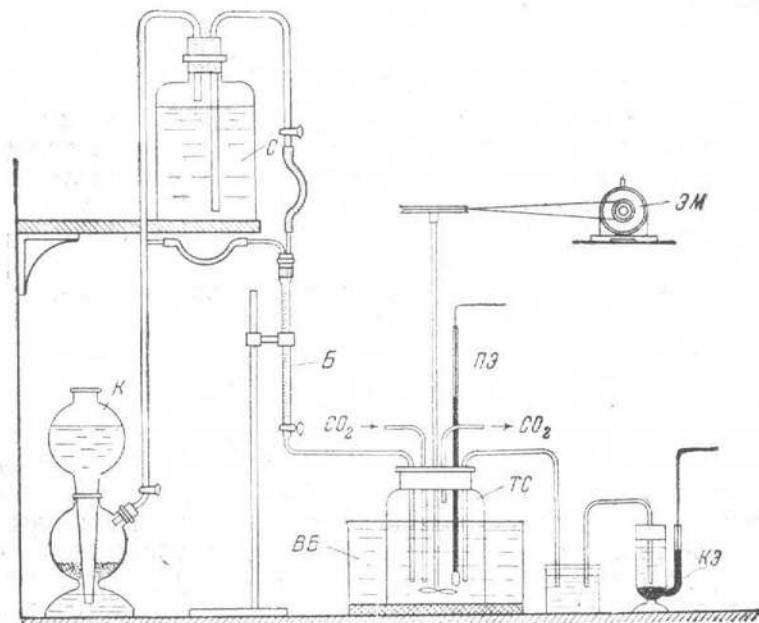
Одной из главных трудностей при проведении купрометрического титрования является предохранение раствора хлористой меди от быстро идущего окисления.

Мюллер и Штейн, а впоследствии Мюллер и Тенцлер хранили растворы хлористой меди в атмосфере азота. Они пользовались азотом из бомбы, предварительно очищая его от кислорода пирогаллом и пропусканием над медными стружками, нагретыми до красного каления.

Примененная ими установка не всегда легко осуществима из-за отсутствия азота хорошего качества. В своей работе мы изменили способ предохранения хлористой меди от окисления, заменив азот углекислым газом. Эта замена значительно упростила технику работы, сделав способ доступным для заводских лабораторий.

Схема нашей установки изображена на фиг. 2.

Склянка с раствором хлористой меди соединена посредством стеклянной трубки с аппаратом Киппа. Бюretка соединена со склянкой с раствором хлористой меди и с аппаратом Киппа. Как видно из рисунка, бюretка оканчивается изогнутым капилляром, конец которого погружается в титруемый раствор. Хлористая медь должна выходить из бюretки обязательно



Фиг. 2. Схема установки Гринберга и Максимюк

K—аппарат Киппа; *C*—склянка с раствором хлористой меди; *B*—бюretка; *ВБ*—водяная баня; *ТС*—тиатрационный сосуд; *ПЭ*—платиновый электрод; *АЭ*—каломельный электрод; *ЭМ*—электромотор

по капиллярной трубке. Если трубка не капиллярная, то в ней образуются пузырьки воздуха, которые вредно сказываются на правильности отсчета.

Пользование такой установкой показало, что при соблюдении соответствующих предосторожностей раствор хлористой меди можно сохранять с постоянным титром долгое время. В наших опытах титр не менялся в течение двух недель.

Детальное устройство сосуда для титрования ясно видно на фиг. 2. Стеклянный широкогорлый сосуд плотно закрывается резиновой пробкой, в которой укреплены стеклянная мешалка с ртутным затвором, приводимая в движение электромотором, электрод из гладкой платины, одноколено электролитического ключа, наполненного насыщенным раствором хлористого калия, кончик бюretки и две стеклянные трубки, через которые поступает и выходит углекислый газ. Титрование велось таким образом, что к титруемому раствору определенными порциями добавлялся раствор хлористой меди. После каждого прибавления хлористой меди проводилось измерение э. д. с. системы: платиновый электрод — титруемый раствор — насыщенный каломелевый электрод.

В начале опыта измерялся потенциал исследуемого раствора. После этого прибавлялась первая порция (около 1 мл) хлористой меди. При этом обычно наблюдалось резкое изменение потенциала.

Дальнейшее прибавление хлористой меди вызывает плавное изменение потенциала. Отношение изменения потенциала к изменению добавляемого объема хлористой меди $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$ изменяется очень мало, вблизи скачка быстро растет и достигает максимума при скачке. После скачка $\frac{\Delta\pi}{\Delta V}$ уменьшается.

Приводимые нами значения потенциалов не являются „абсолютными“, что, собственно говоря, не имеет никакого значения при потенциометрическом титровании.

Приготовление углекислого газа

Для приготовления CO_2 нами применялся чистый мрамор. Мрамор измельчался до желаемой степени, тщательно промывался водой и нагревался в кипящей воде в течение нескольких часов для удаления воздуха. Необходимо обращать внимание на то, чтобы мрамор во время кипячения был покрыт водой. Мрамор горячим вносился в аппарат Киппа, который сразу же наполнялся соляной кислотой.

В течение 15—20 мин. углекислый газ выпускался на воздух и только после этого аппарат Киппа включался в установку.

Приготовление хлористой меди

Хлористая медь изготавлялась из кристаллической хлорной меди по Грегеру. Для этого 42 г кристаллической хлорной меди растворялись в 200 мл соляной кислоты уд. в. 1.175 и 100 мл воды. В полученный раствор вносились медные стружки, после чего раствор нагревался на водяной бане. По окончании нагревания, которое узнается по обесцвечиванию, раствор вливают в 2 л холодной воды. Образующийся осадок хлористой меди переносят на воронку для отсасывания, промывают вначале

небольшим количеством разбавленной серной кислоты (1:20), затем abs. спиртом и, наконец, эфиром. При этом избегают действия яркого дневного света. Осадок хорошо отсасывают и быстро сушат в водном сушильном шкафу.

Таблица 1

Растворимость хлористой меди в соляной кислоте (в молях)

Исследователь	HCl/l	CuCl/l
Ле-Шателье	0.8975	0.0475
.	1.57	0.14
Энгель	1.75	0.15
Ле-Шателье	1.82	0.1575
Энгель	2.86	0.29
Ле-Шателье	3.45	0.49

Приготовление раствора хлористой меди

Растворимость хлористой меди в соляной кислоте изучалась различными авторами. В табл. 1 мы приводим некоторые данные по растворимости хлористой меди.

Применялся 0.02 N раствор хлористой меди в 0.85 N соля-

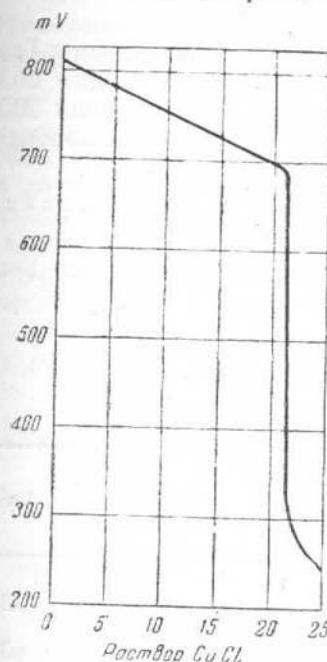
ной кислоте. Для приготовления раствора указанной концентрации 2.76 г хлористой меди растворялись в 100 мл соляной кислоты уд. в. 1.19. Растворение происходит очень быстро. После этого солянокислый раствор

разбавлялся 1280 мл воды. Приготовленный таким образом раствор вносился в склянку для хлористой меди, соединенную с аппаратом Киппа. Предварительно воздух, находящийся в склянке, вытеснялся углекислым газом.

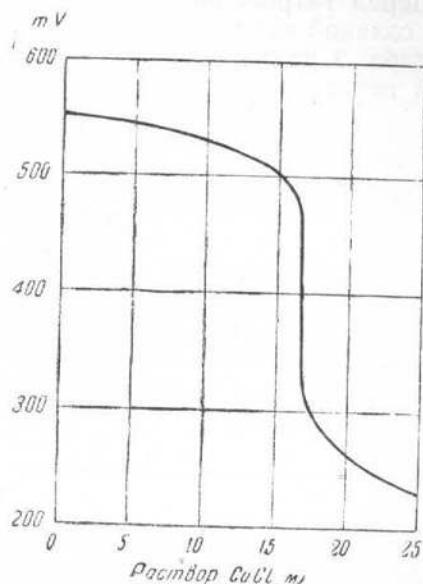
Проверка титра хлористой меди

Титр хлористой меди проверялся по 0.02 N раствору $K_2Cr_2O_7$. Результаты титрования бихромата хлористой медью изображены на фиг. 3.

и приведены в табл. 2. Как видно, титрование дает хорошие результаты.



Фиг. 3. Кривая титрования бихромата хлористой медью



Фиг. 4. Кривая титрования хлористой медью хлороплатината калия

Титрование бихромата хлористой медью

Температура 50° С. Взято для титрования 20 мл 0.02N раствора бихромата. Общий объем раствора 120 мл.

Таблица 2

Начальная кислотность раствора 2 мл HCl, уд. в. 1.19 в 120 мл (са 0.2 N HCl).

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	808		21.4	361	
21.0	692		21.5	330	3.1
21.1	673	1.9	21.6	319	1.1
21.2	651	2.2	21.7	313	0.6
21.3	624	2.7	22.0	296	
		26.3	23.0	267	
			25.0	244	

Мы начинали исследование с попытки воспроизвести на своей установке разработанный Мюллером и Тенцлером метод потенциометрического титрования хлористой медью соединений четырехвалентной платины.

В отличие от указанных авторов, мы пользовались в качестве объекта исследования не свободной платинохлористоводородной кислотой, а хлороплатинатом калия K_2PtCl_6 . В дальнейшем мы пользовались также и хлороплатинатом аммония.

Все препараты, примененные в настоящем исследовании, синтезированы в нашей лаборатории.

Титрование четырехвалентной платины

Титрование велось согласно условиям, указанным Мюллером и Тенцлером. Перед титрованием раствор подкислялся соответствующим количеством соляной кислоты. С скачок потенциала резкий, достигающий 200 mV.

В табл. 3 приведены результаты титрования, а на фиг. 4 изображена кривая титрования.

Таблица 3

Титрование хлористой медию хлороплатината калия

Температура 70°. Навеска растворена в 120 мл H_2O . Начальная кислотность раствора 0.5 мл HCl , уд. в. 1.19 на 120 мл раствора ($0.05\text{ N }HCl$).

% Pt в хлороплатинате;	
вычислено	40.16
найдено весовым анализом	40.15
найдено титрованием хлористой медию	40.17

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	554				2.3
10.0	532		16.6	451	6.3
11.0	527		16.7	388	3.4
12.0	521		16.8	354	1.7
13.0	518		16.9	337	1.2
14.0	511		17.0	325	
14.2	494	0.3	19.0	271	
16.3	491	0.7	21.0	253	
16.4	484	1.0			
16.5	474				

Таблица 4

Сводка опытов по купрометрическому титрованию K_2PtCl_6 Temperatura 70°; начальная кислотность 0.05 N HCl

Навеска K_2PtCl_6 , г	Объем титрующего раствора, мл	% Pt в K_2PtCl_6 (весовой анализ)	Найденный % Pt в K_2PtCl_6
0.0662	16.65	40.15	40.17
0.1312	29.45	40.15	40.37
0.1030	21.30	40.15	39.70
0.0869	18.10	40.15	40.06
0.0960	20.25	40.15	40.00
		Средний % Pt	40.06

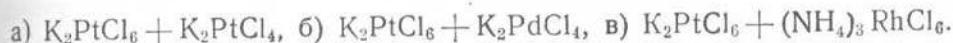
В табл. 4 приведена общая сводка опытов по купрометрическому титрованию K_2PtCl_6 .

Полученные результаты определения платины в хлороплатинате дали уверенность в том, что изменения, внесенные в метод Мюллера и Тенцлера, оправдывают себя в полной мере.

Определение четырехвалентной платины в присутствии соединений двухвалентной платины, двухвалентного палладия и трехвалентного родия

Как указывалось выше, Гринберг и Птицын решили задачу определения двухвалентной платины в присутствии соединений четырехвалентной платины и соединений других металлов, не окисляемых перманганатом.

Специально поставленными опытами мы решили обратную задачу. Нам удалось доказать применимость только что описанного метода купрометрического определения четырехвалентной платины также для систем:



Результаты титрования этих систем приведены в табл. 5, 6 и 7.

Таблица 5

Титрование хлористой медью системы $K_2PtCl_6 + K_2PtCl_4$

Температура 70°. Навески хлороплатината и хлороплатинита растворены в 120 мл воды. Начальная кислотность раствора 0.5 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора HCl (0.05N HCl).

% Pt в хлороплатинате:

вычислено	40.16
найдено весовым анализом	40.15
титрованием хлористой медью	40.08

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	590				8.5
4.0	566		17.50	375	2.6
9.0	538				1.4
13.0	515		17.60	349	
14.0	509				1.2
15.0	504		17.70	335	
16.0	497				0.8
17.0	487		17.80	323	
17.10	485	0.4	17.90	315	
					0.7
17.20	481	0.6	18.00	308	
17.30	475	1.5	19.00	275	
17.40	460		29.00	238	

Таблица 6

Титрование хлористой медью системы $K_2PtCl_6 + K_2PdCl_4$

Температура 65°. Навески хлороплатината и хлороплатинита растворены в 120 мл воды. Начальная кислотность раствора 0.5 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.05N HCl).

% Pt в хлороплатинате:

вычислено	40.16
найдено весовым анализом	40.15
" титрованием хлористой медью . .	40.21

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	584		21.4	382	3.7
5.0	578		21.5	370	1.2
10.0	550		21.6	364	0.6
15.0	515		21.7	360	
20.0	451		23.0	341	
21.0	437	0.4	25.0	264	
21.1	433	0.5	27.0	244	
21.2	428	0.9	29.0	234	
21.3	419				

Таблица 7

Титрование хлористой медью системы $K_2PtCl_6 + (NH_4)_3RhCl_6$

Температура 65°. Навески хлороплатината и хлорородиата растворены в 120 мл воды. Начальная кислотность раствора 0.5 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.05N HCl).

% Pt в хлороплатинате:

вычислено	40.16
найдено весовым анализом	40.15
" титрованием хлористой медью . .	40.04

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	627		14.4	340	2.7
1.0	594		14.5	313	1.8
9.0	514		14.6	295	0.6
11.0	484		14.7	289	
14.0	338	0.3	14.8	284	
14.1	395	0.4	17.0	236	0.5
14.2	391	0.5	19.0	224	
14.3	386	4.5			

Таким образом, доказана возможность определения четырехвалентной платины в присутствии Pt^{II} , Pd^{II} и Rh^{III} .

Во всех этих системах четырехвалентная платина определяется так же хорошо, как и без примесей.

Указанные ингредиенты не оказывают сколько-нибудь существенного влияния ни на потенциал скачка, ни на ход кривой титрования.

Результаты отдельных опытов сведены в табл. 8.

Таблица 8

Результаты опытов по определению четырехвалентной платины
Общий объем раствора 120 мл

K_2PtCl_6 , г	Добавка	Навеска, добавки г	Т-ра, °C	Начальн. кислотн. в норме HCl	% Pt	
					теоретич.	найдено
0.1066	K_2PtCl_4	0.0780	70	0.05	40.16	40.08
0.0872	K_2PtCl_4	0.1280	70	0.05	40.16	40.13
0.1152	K_2PdCl_4	0.1334	65	0.05	40.16	40.21
0.0838	K_2PdCl_4	0.0804	65	0.05	40.16	39.97
0.0782	$(NH_4)_3RhCl_6$	0.0948	65	0.05	40.16	40.04
0.117	$(NH_4)_3RhCl_6$	0.0840	65	0.05	40.16	39.97

Мы считаем нужным отметить необходимость строгого соблюдения условий титрования соединений четырехвалентной платины в смысле определенной кислотности и температуры.

На это указывали уже Мюллер и Тенцлер (4). Мы же со своей стороны можем полностью подтвердить, что сколько-нибудь значительное уклонение в сторону увеличения кислотности резко отражается на четкости и величине скачка (смазанный и незначительный скачок). Подобным же образом влияет и температура, если титрование вести ниже 60°.

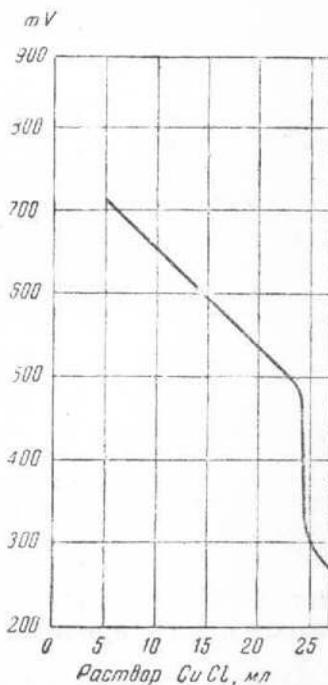
Определение четырехвалентного иридия

Поскольку хлороиридаты (гексахлороиридаты) являются более сильными окислителями, нежели хлороплатинаты (гексахлорплатеаты), можно было предполагать, что купрометрическое титрование окажется пригодным и для объемного определения четырехвалентного иридия. Поставленные опыты с синтезированным нами препаратом хлороиридата аммония $(NH_4)_2IrCl_6$ полностью подтвердили это предположение.

Легче идущее восстановление иона $IrCl_6^{4-}$ заставляет в данном случае избегать длительного нагревания раствора при температурах, превышающих 70°. Ведение титрования при 90° и выше, как правило, дает пониженные цифры для содержания иридия (см. табл. 10, последняя строка). При нагревании происходит восстановление Ir^{IV} в Ir^{III} .

В указанном случае раствор $(NH_4)_2IrCl_6$ нагревался в течение одного часа; более продолжительное нагревание дает еще более низкий процент содержания иридия. Условия кислотности играют в определении иридия значительно меньшую роль, чем в случае платины.

Иридий прекрасно определяется даже при такой кислотности, которая мешает определению платины. Об этом речь будет подробно итти ниже. В качестве иллюстрации метода приводим кривую титрования, изображенную на фиг. 5, и результаты одного из опытов (табл. 9).



Фиг. 5. Кривая титрования хлористой меди хлороиридатом аммония

Таблица 9

Титрование хлористой медью хлороиридата аммония

Температура 50°. Навеска растворена в 120 мл. воды. Начальная кислотность раствора 1 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.1N HCl).

% Ir в хлороиридате:

найдено весовым анализом 43.70
" титрованием хлористой медью . . 43.64

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	896		24.2	596	
1.0	776		24.3	571	2.5
10.0	701		24.4	441	13.0
15.0	695		24.5	421	2.0
20.0	685		24.6	411	1.0
21.0	669		24.7	407	0.4
22.0	650		26.0	400	
23.0	632		31.0	267	
23.5	622				
23.9	614	0.2			
24.0	612	0.7			
24.1	605	0.9			

В табл. 10 приведена общая сводка опытов по купротрическому титрованию $[(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6]$.

Таблица 10

Навеска $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6$, г	Объем титрующего раствора, мл	T-ра, °C	Начальн. кислотн. в норм. HCl	% Ir	
				теоретич.	найдено
0.2694	24.35	50	0.1	43.69	43.64
0.1245	11.65	50	0.1	43.69	43.68
0.1284	17.05	70	0.1	43.69	43.59
0.1401	16.95	70	0.1	43.69	43.52
0.1370	16.75	70	0.1	43.69	43.70
0.1744	22.85	70	0.1	43.69	44.01
0.1532	13.85	95	0.1	43.69	41.70 ¹

Определение четырехвалентного ирида в присутствии соединений трехвалентного ирида, двухвалентного палладия и трехвалентного родия

Своими опытами мы доказали возможность купротрического определения четырехвалентного ирида в системах:

- a) $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6 + (\text{NH}_4)_3 \text{IrCl}_6$; б) $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6 + \text{K}_2\text{PdCl}_4$;
в) $(\text{NH}_4)_2 \text{IrCl}_6 + (\text{NH}_4)_3 \text{RhCl}_6$.

¹ Нагревание при 95° велось в течение одного часа.

Результаты титрования этих систем приведены в табл. 12, 13 и 14. Титрование показало, что присутствие соединений двухвалентного палладия и трехвалентного родия не оказывает существенного влияния ни на потенциал скачка, ни на ход кривой титрования. При низкой начальной

Таблица 11

Общий объем раствора 120 мл

K_2IrCl_6 , г	Добавка	Навеска, г добавки	T-ра, °C	Начальн. кислотн. в норм. HCl	% Ir	
					теоретич.	найдено
0.1244	$(NH_4)_3IrCl_6$	0.0914	50	0.1	43.69	43.61
0.1454	$(NH_4)_3IrCl_6$	0.0496	50	0.1	43.69	43.78
0.1318	K_2PdCl_4	0.0874	60	0.1	43.69	43.61
0.1296	K_2PdCl_4	0.0798	60	0.1	43.69	43.54
0.1192	$(NH_4)_3RhCl_6$	0.1020	60	0.05	43.69	43.63
0.1464	$(NH_4)_3RhCl_6$	0.0571	60	0.1	43.69	43.73

Таблица 12

Титрование хлористой меди системы $(NH_4)_2IrCl_6 + (NH_4)_3IrCl_6$

Температура 50°. Навески хлороиридата и хлороиронида растворены в 120 мл воды
Начальная кислотность раствора 1 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.1 N HCl)

% Ir в хлороиронида:

вычислено 43.9
найдено весовым анализом 43.70
" титрованием хлористой меди 43.61

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	688		20.2	561	0.8
1.0	674				1.1
5.0	642		20.3	550	
10.0	630				6.2
15.0	616		20.4	388	
18.0	604				0.5
19.0	594		20.5	383	
19.9	578	0.3	20.6	380	0.3
20.0	575	0.6	23.0	285	
20.1	569		27.0	242	

кислотности раствора может произойти восстановление Pd^{II} до металлического палладия.

Как и следовало ожидать, прибавление к ионам $IrCl_6^{4-}$ ионов $IrCl_6^{3-}$ снижает начальный потенциал, но в дальнейшем никакого влияния на ход титрования не оказывает. В табл. 11 приведена сводка опытов по титрованию указанных систем.

Таблица 13

Титрование хлористой медью системы $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6 + \text{K}_2\text{PdCl}_4$

Температура 60°. Навески хлороиридата и хлоропалладита растворены в 120 мл воды. Начальная кислотность раствора 1 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.1 N HCl).

% Ir в хлороиридате:

вычислено	43.69
найдено весовым анализом %	43.70
" титрованием хлористой медью .	43.61

Объем раствора, мл	mV	ΔV_m	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	561		14.2	502	2.0
4.0	675		14.3	471	3.1
9.0	629		14.4	431	4.0
11.0	6.08		14.5	410	2.1
12.0	594		14.6	400	1.0
13.0	575		14.7	394	0.6
13.5	561				
13.9	547	0.5			
14.0	542	2.0			
14.1	522				

Таблица 14

Титрование хлористой медью системы $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6 + (\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$.

Температура 60°. Навески хлороиридата и хлорородиата растворены в 120 мл воды. Начальная кислотность раствора 0.5 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.05 N HCl).

% Ir в хлороиридате:

вычислено	43.69
найдено весовым анализом	43.70
" титрованием хлористой медью .	43.61

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	815		12.0	470	9.0
1.0	715		12.1	380	8.0
10.0	650		12.2	300	1.9
11.0	626		12.3	281	1.0
11.5	600	0.6	12.4	271	1.6
11.6	594	1.2	12.5	265	
11.7	582	1.3	13.0	239	
11.8	569	3.4	16.0	196	
11.9	535	6.5			

Определение четырехвалентной платины и четырехвалентного ирида при совместном их присутствии

Убедившись в пригодности купротитрования для разделенного определения четырехвалентной платины и четырехвалентного ирида, мы приступили к решению намеченной задачи нахождения объемного метода определения суммы Pt^{IV} и Ir^{IV}.

При этом был обнаружен ряд весьма интересных явлений.

Характер кривой титрования системы $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2IrCl_6$ раствором хлористой меди зависит от температуры опыта, кислотности среды, относительного количества иридата и платината в системе.

В зависимости от условий на кривой титрования будет или один общий скачок для суммы платины и иридия, или два последовательных скачка — иридевый и платиновый, или совсем не будет сколько-нибудь определенно выраженных скачков.

В табл. 15—18 приведена сводка результатов потенциометрического титрования $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2IrCl_6$.

Таблица 15
Молекулярное отношение ~ 0.5 ; температура 50°

Навеска, г	K_2PtCl_6	$(NH_4)_2IrCl_6$	Молекулярное отношение	Начальная кислотн. в норм. HCl	Колич. $CuCl$, идущее на титрование Ir^{IV} , мл		Колич. $CuCl$, идущее на титрование суммы $Pt^{IV} + Ir^{IV}$, мл	
					теоретич.	найдено	теоретич.	найдено
0.0668	0.1196		0.51	0.2	12.00	Отдельно не титруется	24.20	24.35
0.0948	0.1298		0.66	0.3	13.69	To же	31.87	31.85
0.0726	0.1455		0.45	0.5	15.06	18.05	28.72	28.85
0.0986	0.1084		0.93	0.9		Раствор не титруется		
0.0552	0.1018		0.51	1.5		To же		

Таблица 16
Молекулярное отношение ~ 0.5 ; температура 70°

Навеска, г	K_2PtCl_6	$(NH_4)_2IrCl_6$	Молекулярное отношение $n_{K_2PtCl_6}$ $n_{(NH_4)_2IrCl_6}$	Начальная кислотн. в норм. HCl	Колич. $CuCl$, идущее на титрование Ir^{IV} , мл		Колич. $CuCl$, идущее на титрование суммы $Pt^{IV} + Ir^{IV}$, мл	
					теоретич.	найдено	теоретич.	найдено
0.0643	0.1236		0.46	Без кислоты	11.99	Отдельно не титруется	23.33	23.55
0.0992	0.2070		0.44	"	10.26	To же	36.04	36.15
0.0540	0.1028		0.52	0.1	9.97	"	20.40	20.45
0.0556	0.1070		0.52	0.1	10.38	"	21.11	21.15
0.0510	0.1056		0.48	0.2	10.30	10.85	20.20	20.25
0.0632	0.1254		0.50	0.2	12.23	12.75	24.40	24.55
0.0738	0.1352		0.49	0.3	13.76	13.75	27.42	27.46
0.0864	0.1510		0.52	0.3	15.37	15.35	31.37	31.30

В табл. 19 приведены опытные данные титрования этой системы с общим скачком, в табл. 20 — данные титрования с двумя скачками (первый

Таблица 17

Молекулярное отношение ~ 2.0 ; температура 50°

Навеска, г		Молекулярное отношение	Начальн. кислотн. в норм. HCl	Колич. CuCl, идущее на титрование Ir ^{IV} , мл		Колич. CuCl, идущее на титрование суммы Pt ^{IV} + Ir ^{IV} , мл	
K ₂ PtCl ₆	(NH ₄) ₂ IrCl ₆			теоретич.	найдено	теоретич.	найдено ¹
1.1044	0.0502	1.89	Без кислоты	4.64	Отдельно не титруется	22.19	22.15
0.1128	0.0512	2.00	"	5.21	То же	26.09	25.96
0.1378	0.0530	2.58	0.1	6.55	"	40.69	40.65
0.1238	0.0578	1.95	0.1	5.82	"	28.74	28.75
0.1198	0.0484	2.46	0.3	Раствор не титруется		То же	
0.1452	0.0634	2.08	0.3				

Таблица 18

Молекулярное отношение ~ 2.0 ; температура 70°

Навеска, г		Молекулярное отношение	Начальн. кислотн. в норм. HCl	Количество CuCl, идущее на титрование Ir ^{IV} , мл		Колич. CuCl, идущее на титрование суммы Ir ^{IV} + Pt ^{IV} , мл	
K ₂ PtCl ₆	(NH ₄) ₂ IrCl ₆			теоретич.	найдено	теоретич.	найдено
0.1444	0.0932	1.41	Без кислоты	9.30	Отдельно не титруются	35.51	35.65
0.1268	0.0576	2.00	"	5.86	То же	29.33	29.35
0.1076	0.0472	2.07	0.1	4.08	5.85	21.01	21.05
0.1222	0.0528	2.10	0.1	5.39	7.65	28.01	28.15
0.1194	0.0628	1.73	0.2	5.74	5.75	25.64	25.65
0.0991	0.0476	1.89	0.2	4.25	4.25	20.35	20.45

отвечает окончанию восстановления IrCl_6^{4-} , второй — окончанию восстановления PtCl_6^{4-}).

На фиг. 6 изображена кривая титрования системы с двумя скачками, соответствующая данным, приведенным в табл. 20. Из табл. 15—18 видно:

1) сумма Pt^{IV} (в виде ионов PtCl_6^{4-}) и Ir^{IV} (ионы IrCl_6^{4-}) может быть определена с достаточной точностью с общим скачком потенциала при 70° . Начальная кислотность раствора при этом может колебаться от практического отсутствия до 0.3 N HCl. Это установлено для систем, в которых

“молекулярное отношение” $\frac{n_{\text{K}_2\text{PtCl}_6}}{n_{(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6}}$ колебалось в пределах 0.5—2.

Понижение температуры титрования ниже 70° влечет за собой уменьшение четкости скачка потенциала. Так, при 50° скачки очень невелики (1—1.5 mV на 0.01 мл), и потенциал устанавливается очень медленно (от получаса до двух часов).

Повышение температуры выше 70° непригодно, так как при этом имеет место частичное восстановление иридата до иридита, на что указывалось

¹ Скачок очень незначительный, потенциал устанавливается плохо.

Таблица 19

Титрование хлористой меди системы $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2IrCl_6$.

Температура 70° . Навески растворены в 120 мл воды. Кислота не добавлялась. Взято: K_2PtCl_6 — 0.1444 г, $(NH_4)_2IrCl_6$ — 0.0932 г. Количество раствора хлористой меди, необходимое для титрования: вычисленное — 35.51 мл, найденное — 35.65 мл.

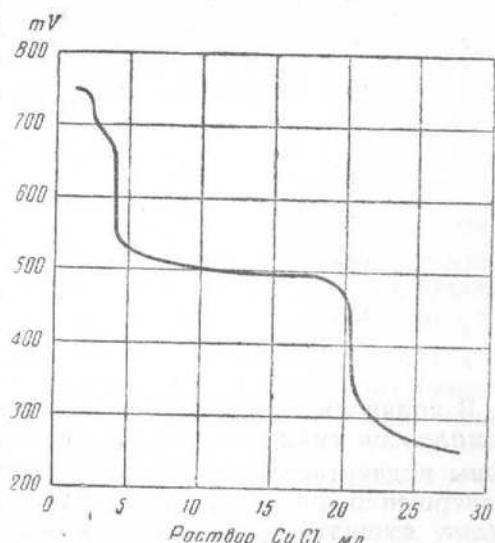
Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	790		35.6	421	
1.0	765		35.7	371	5.0
5.0	675		35.8	352	1.9
10.0	626		35.9	343	0.9
15.0	674		36.0	335	0.8
25.0	526		36.1	323	0.7
30.0	505		37.0	296	
33.0	490		39.0	271	
35.0	445		44.0	244	
35.5	440	1.9	49.0	233	

выше. Оптимальной температурой титрования суммы $Pt^{IV} + Ir^{IV}$ нужно считать температуру 70° с колебаниями $\pm 5^\circ$.

2) Наряду с определением суммы $Pt^{IV} + Ir^{IV}$ при некоторых условиях оказывается возможным также и определение Ir^{IV} с отдельным скачком. В этом случае на кривой титрования получаются два скачка, из которых первый соответствует окончанию восстановления $IrCl_6^{4-}$, а второй — окончанию восстановления $PtCl_6^{4-}$.

Условия возможности получения двух раздельных скачков определяются тремя указанными выше факторами, роль которых будет сейчас рассмотрена.

Влияние температуры на характер титрования сводится к тому, что при низких температурах (ниже 50°) слишком мала скорость реакции восстановления платины. При температурах выше 70° , как уже было указано выше, оказывается частичное термическое восстановление хлороиродата. Отсюда следует необходимость существования оптимальной температуры титрования. Однако этот температурный оптимум не представляет собой самодовлеющей величины: его значение может меняться в зависимости от других факторов и прежде всего от кислотности среды.



Фиг. 6. Кривая титрования хлористой меди системы $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2IrCl_6$

Кислотность среды имеет огромное влияние на характер кривой титрования. Это, повидимому, в первую очередь зависит от того, что, меняя кислотность, мы в то же время изменяем и концентрацию иона одновалентной меди, т. е. концентрацию восстановителя.

Таблица 20

Титрование хлористой меди системы $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2IrCl_6$. Температура 70°. Взято: K_2PtCl_6 — 0.0991 г, $(NH_4)_2IrCl_6$ — 0.0476 г.

Навески растворены в 120 мл. воды. Начальная кислотность раствора 2 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.2 N HCl). Количество раствора хлористой меди, необходимое для титрования:

Ir вычисленное — 4.25 мл
найденное — 4.25 "

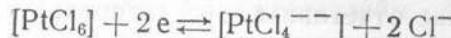
Ir + Pt вычисленное — 20.35 мл, найденное — 20.45

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	808		19.0	462	
1.0	753		20.0	458	0.2
2.0	749		20.1	456	0.4
3.0	694		20.2	452	0.7
3.5	680		20.3	445	1.0
3.8	671	0.3	20.4	435	8.7
3.9	668	0.4	20.5	348	0.8
4.0	664	0.4	20.6	340	0.6
4.1	660	0.9	20.7	334	0.4
4.2	651	10.1	20.8	330	
4.3	550	1.3	21.0	322	
4.4	537	0.2	24.0	276	
4.6	534	0.1	29.0	252	
10.0	504				
18.5	493				

В солянокислом растворе хлористой меди последняя находится в виде комплексов типа $H[CuCl_2]$ и, может быть, $H_2[CuCl_3]$. Эти комплексные ионы подвергаются вторичной диссоциации типа $[Cu^{+}Cl_2]^- \rightleftharpoons Cu^+ + 2 Cl^-$. Совершенно понятно, что увеличение концентрации соляной кислоты будет смещать равновесие в направлении уменьшения концентрации ионов Cu^+ . Этим объясняется, что в слабокислых растворах хлористая медь является гораздо более сильным восстановителем, нежели в сильно-кислых.

Во вторую очередь влияние кислотности среды сказывается и потому, что кислотность влияет на величину окислительно-восстановительного

потенциала интересующей нас титруемой системы. Так, по данным Гринберга, Птицына и Лаврентьева, нормальный потенциал системы



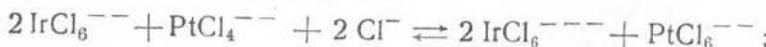
в 1 N NaCl равен 0.758 V, в то время как в 1 N HCl он снижается до 0.734 V.

Иридиевая система, разумеется, тоже чувствительна к влиянию кислотности, но в меньшей степени благодаря более высокому окислительно-восстановительному потенциальну этой системы.

Увеличивая кислотность, мы уменьшаем скорость восстановления хлороплатината и хлороиридата, причем в первом случае эффект гораздо больше.

Из сказанного ясно также влияние соотношения количеств хлороплатината и хлороиридата. Если в системе преобладает Pt^{IV} , влияние кислотности оказывается в большей степени. Для получения отдельного скачка, соответствующего окончанию восстановления IrCl_6^{--} , требуется меньшая кислотность раствора, нежели в случае, когда титруется раствор с большим содержанием Ir^{IV} по сравнению с Pt^{IV} .

Теоретическая возможность получения в данном случае двух раздельных скачков вытекает из соотношения окислительно-восстановительных потенциалов иридиевой и платиновой систем. Для случая, когда измерения производятся в 1 N растворе HCl, E_0 для хлороплатиновой системы составляет 0.734 V, а для иридиевой 1.021 V. Из этих данных можно рассчитать константу равновесия для процесса



$$K = \frac{[\text{PtCl}_6^{---}] [\text{IrCl}_6^{---}]^2}{[\text{PtCl}_4^{--}] [\text{IrCl}_6^{--}]^2} = 10^{9.6}.$$

Отсюда ясно, что в состоянии равновесия хлороиридат практически целиком восстанавливается хлороплатином, а это собственно и представляет собой условие теоретической возможности "раститровки".

Для наглядности приведем следующие расчеты.

Предположим, что в системе имеются эквивалентные количества IrCl_6^{--} и PtCl_6^{---} . В момент, когда оттитровано 99% хлороиридата,

$$E = 1.021 + 0.06 \lg \frac{1}{100} = 1.021 - 0.12 = 0.901 \text{ V},$$

а в момент, когда оттитрован 1% платината, $E = 0.734 + 0.03 \lg 99 = 0.734 + 0.06 = 0.794 \text{ V}$. Эти цифры с очевидностью указывают на принципиальную возможность получения отчетливого иридиевого скачка. Однако на самом деле соотношение сложнее, так как реакция между IrCl_6^{--} и PtCl_6^{---} протекает медленно. Медленность этого взаимодействия собственно и обуславливает возможность титрования суммы обоих окислителей с одним общим скачком. Если бы равновесие устанавливалось быстро, мы должны были бы иметь два раздельных скачка, за счет медленной реакции мы получаем один общий. Здесь речь идет о скорости реакции восстановления хлороиридата хлороплатином. Все факторы, которые влияют на скорость этого восстановления в направлении ее увеличения, облегчают появление на кривой титрования отдельного иридиевого скачка. Однако здесь приходится считаться также с факторами, влияющими на скорость восстановления хлороплатината ионами Cu^+ , ибо при замедлении этого процесса на кривой титрования может вообще не обнаружиться и платиновый скачок.

Наложение друг на друга этих "кинетических" факторов и придает этой системе в нашем случае известную "капризность". Нет ничего удивительного, что вполне отчетливая "раститровка" удавалась нам только при совершенно определенном соотношении разных факторов (температуры, кислотности и "молекулярного отношения"). Так, из табл. 18 видно, что два отчетливых раздельных скачка наблюдаются при начальной кислотности раствора 0.2 N HCl (температура при этом 70°, а молекуляр-

ное отношение $\frac{n_{K_2PtCl_6}}{n_{(NH_4)_2IrCl_6}} \approx 2$).

Если начальная кислотность раствора ниже 0.2 N HCl, иридиевый скачок наблюдается, но лежит выше теоретического значения. Если же при той же температуре изменить молекулярное отношение $\frac{n_{K_2PtCl_6}}{n_{(NH_4)_2IrCl_6}}$ до 0.5, то для получения двух раздельных скачков необходимо повышение начальной кислотности до 0.3 N (см. табл. 16). При более низкой начальной кислотности раствора также наблюдается отдельный иридиевый скачок, но его значение тоже выше теоретического.

Поскольку в интересующей нас системе крупнейшую роль играют кинетические факторы, нет ничего удивительного, что на характере кривой титрования оказывается также скорость прилиивания раствора хлористой меди. При быстром приливании хлористой меди платина будет титроваться в большей мере, чем при медленном (при постоянном значении кислотности), так как $PtCl_4^{2-}$ не будет успевать окисляться до $PtCl_6^{4-}$ — четырехвалентным иридием, и иридиевый скачок будет смазан. Для получения лучшего скачка потенциала, соответствующего окончанию титрования иридата, необходимо медленное приливание хлористой меди и выдер-

Таблица 21

Титрование хлористой медию системы $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2IrCl_6 + (NH_4)_3RhCl_6 + K_2PdCl_4$. Температура 65°. Взято: K_2PtCl_6 — 0.0950 г, $(NH_4)_2IrCl_6$ — 0.1612 г; $(NH_4)_3RhCl_6$ — 0.0718 г; K_2PdCl_4 — 0.0990 г. Навески растворены в 120 мл воды.

Начальная кислотность раствора 0.5 мл HCl, уд. в. 1.19 на 120 мл раствора (0.05 N HCl). Количество раствора хлористой меди, необходимое для титрования, вычисленное — 39.38 мл, найденное — 39.35 мл.

Объем раствора, мл	mV	ΔmV	Объем раствора, мл	mV	ΔmV
0.0	853		39.0	471	0.3
9.0	750		39.1	468	0.7
15.0	671		39.2	461	1.0
24.0	605		39.3	451	5.4
29.0	556		39.4	397	2.8
35.0	536		39.5	371	1.8
36.0	529		39.6	353	
37.0	517		39.7	349	0.4
38.0	494		49.0	216	

живание, чтобы дать возможность протечь реакции между IrCl_6^{4-} и PtCl_4^{4-} .

Кроме описанного выше, нами были поставлены опыты по определению суммы Pt^{IV} и Ir^{IV} в присутствии хлорородиата аммония и хлоропалладита калия.

Результаты одного из опытов приведены в табл. 21. Как видно, присутствие $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ и K_2PdCl_4 не оказывает заметного влияния ни на характер кривой титрования, ни на величину скачка потенциала (табл. 21).

Выводы

1. Дан краткий обзор литературы по объемным методам определения платиновых металлов.

2. На основе работ Мюллера и Тенцлера разработана упрощенная методика купрометрического титрования хлороплатинатов. Метод оказался пригодным для определения хлороплатината в присутствии хлоропалладита и хлорородиата.

3. Экспериментально показана возможность дифференциального объемного определения соединений четырехвалентной платины в присутствии производных двухвалентной платины.

4. Разработан купрометрический метод определения четырехвалентного иридия в форме хлороиридатов. Метод допускает определение хлороиридатов в присутствии хлоропалладитов и хлорородиатов.

5. Доказана возможность объемного определения суммы хлороиридата и хлороплатината (также в присутствии хлоропалладита и хлорородиата). Выяснены условия, влияющие на ход кривой титрования.

6. Установлена возможность разделенного объемного определения хлороиридата и хлороплатината при совместном нахождении в растворе. Показано влияние на этот процесс кислотности, температуры и относительного содержания обоих компонентов.

Поступило в редакцию 10 декабря 1942 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Peterson, Z. anorg. chem. 19, 61 (1899).
- А. А. Гринберг, Б. В. Птицын. Изв. Инст. платины, вып. II, 77 (1933).
- А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Инст. платины, вып. 12, 139.
- E. Müller, K. Tänzler. Z. analyt. Chem. 89, 339 (1932).
- А. А. Гринберг, Б. В. Птицын. ДАН СССР, вып. 6 (1933).
- S. Woo, Jost. J. Amer. Chem. Soc. 53, 884 (1931).
- А. А. Гринберг, Б. В. Птицын. ДАН СССР 2 (IX), 17, 1936.
- А. А. Гринберг, Ю. Л. Михелис. ДАН СССР, 2 (XI), 173 (1936).
- А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков. ДАН СССР 14, 119 (1937).
- А. А. Гринберг, Д. И. Рябчиков. Acta Physicochimica URSS 8 № 6 (1938); ЖФХ 12 (1938).
- А. А. Гринберг, Н. Н. Кац. Изв. АН СССР, 941 (1938).
- E. Müller, Stein. Z. f. Elektrochemie 36, 220 (1930).
- Ogawa. J. Chem. Soc. Japan 51, 192 (1930).
- А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев. ЖФХ 10, 661 (1937).
- А. А. Гринберг, Б. В. Птицын, В. Н. Лаврентьев. ДАН СССР 26, № 1 (1940).