

И. К. ПШЕНИЦЫН и И. В. ПРОКОФЬЕВА

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИРИДИЯ ТИТРОВАНИЕМ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

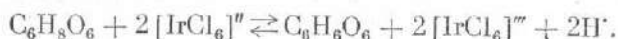
Аскорбиновая кислота находит применение в аналитической химии благодаря своим восстановительным свойствам, в частности, она с успехом применяется в объемном анализе. Этому способствует также возможность получения аскорбиновой кислоты в виде очень чистого препарата.

Наиболее характерным свойством аскорбиновой кислоты  $C_6H_8O_6$  является ее способность к обратимому окислению с образованием дегидроаскорбиновой кислоты  $C_6H_6O_6$ . Сильные окислители, как, например,  $KMnO_4$ , могут реагировать и с дегидроаскорбиновой кислотой, окисляя ее далее. По литературным данным [1], растворы аскорбиновой кислоты при хранении довольно быстро окисляются, особенно в присутствии следов солей тяжелых металлов, в частности, железа и меди. Если для приготовления раствора аскорбиновой кислоты применять дистиллированную воду, перегнанную из стеклянной посуды, то титр такого раствора довольно устойчив.

Аскорбиновая кислота для прямого титрования растворов трехвалентного железа впервые была применена Б. В. Птицыным и В. А. Козловым [2]. Конечную точку титрования авторы определяли потенциометрически. Л. Эрден и Е. Бодон [3] разработали визуальный метод определения железа (III) титрованием аскорбиновой кислотой с роданидом калия в качестве индикатора. Авторы указывают, что на холоду реакция восстановления трехвалентного железа аскорбиновой кислотой идет очень медленно, поэтому они рекомендуют титрование проводить при нагревании титруемого раствора до  $60^\circ$ . Согласно наблюдениям этих авторов кислород воздуха не влияет на результаты титрования. Этим методом железо(III) в количестве нескольких миллиграмм определяется с точностью 0,5%.

Нами была сделана попытка применить аскорбиновую кислоту для определения иридия (IV) в растворах комплексных хлоридов, как методом визуального титрования с дифениламином в качестве индикатора, так и методом потенциометрического титрования. Мы пользовались свежеприготовленными 0,01 — 0,02 н. растворами аскорбиновой кислоты, содержащими 2 мл  $HCl$  (уд. в. 1,19) на 1 л раствора. Кристаллическая аскорбиновая кислота растворялась в дистиллированной воде, перегнанной из стекла. Титр раствора аскорбиновой кислоты устанавливался визуально по раствору соли трехвалентного железа известной концентрации с роданидом аммония в качестве индикатора, а также методом потенциометрического титрования. Наблюдения, проведенные в лаборатории, показали, что свежеприготовленный раствор аскорбиновой кислоты сохраняет свой титр постоянным в течение 2-3 дней, после чего следует проверять титр раствора ежедневно.

Можно было предположить, что взаимодействие комплексного хлороиридата с аскорбиновой кислотой будет происходить согласно следующему уравнению:



Опытные данные подтверждают возможность такой реакции.

Для титрования применяли раствор хлороиридата аммония, содержащий примерно 1 мг иридия в 1 мл. Титр раствора определяли весовым путем.

В результате исследований были выявлены условия определения иридия (IV) аскорбиновой кислотой как визуальным методом, так и потенциометрическим.

**Визуальное титрование раствора хлороиридата аммония аскорбиновой кислотой.** Испытуемый раствор хлороиридата аммония подкисляли соляной или серной кислотой с таким расчетом, чтобы титруемый раствор был ~ 1 н. по кислоте. Объем раствора составлял 50—80 мл. Перед титрованием к нему добавляли 5 капель раствора индикатора дифениламина (0,1% -ный раствор в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Титрование производили при комнатной температуре без изоляции раствора от кислорода воздуха. Показателем конца титрования служил переход окраски раствора от фиолетовой к зеленовато-желтой при добавлении капли раствора аскорбиновой кислоты.

В табл. 1 приведены результаты определения иридия методом визуального титрования.

Таблица 1

Определение иридия методом визуального титрования

Взято Ir г	Найдено Ir	Аскорбиновая кислота, мл		Ошибка	
		рассчитано	затрачено	г	%
0,0053	0,0053	2,96	2,96	-0,0000	0,0
0,0053	0,0050	1,47	1,40	-0,0003	-5
0,0057	0,0054	1,32	1,25	-0,0003	-5,1
0,0106	0,0103	3,70	3,60	-0,0003	-2,8
0,0106	0,0101	2,94	2,80	-0,0005	-5,0

**Определение иридия (IV) методом потенциометрического титрования аскорбиновой кислотой.** Определение иридия производилось в тех же условиях, как и при визуальном титровании. Замечено, что изменение кислотности титруемого раствора в интервале 0,5—1,5 н. не отражается на результатах определения иридия. В качестве индикаторного электрода применялся платиновый электрод. Электродом сравнения служил каломельный электрод. Титрование проводилось при комнатной температуре при непрерывном перемешивании раствора. Потенциал индикаторного электрода устанавливался быстро, и скачок потенциала в эквивалентной точке был достаточно велик. Пример титрования раствора хлороиридата аммония аскорбиновой кислотой приведен в табл. 2 и на фиг. 1.

Табл. 3 содержит данные ряда опытов по определению иридия потенциометрическим титрованием.

Как видно из приведенных таблиц, определение иридия для исследованных концентраций происходит с достаточной точностью как визуальным, так и потенциометрическим методом. Обращает на себя внимание

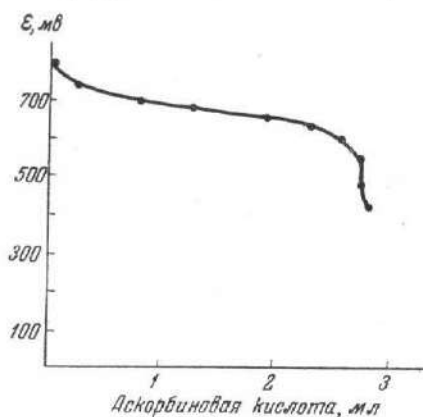
Таблица 2

Титрование  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  аскорбиновой кислотой

(Взято 0,0097 г Ir. Найдено 0,0095 г Ir. Ошибка — 2,1%. Рассчитанное количество 0,0181 н.  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  2,80 мл. Пошло на опыте 2,73 мл  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ )

$v$ , мл	$\Delta v$	$E$ , мв	$\Delta E$	$\frac{\Delta E}{\Delta v}$	$v$ , мл	$\Delta v$	$E$ , мв	$\Delta E$	$\frac{\Delta E}{\Delta v}$
0		785			2,54	0,27	618	28	104
0,25	0,25	743	42	—	2,70	0,15	571	47	313
0,80	0,55	708	35	—	2,73	0,03	491	80	2666
1,25	0,45	690	18	—	2,76	0,03	460	31	1033
1,90	0,35	663	27	—	2,79	0,03	453	7	233
2,27	0,37	646	17	46					

неизменно отрицательная ошибка, которая, по видимому, связана с тем, что продукты окисления аскорбиновой кислоты частично взаимодействуют



Фиг. 1. Титрование раствора  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$  аскорбиновой кислотой

с четырехвалентным иридием, восстанавливая его до трехвалентного состояния. Кроме того, выяснялась возможность определения иридия (IV) методом визуального титрования аскорбиновой кислотой в растворах, содержащих платину, родий, никель и медь. Как показали опыты, присутствие в растворе соединений четырехвалентной платины, трехвалентного родия и двухвалентного никеля не мешают определению иридия даже в том случае, если количество названных примесей значительно превышает содержание иридия в растворе. Присутствие в растворе меди (II) в малых количествах не мешает определению иридия, большое содержание ее в растворе приводит к пониженным результатам определения иридия. Следует отметить, что в случае присутствия платины (IV) окраска раствора в конце титрования с дифениламином в качестве индикатора изменяется от фиолетовой к желтой, при

Таблица 3

## Определение иридия методом потенциометрического титрования аскорбиновой кислотой

Взято Ir	Найдено Ir	Аскорбиновая кислота, мл		Ошибка	
		рассчитано	затрачено	г	%
0,0053	0,00524	2,96	2,92	—0,00006	—1,3
0,0053	0,00529	2,96	2,95	—0,00001	—0,3
0,0053	0,00526	2,58	2,56	—0,00004	—0,7
0,0026	0,00253	1,42	1,38	—0,00007	—2,9
0,0097	0,00967	2,74	2,73	—0,00003	—0,3
0,0057	0,0054	3,45	3,28	—0,0003	—5,1

наличии родия (III) — от фиолетовой к оранжевой, в присутствии меди (II) — от фиолетовой к зеленой. Конец титрования очень четкий. Данные по титрованию иридия в присутствии других металлов приведены в табл. 4.

Таблица 4

Титрование иридия аскорбиновой кислотой в присутствии других металлов

Ir	Взято, г				Аскорбиновая кислота, мл		Примечание
	Pt	Rh	Cu	Ni	рассчитано	затрачено	
0,0053	—	—	—	—	1,40	1,35	} Применялась аскорбиновая кислота 0,0195 н.
0,0053	0,0066	—	—	—	1,40	1,35	
0,0053	0,0132	—	—	—	1,40	1,35	
0,0053	0,0264	—	—	—	1,40	1,35	
0,0053	0,0502	—	—	—	1,40	1,35	
0,0053	—	0,0041	—	—	2,96	2,92	} Применялась аскорбиновая кислота 0,0092 н.
0,0053	—	—	—	—	2,96	2,96	
0,0053	—	0,0082	—	—	2,96	2,94	
0,0053	—	0,0246	—	—	2,96	2,94	
0,0053	—	0,0492	—	—	2,96	2,94	
0,0053	—	—	0,0009	—	2,96	2,96	
0,0053	—	—	0,0026	—	2,96	2,90	
0,0053	—	—	0,0052	—	2,96	2,90	
0,0053	—	—	0,0104	—	2,96	2,90	
0,0053	—	—	0,0209	—	2,96	2,84	
0,0053	—	—	—	0,0100	2,96	2,95	
0,0053	0,0132	0,0041	0,0052	0,0050	2,96	2,95	

ВЫВОДЫ

1. Выяснены условия определения иридия (IV) аскорбиновой кислотой методом визуального и потенциометрического титрования. Ошибка определения иридия достигает 5%.

2. Показана возможность определения иридия (IV) этими методами в присутствии Pt, Rh, Ni, Cu.

Поступило в редакцию  
12 мая 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Эрдей. Ж. анал. химии, 1953, 8, вып. 6, 356.
2. Б. В. Птицын и В. А. Козлов. Ж. анал. химии, 1949, 4, 35.
3. L. Erdey, E. Bodon. Anal. Chem., 1952, 24, № 2, 418.