

В. С. СЫРОКОМСКИЙ

**НОВЫЙ ОБЪЕМНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ (ВАНАДАТОМЕТРИЧЕСКИЙ)
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОСМИЯ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 12 V 1944)

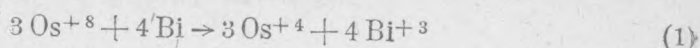
Для объемно-аналитического определения осмия известен лишь один классический индикаторный метод: иодометрический метод определения этого металла, предложенный Клобби (1), несколько улучшенный и видоизмененный работами Крауса и Вилькена (2), а также Кроуэлла и Киршмана (3). Метод мало удовлетворителен вследствие крайней трудности наблюдения эквивалентной точки и необходимости проводить титрование в токе инертного газа, вследствие чего он совершенно не применяется на практике. Кроме того Кроуэллом и его сотрудниками предложен ряд потенциометрических методов определения осмия (4), основанных на восстановлении соединений осмия до трехвалентных солями закиси титана и хрома. Эти методы, особенно титрование солями двухвалентного хрома, позволяют получить очень точные результаты, но также трудно применимы для массовых определений ввиду неудобств, связанных с хранением титрованных растворов и проведением титрования в атмосфере нейтрального газа (N_2 , H_2). Кроме того этим методам свойственны все неудобства, связанные с потенциометрическим наблюдением эквивалентной точки.

Перечисленные недостатки заставили нас заняться поисками более удобных методов определения осмия, обладающих достаточной точностью и простотой для возможности их массового применения. При разработке нового объемного метода определения осмия желательно было применить какой-либо окислительно-восстановительный метод, способный резко фиксировать эквивалентную точку при помощи новых редокси-индикаторов, что необходимо вследствие сильной окраски, свойственной комплексным ионам осмия в растворах.

В качестве окислителей нами были испытаны перманганат, бихромат и ванадат. Только применение последнего дало возможность разработать быстрый и точный объемный метод определения осмия.

Экспериментальная часть. Для проведения работы был приготовлен щелочный раствор четырехокси осмия, титр которого определялся обычным весовым методом: осаждением осмия в виде сернистого, с дальнейшим прокаливанием в струе водорода, охлаждением в струе углекислоты и взвешиванием в виде металла. Титр раствора осмия, на основании четырех хорошо совпадающих весовых определений, был найден равным $48 \cdot 10^{-5}$. Восстановление растворов осмия мы сочли наиболее удобным проводить при помощи металлического висмута. Этот металл с весьма высоким, относительно, нормальным потенциалом $+0,32$ вольта обладает рядом преимуществ перед другими восстановителями: а) ионы висмута переходят

в раствор только в стехиометрическом отношении на основании реакции:



вследствие нерастворимости висмута в слабых кислотах;

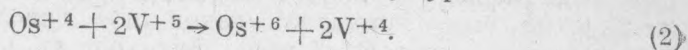
б) перешедшие в раствор ионы висмута в дальнейшем не мешают определению, так как они бесцветны и не окисляются применяемыми в аналитической практике окислителями;

в) висмут достаточно чист и не содержит примесей (Fe, Pb, Sb и др.) в таких количествах, чтобы они могли сказаться на результатах анализа. Восстановление подкисленных H_2SO_4 до 4–6 N растворов осмия производилось путем пропускания через висмутовый редуктор, впервые предложенный И. П. Алимариным⁽⁵⁾ для восстановления солей окиси железа. К восстановленным растворам осмия прибавлялся избыток 0,01 N раствора ванадата аммония в 6 N H_2SO_4 , и этот избыток немедленно оттитровывался 0,01 N раствором соли Мора в присутствии индикатора — 0,2% раствора фенилантрапилового кислоты, до изменения окраски раствора от вишнево-красного до желто-оранжевого. Переход очень резок и хорошо заметен от одной капли 0,01 N раствора закисного железа.

Прямое титрование восстановленных растворов осмия ванадатом не дает воспроизводимых результатов, так как индикатор окисляется раньше достижения эквивалентной точки, давая неясный размытый переход. Типичные результаты ванадатометрического определения осмия приведены в таблице.

Взято Os в г	Затрачено 0,01 N р-ра V ⁺⁵ в мл	Получено Os (по расчит. эквивал. 95,75) в г	Взято мэ Os (ат. вес 191,5)	Затрачено мэ V ⁺⁵
0,0024	2,45	0,00237	0,01254	0,02517
0,0048	5,00	0,00479	0,02508	0,05014
0,0072	7,50	0,0072	0,03762	0,07521
0,0096	10,00	0,0096	0,05016	0,1028

Обсуждение полученных результатов. На окисление одного миллиэквивалента Os затрачивается точно два мэ ванадия. Это говорит о том, что осмий окисляется на две ступени валентности, вероятно по следующему схематическому уравнению



Тот факт, что осмий окисляется ванадатом только до шестивалентного, доказывается также обстоятельством, что при окислении совершенно не замечается характерного запаха OsO_4 , который резко заметен при окислении перманганатом и бихроматом. KMnO_4 окисляет восстановленный раствор до бесцветных восьмивалентных соединений, но результаты очень неточны вследствие потерь OsO_4 в токе CO_2 . Ванадат в кислых растворах является очень удобным окислителем вследствие того, что редокси-потенциал системы $\text{V}^{+5}/\text{V}^{+4}$ можно изменять в широких пределах в зависимости от концентрации серной кислоты в растворах — от 0,95 до 1,45 V⁽⁶⁾.

Подобрав кислотность раствора ванадата и титруемого осмиевого раствора в пределах 4–8 N по отношению к серной кислоте, мы создаем потенциал, величина которого 1,08–1,12 V, обеспечивая окисление Os^{+4} до Os^{+6} , лежит значительно ниже того потенциала, который необходим для окисления до Os^{+8} (вероятно 1,2–1,25 V). Значительная чувствительность реакции ванадия с индикатором

и ничтожная индикаторная ошибка, присущая последнему (7), обеспечивает высокую точность определения осмия в пределах исследованных концентраций, которые могут быть, повидимому, значительно расширены.

Рекомендуемый ход работы при определении осмия. Висмутовый редуктор может быть изготовлен из обычной 50-мл бюретки со стеклянным краном. В узкую часть бюретки (над краном) кладут небольшой слой стеклянной ваты для поддержки слоя измельченного висмута, высотой около 100 мм. Висмут толчется в ступке и полученный порошок отсеивается так, чтобы отобрать зерна диаметром 0,3—0,6 мм, которые и служат для изготовления редуктора. Редуктор промывают 2—3 раза 4*N* серной кислотой, оставляя каждый раз слой кислоты на 2—3 мм выше слоя висмута, после чего приступают к восстановлению.

Раствор осмия подкисляют H_2SO_4 с таким расчетом, чтобы кислотность его лежала в пределах от 4 до 6*N*, и быстро переносят в редуктор, смывая 2—3 раза несколькими миллилитрами 6*N* H_2SO_4 . Объем восстановленного раствора с промывными водами не должен превышать емкости редуктора (около 40 мл). Открытием крана регулируют скорость пропускания раствора через редуктор в пределах 4—8 мл в минуту, дают раствору осмия стечь до уровня на 2—3 мм выше уровня слоя висмута, после чего промывают редуктор 3 раза 6*N* H_2SO_4 порциями по 15—20 мл, не обнажая слоя металлического висмута. Операция восстановления при правильно заряженном редукторе занимает не более 20—25 минут. К восстановленному раствору, собранному в колбу Эрленмейера емкостью в 250 мл, прибавляют избыток 0,01*N* раствора ванадата аммония в 6*N* H_2SO_4 , 3—4 капли 0,2% раствора индикатора (0,2 г фенилантраниловой кислоты растворяют при нагревании в 100 мл 0,2% раствора) и оттитровывают избыток ванадата 0,01*N* раствором соли Мора в 6*N* H_2SO_4 . Затем устанавливают соотношение между растворами соли Мора и ванадата и подсчитывают число миллилитров 0,01*N* раствора ванадата, затраченного на окисление осмия. Титр раствора ванадата аммония устанавливают по содержанию активного вещества V_2O_5 . Для этого берут несколько навесок химически чистого NH_4VO_3 весом около 0,2—0,3 г и осторожно прокаливает в платиновом тигле при 500—600° С до постоянного веса, смачивая 1—2 раза осадок V_2O_5 каплей HNO_3 уд. веса 1,4. Можно также установить титр раствора и объемным путем по навеске соли Мора, содержание закиси железа в которой установлено титрованием перманганатом или, лучше, трижды перекристаллизованным бихроматом в присутствии фенилантраниловой кислоты.

Расчет: вес Os в граммах = $0,09575 vk$, где v — число миллилитров ванадата, затраченного на титрование, k — коэффициент для приведения точно к 1*N* раствору, и $0,09575 = \frac{191,5}{2 \cdot 1000}$ — миллиэквивалент осмия, рассчитанный на основании уравнения (2).

Экспериментальная часть работы проведена инж. Н. Н. Прошенковой

Поступило
12 V 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. A. Klobbie, Chem. Zbl., II, 65 (1898). ² E. Krauss u. D. Wilken, Z. anorg. Chem., **145**, 151 (1925). ³ W. R. Crowell and H. D. Kirschman, J. Am. Chem. Soc., **51**, 178 (1929). ⁴ W. R. Crowell and H. D. Kirschman, *ibid.*, **51**, 1695 (1929); W. R. Crowell, *ibid.*, **54**, 1324 (1932); W. R. Crowell and H. L. Vaumbach, *ibid.*, **57**, 2607 (1935). ⁵ И. П. Алимарин и Б. И. Фрид, Завод. лабор., **9**, 1219 (1940). ⁶ В. С. Сырокомский и Л. К. Антропов, там же, **9**, 818 (1940). ⁷ В. С. Сырокомский и Ю. В. Клименко, там же, **7**, 1093 (1938).