

Volumetrische Mikroanalyse des Iridiums.

Von

G. Milazzo und L. Paoloni.

Istituto Superiore di Sanità, Rom.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 5. Aug. 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Okt. 1949.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹ berichtete einer von uns, daß die Goldmikroanalyse mittels einer titrierten Hydrochinonlösung mit o-Dianisidin als Indikator in Gegenwart von Iridium nicht ausführbar sei. Weitere Versuche mit einer goldfreien Iridiumlösung zeigten andererseits, daß ein direktes Verhältnis zwischen dem verbrauchten Volumen der Hydrochinonlösung und dem Volumen der Iridiumlösung vorliegt. Diese Beobachtung brachte uns auf die Vermutung, daß die Bestimmungsmethode für Gold auf Iridium übertragbar sei. Man konnte so hoffen, einen bemerkenswerten Fortschritt in der noch immer schwierigen Analyse der Platinmetalle zu erzielen.

Für die Iridiumanalyse sind schon verschiedene Methoden bekannt: 1. gravimetrische, welche jedoch die schwer auszuführende quantitative Abscheidung von den anderen Platinmetallen und außerdem eine Menge von mindestens 10 mg erfordern, damit der Wägefehler in Prozenten nicht zu groß wird²; 2. physikochemische Methoden: spektrographische³ und

¹ G. Milazzo, *Anal. Chim. Acta* **3**, 126 (1949).

² Vgl. z. B. *Berl-Lunge*, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, Bd. II, 8. Aufl., S. 1548. Berlin: Springer-Verlag. 1932. — *R. Gilchrist*, *J. Res. nat. Bur. Standards* **20**, 745 (1938). — *R. Gilchrist* und *E. Wichers*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 2565 (1935). — *L. Moser* und *H. Hackhofer*, *Mh. Chem.* **59**, 44 (1932).

³ Vgl. z. B. *A. R. Raper* und *D. F. Withers*, *Collected Papers on Metallurgical Analysis by the Spectrograph* **1945**, 144, aus: *Chem. Abstr.* **40**, 5663 (1946). — *J. M. Lopez de Azcona* und *P. Pardo*, *Spectrochim. Acta* **2**, 185 (1942). — *P. Pardo*, *Anal. fis. quim.* **37**, 321 (1941), aus: *Chem. Abstr.* **37**, 49 (1943).

potentiometrische⁴; sie sind jedoch langwierig und verlangen eine komplizierte, teure und nicht leicht zu behandelnde Apparatur.

Es sollte eine Bestimmungsmethode des Iridiums ausgearbeitet werden, die derjenigen des Goldes analog und gleichzeitig imstande ist, gute Resultate mit einfachen Mitteln zu erzielen. Dabei sind die folgenden Probleme zu lösen:

Erstens muß man feststellen, bis zu welcher Oxydationsstufe das vierwertige Iridium reduziert wird und ob und unter welchen Bedingungen die Reduktion quantitativ und in reproduzierbarer Weise verläuft. Zweitens muß man die Aufschlußbedingungen des metallischen, reinen oder mit anderen Metallen legierten Iridiums (in der Größenordnung von mg oder Zehntel mg) untersuchen, um es quantitativ und vierwertig in Lösung bringen zu können.

Als Ausgangspunkt der Lösung des ersten Problems dienten, außer der vorerwähnten Beobachtung bei der Goldanalyse, die Arbeiten von *Grynberg* und Mitarbeitern⁴. Daraus ergibt sich, daß die potentiometrische Bestimmung des als komplexes Anion IrCl_6^{2-} gelösten vierwertigen Iridiums durch Reduktion zu dreiwertigem möglich ist. Als Reduktionsmittel können titrierte Lösungen von Kaliumferrocyanid, Ferroammoniumsulfat, Kupferchlorür oder Titantrichlorid gebraucht werden; andererseits kann das Anion IrCl_6^{3-} potentiometrisch mittels einer titrierten Kaliumpermanganatlösung bestimmt werden. Es war daher sehr wahrscheinlich, daß dieselbe Reduktionsreaktion quantitativ mittels titrierter Hydrochinonlösung stattfinden kann. Da das Standardpotential des Systems $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{3-}$ etwa 1 V ist, mußte es möglich sein, das o-Dianisidin als Indikator zu gebrauchen.

Zur Prüfung dieser Annahme wurde aus technischem Iridium (das beträchtliche Mengen von Rh und Pt enthielt) Ammoniumchloroiridat dargestellt, das nach der Methode von *Sho-Chow Woo* und *Yost*⁴ weiter gereinigt wurde. Die gravimetrische Analyse dieses Chloroiridats (durch Reduktion im Wasserstoffstrom und Abkühlung im Kohlensäurestrom) ergab einen Gehalt an Iridium, der dem theoretischen entsprach. Die spektrographische Analyse⁵ hat weiter gezeigt, daß diese Methode gute Resultate

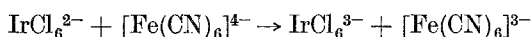
⁴ Vgl. z. B. *D. I. Ryabchikow* und *J. V. Nersesova*, Ann. Secteur platine Inst. chim. génér. URSS. 18, 100 (1945), aus: Chem. Abstr. 41, 5813 (1947). — *A. A. Grynberg*, *E. A. Maksimuk* und *B. V. Ptjzyn*, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. 51, 687 (1946), aus: Chem. Abstr. 41, 1949 (1947). — *M. P. Kozyar*, Chem. Abstr. 36, 1866 (1942). — *A. A. Grynberg* und *J. L. Michelis*, C. R. (Doklady) Acad. Sci. URSS. 1936 II, 179, aus: Chem. Zbl. 1937 I, 1210. — *A. A. Grynberg* und *B. W. Ptjzyn*, Chem. Zbl. 1935 I, 1743. — *Sho-Chow Woo* und *D. M. Yost*, J. Amer. chem. Soc. 53, 884 (1931).

⁵ Wir möchten hier auch unseren wärmsten Dank Herrn Prof. *A. Gatterer* der Vatikanischen Sternwarte ausdrücken; durch sein Entgegenkommen wurde der spektrographische Vergleich unserer Produkte mit seinen reinen Vergleichselektroden ermöglicht.

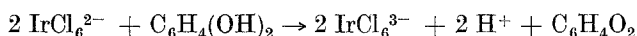
liefert. Aus dem Bogenspektrum kann man ersehen, daß das Rhodium vollständig entfernt worden ist, während einige Pt-Linien zeigen, daß die zurückgebliebene Platinmenge schätzungsweise unter 0,1% liegt.

Von diesem Produkt ausgehend, wurden verschiedene Lösungen von bekanntem Iridiumgehalt vorbereitet, welche dann potentiometrisch mit titrierter Kaliumferrocyanidlösung und darnach mit titrierter Kaliumpermanganatlösung analysiert wurden. Eine andere Reihe von Lösungen wurde mit Kaliumferrocyanid bzw. mit Hydrochinon und o-Dianisidin als Indikator titriert. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der betreffenden Bestimmungen wiedergegeben. Es wird angenommen, daß die folgenden analytischen Reaktionen stattfinden.

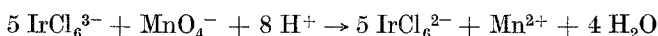
1. Reduktion mit $K_4[Fe(CN)_6]$:



2. Reduktion mit Hydrochinon:



3. Oxydation mit $KMnO_4$:



Die in der Tabelle angegebenen Zahlen sind Mittelwerte verschiedener Bestimmungen, die unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden.

Bevor wir die Ergebnisse, welche in der Tabelle 1 enthalten sind, eingehender besprechen, soll zuerst die endgültige Analysenmethode beschrieben werden.

a) *Potentiometrische Titrationen.* Die Iridiumlösung wird mit einer Salzsäurelösung bzw. einer Mischung aus Lösungen von Salzsäure und Natriumacetat (pH zwischen 0,5 und 1,0) auf 25 ccm verdünnt und dann mit einer Lösung von Kaliumferrocyanid (0,005 n) titriert⁶. Nach Beendigung der Reduktion gibt man einen kleinen Überschuß der Reduktionslösung zu und titriert mit Kaliumpermanganat (0,005 n).

Es ist nicht ratsam, mit Schwefelsäure anzusäuern, weil die Potentialsprünge an Steilheit verlieren und sich außerdem das Potential der Indikator-elektrode in Schwefelsäurelösung viel langsamer einstellt als in Salzsäurelösung.

Die Einstellung des Potentials in beiden Prozessen, Reduktion wie Oxydation, verläuft gegen Ende immer ziemlich langsam. Das zur Verfügung stehende Potentiometer⁷ mit drei Meßkreisen erlaubt höchstens drei gleichzeitige Parallelbestimmungen, die mit den erforderlichen Nebenoperationen einen vollen Arbeitstag beanspruchen.

b) *Titration mit o-Dianisidin.* Die zu titrierende Iridiumlösung wird

⁶ Die gebrauchten Mikrobüretten fassen 3 ccm und sind in 0,01 ccm geteilt. Die Volumina derselben sowie aller anderen Maßgefäße, die bei dieser Untersuchung gebraucht worden sind, wurden mittels Quecksilber kontrolliert; den gefundenen Abweichungen wurde Rechnung getragen.

⁷ Schleifdrahtpotentiometer auf $\pm 0,2$ mV genau von der Firma Cambridge Instrument Lim.

Tabelle 1.

mg Ir-theoretisch	Potentiometrische Bestimmungen						Bestimmung mit o-Dianisidin					
	Ferrocyanid			Permanganat			Ferrocyanid			Hydrochinon		
	mg Ir gefunden	Differenz mg	Fehler Prozent	mg Ir gefunden	Differenz mg	Fehler Prozent	mg Ir gefunden	Differenz "g	Fehler Prozent	mg Ir gefunden	Differenz mg	Fehler Prozent
6,105	—	—	—	—	—	—	6,051	- 0,054	- 0,9	—	—	—
5,970	—	—	—	—	—	—	6,066	+ 0,096	+ 1,6	5,777	- 0,193	- 3,2
2,795	—	—	—	2,827	+ 0,032	+ 1,1	2,791	- 0,004	- 0,1	—	—	—
2,560	2,543	- 0,017	- 0,7	2,616	+ 0,056	+ 2,2	2,535	- 0,025	- 1,0	—	—	—
2,560	2,534	- 0,026	- 1,0	2,626	+ 0,066	+ 2,6	2,561	+ 0,001	0	—	—	—
2,375	—	—	—	—	—	—	2,345	- 0,030	- 1,3	—	—	—
2,035	2,000	- 0,035	- 1,7	—	—	—	1,987	- 0,048	- 2,4	—	—	—
2,035	2,030	- 0,005	- 0,2	—	—	—	2,010	- 0,025	- 1,2	—	—	—
2,035	1,980	- 0,055	- 2,7	2,063	+ 0,028	+ 1,4	—	—	—	1,935	- 0,055	- 2,8
1,990	—	—	—	—	—	—	1,941	- 0,049	- 2,5	—	—	—
1,862	—	—	—	—	—	—	1,858	- 0,004	- 0,2	—	—	—
1,715	—	—	—	—	—	—	1,707	- 0,008	- 0,5	1,641	- 0,074	- 4,3
1,017	—	—	—	—	—	—	1,009	- 0,008	- 0,8	—	—	—
0,857	—	—	—	—	—	—	0,856	- 0,001	0	0,835	- 0,022	- 2,6
0,663	—	—	—	—	—	—	0,655	- 0,008	- 1,2	0,640	- 0,023	- 3,5
0,199	—	—	—	—	—	—	0,188	- 0,011	- 5,5	0,193	- 0,006	- 3,0

Mittlerer Fehler - 1,6 ± 1,2%

+ 1,8 ± 0,8%

- 1,3 ± 10%

- 3,2 ± 0,5%

wie bei der potentiometrischen Analyse verdünnt; nach Zugabe von 1 ccm Indikator⁸ wird mit Kaliumferrocyanid- bzw. Hydrochinonlösung⁹, 0,005 n, titriert.

Mit Ferrocyanid ist der Umschlag von rot über orange auf gelb für Lösungen, die bis etwa 3 mg Iridium in 20 bis 25 ccm gelöst enthalten, genügend scharf; in konzentrierteren Lösungen macht die Eigenfarbe des gebildeten Ferricyanids den Umschlag gegen Ende immer undeutlicher und somit den Fehler größer. Mit Hydrochinon ist dagegen der Umschlag von rot auf farblos sehr scharf.

Aus den Werten der Tabelle I lassen sich folgende Schlußfolgerungen ziehen:

1. Die Titration des vierwertigen Iridiums mit Kaliumferrocyanid gibt dieselben Ergebnisse, sei es, daß der Endpunkt potentiometrisch oder mit dem Indikator bestimmt wird. Die mittleren Fehler unterscheiden sich nur um 0,3%, was etwa einem halben Tropfen der titrierten Lösung entspricht; das heißt, die Abweichung liegt also im Bereiche der Versuchsfehler. Bemerkenswert ist, daß der bei der Bestimmung begangene Fehler bei niedrigeren Werten größer wird, was auf eine freiwillig beginnende Reduktion des in verdünnter Lösung wenig beständigen Iridiums hinweisen dürfte.

Andere, hier nicht näher beschriebene Versuche zeigen, daß die potentiometrische Titration auch im Falle des Hydrochinons zu denselben Ergebnissen wie die mit Indikatoren führt.

2. Beim Vergleiche beider Reihen paralleler Bestimmungen mit Kaliumferrocyanid und Hydrochinon beobachtet man allerdings einen kleinen Unterschied: die mit Hydrochinon erhaltenen Werte sind durchschnittlich um 2% niedriger als diejenigen mit Ferrocyanid. Ein analytischer Fehler von 2 bis 3% ist gewiß nicht zu vernachlässigen, trotzdem sind die Unterschiede absolut in der Größenordnung von Zehntel mg; eine größere Genauigkeit derartiger Bestimmungen ist schwer zu erreichen, wenn man nicht kompliziertere und empfindlichere Mikromethoden gebrauchen will, für welche von vornherein nicht feststeht, daß sie zu besseren Ergebnissen führen.

Wenn man die aus vielen Bestimmungen erhaltenen systematischen Durchschnittsabweichungen (wie schon gesagt, bedeutet jeder Tabellenwert den Durchschnittswert mehrerer, unter streng gleichen Bedingungen ausgeführter Bestimmungen) in Betracht zieht, kann man die entsprechende Korrektur anbringen und so innerhalb der Grenze des gewöhnlichen volumetrischen Versuchsfehlers genaue analytische Werte erzielen. Es ergibt sich des weiteren, daß die Titration viel einfacher

⁸ Die als Indikator gebrauchte o-Dianisidinlösung enthält 0,2 g o-Dianisidin und 1 ccm konz. Salzsäure auf 200 ccm Wasser.

⁹ Die Hydrochinonlösung wird mittels Zugabe von 20 ccm konz. Salzsäure pro Liter stabilisiert.

verläuft, wenn man anstatt des Potentiometers einen Redoxindikator gebraucht, dessen Färbungen geeignet sind und der ein Umschlagspotential von ungefähr $+ 0,8$ V aufweist. Das o-Dianisidin entspricht vollkommen diesen Anforderungen. Mit dieser Methode erhält man im Bereich zwischen 0,2 und 6 mg zufriedenstellende Ergebnisse.

Bei den potentiometrischen Bestimmungen mit Kaliumpermanganat erhält man Durchschnittsabweichungen in umgekehrtem Sinne, das heißt etwa um 2% mehr.

Aufschluß des metallischen Materials.

Das zweite Problem besteht im quantitativen Aufschluß des metallischen oder mit anderen Metallen legierten Iridiums. Die Literaturangaben über die Aufschlußbedingungen sind, besonders was die Temperatur betrifft, nicht übereinstimmend¹⁰. Aus zahlreichen Versuchen hat es sich ergeben, daß der Aufschluß sehr schwer ausführbar ist und unter genau bestimmten Bedingungen durchgeführt werden muß, um das Iridium quantitativ als lösliches Endprodukt ohne merkliche Verluste durch Sublimation zu erhalten. Nach den Literaturangaben liegt der Beginn des Iridiumaufschlusses im Chlorstrom bei Gegenwart von Natriumchlorid ungefähr bei 450 bis 500° C, wobei sich Natriumchloroiridat bildet. Das Existenzgebiet dieser Verbindung erstreckt sich nach *Puche*¹¹ bis 670° C. Bei dieser Temperatur ist aber der Aufschluß niemals quantitativ, auch wenn man von kleinen Iridiummengen (Zehntel mg) ausgeht und der Prozeß lange Zeit fortgesetzt wird. Um einen wirklich quantitativen Aufschluß zu erhalten, ist es notwendig, die Temperatur auf 800 bis 820° C zu erhöhen. Diese Bedingung, das heißt die hohe Temperatur, erleichtert den Aufschluß auch dadurch, daß das Natriumchlorid schmilzt, so daß Iridium und Natriumchlorid in engeren Kontakt kommen, was zum Aufschluß des Iridiums notwendig ist. Bei dieser Temperatur ist aber das Chloroiridat, auch wenn es schon bei der tieferen Temperatur entstand, nicht beständig und geht langsam in Chloroiridit über. Das Schmelzen der Masse ist für die Chlorierung nicht hinderlich. Wenn auch die Löslichkeit des Chlors im geschmolzenen Natriumchlorid sehr gering sein dürfte, so ist sie doch hinreichend, um die Reaktion glatt zu Ende zu führen.

Die Gegenwart von Feuchtigkeit im Reaktionsgemenge ist ein besonders heikler Punkt. Der Wasserdampf begünstigt nämlich, vielleicht durch Hydrolyse, die rasche Bildung eines unlöslichen, schwarzgrünen Sublimats das für weiteres Chlorieren unempfindlich ist und nicht einmal vom siedenden Königswasser angegriffen wird.

¹⁰ Vgl. *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl.; Iridium, S. 92. Berlin: Verlag Chemie, 1939.

¹¹ *F. Puche*, Ann. Chimie (11) 9, 233 (1938).

Die beste Methode, einen quantitativen Aufschluß in relativ kurzer Zeit zu erhalten, besteht darin, daß man ein inniges Gemisch von Iridium und Natriumchlorid im Gewichtsverhältnis von etwa 1 : 4 in einem Quarz- oder Porzellanschiffchen mit einer gesättigten Natriumchloridlösung befeuchtet, 1 Std. im Trockenschrank bei 120° C hält und dann in ein Quarzrohr einführt, das in einem kleinen Rohrofen erwärmt wird. Vor Beginn der Heizung läßt man über konz. Schwefelsäure getrocknetes Chlor sehr langsam durch das Rohr strömen; der Chlorstrom wird stets konstant gehalten. Die Temperatur soll nur sehr langsam bis auf etwa 820° erhöht werden. Auf

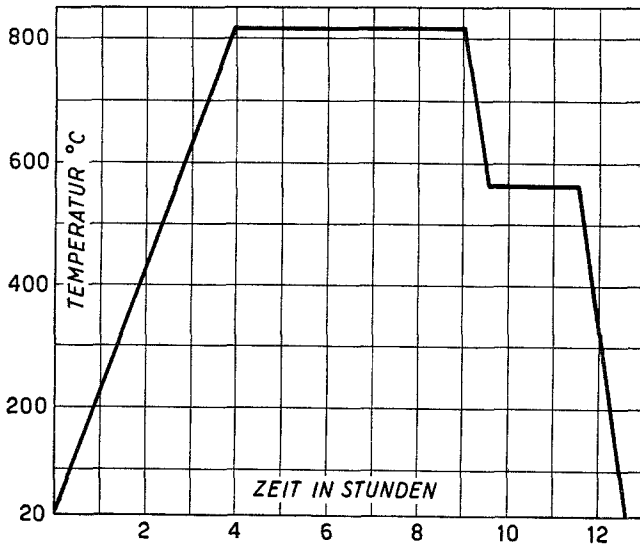


Abb. 1.

diese Weise bildet sich während der Erwärmung von 400° auf 670° Chloriridat, aber noch nicht quantitativ. Ein quantitativer Aufschluß wird erreicht, unter Bildung eines vollkommen löslichen Reaktionsproduktes, wenn die Temperatur noch 4 bis 5 Stdn. auf 800 bis 820° gehalten wird, worauf man erkalten läßt. Abb. 1 gibt graphisch das Temperatur-Zeit-Diagramm, das sich auf Grund der Versuche am besten bewährt hat, um den quantitativen Aufschluß mit möglichst kleiner Sublimatmenge durchführen zu können. Es empfiehlt sich, das äußere Ende des Quarzrohres mittels eines nassen Tuches kalt zu halten, damit alles Sublimat aufgefangen wird.

Das sich im Schiffchen befindliche Hauptprodukt bildet eine schwarze, geschmolzene und erstarrte Masse, die in 0,5 n Salzsäure völlig löslich ist. An den Wänden des Quarzrohres haftet ein rötliches bis schwarzes Sublimat, das ebenso in 0,5 n Salzsäure sofort löslich ist.

Es ist vorzuziehen, die Sublimatlösung für sich mit Königswasser einzudampfen, in einem Vakuumexsikkator bei gewöhnlicher Temperatur und vermindertem Druck über festem Natriumhydroxyd zu trocknen und mit 0,5 n Salzsäure wieder aufzunehmen. Man vereinigt diese Lösung mit der Hauptlösung des Produktes aus dem Schiffchen und füllt mit 0,5 n Salzsäure

auf. Falls das Ausgangsmaterial in größeren Stücken vorliegt, dauert der Aufschluß viel zu lange. In solchen Fällen ist es besser, die Probe unter einer Decke von geschmolzenem Salz mit Blei zu legieren (bei 1000° C) und das Blei mit verd. Salpetersäure zu lösen. Der Rückstand wird gewaschen und auf einem aschenfreien Filter gesammelt. Das so erhaltene pulverartige Iridium wird schließlich in der oben beschriebenen Weise mit Chlor und Natriumchlorid aufgeschlossen.

Analyse des aufgeschlossenen metallischen Iridiums.

Die so erhaltene Lösung bildet ein Gemisch von Chloroiridat und Chloroiridit in wechselndem Verhältnis, das in dieser Form für die Analyse nicht geeignet ist. Sie muß für die quantitative Iridiumbestimmung mittels der Ferrocyanid- oder Hydrochinonreaktion zuerst quantitativ zu Chloroiridat oxydiert werden.

In diesem Punkt sind wir einer neuen Schwierigkeit begegnet. Sie besteht in der Unbeständigkeit der verdünnten Chloroiridatlösungen, welche bei starken Verdünnungen zur Hydrolyse und Selbstreduktion neigen. Nach verschiedenen Versuchen hat sich die folgende Methode als geeignet erwiesen:

Ein Anteil der etwa 2 bis 3 mg Iridium enthaltenden Lösung wird in einem 3 bis 4 cm langen Probierrohr, dessen Boden leicht kegelförmig ist, auf dem Wasserbad bis auf das Volumen von 0,2 bis 0,3 ccm eingedampft und nach Zugabe von 0,5 ccm Königswasser in einem Vakuumexsikkator über festem Natriumhydroxyd unter vermindertem Druck getrocknet.

Tabelle 2.

Aufschluß- nummer	Iridium				
	Ausgangs- produkt	mg theo- retisch ¹²	mg gefunden	Differenz mg	Fehler Prozent
1	a	2,795	2,788	— 0,007	— 0,2
2	a	2,846	2,755	— 0,091	— 3,2
3	b	2,785	2,760	— 0,025	— 0,8
4	b	2,960	2,880	— 0,080	— 2,7

a = reines Iridium, durch Reduktion des Natriumchloroiridats erhalten.
b = technisch reines Iridium.

Wenn man, um Spritzen zu vermeiden, den Druck vorsichtig bis auf etwa 0,5 mm Hg vermindert, wobei stets ein Überschuß an Oxydationsmittel vorhanden sein soll, so erreicht man ein rasches Trocknen, wodurch das Natriumchloroiridat und der Überschuß von Natriumchlorid auskristallisieren. Es ist ratsam, diesen Vorgang einige Male zu wiederholen, wobei man zuerst mit einem Tropfen Wasser aufnimmt, dann 4 Tropfen konz.

¹² Um den Einfluß des Bürettenablesefehlers möglichst zu vermindern und die möglichen Fehler der Aufschlußmethode am deutlichsten herauszustellen, haben wir die Analyse stets mit etwa 3 mg Iridium durchgeführt, was ungefähr 3 ccm 0,005 n Reduktionslösung entspricht.

Salzsäure und 2 Tropfen konz. Salpetersäure zugibt, eindampft und wieder mit der gleichen Geschwindigkeit trocknet. Die Zugabe von Wasser ist unerlässlich, damit das eventuell in den Kristallen von Natriumchlorid eingeschlossene Chloroiridit der Oxydation nicht entzogen wird. Unter diesen Bedingungen erhält man beim Wiederauflösen des Produktes nach der oben beschriebenen Analysenmethode übereinstimmende Ergebnisse.

Die Angaben der Tabelle 2 zeigen ohne weiteres die Zuverlässigkeit dieser Methode für Aufschluß und Bestimmung.

Bemerkungen über die Methode.

Im allgemeinen gelten dieselben Bemerkungen, die in einer früheren Arbeit über die Goldanalyse¹ gemacht wurden. Beim Iridium sind jedoch einige Unterschiede hervorzuheben.

Das Potential des zu analysierenden elektrochemischen Systems $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_6^{3-}$ ist theoretisch nur vom Verhältnis der Aktivitäten abhängig und daher vom Absolutwert der Konzentrationen beider Anionen ziemlich unabhängig; indirekt wird es durch die Gegenwart der Kationen beeinflusst, die den Grad der Dissoziation und demnach die Aktivität der Ionen IrCl_6^{2-} und IrCl_6^{3-} verändern können. Dieser Einfluß ist aber nicht groß. Das Potential ist auch vom pH der Lösungen fast unabhängig. Da das Standardpotential des Systems etwa 1 V beträgt, ergibt sich ein effektives Potential, das positiver ist als das des Goldes für Lösungen, die die betreffenden Metalle in Konzentrationen gleicher Größenordnung enthalten. Das System besitzt daher ein größeres Oxydationsvermögen. Tatsächlich kann die Iridiumtitration (nicht wie die des Goldes) bei jedem genügend niedrigen pH-Wert ausgeführt werden, um damit Hydrolyseerscheinungen zu vermeiden. Im Bereiche zwischen $\text{pH} = 0$ und $\text{pH} = 3,5$ kann man die Titration mit Hydrochinon ohne irgendwelche Vorsichtsmaßregeln ausführen, so daß die Titration mit Hydrochinon besonders empfehlenswert scheint.

Die Anwendung von Kaliumferrocyanid gibt zwar geringere Durchschnittsabweichungen, hat aber folgende Nachteile: vor allem kann die bei großer Verdünnung rötlichgelbe Eigenfarbe des Kaliumferricyanids, das sich während der Reaktion bildet, den Umschlag des o-Dianisidins undeutlich machen; des weiteren ist zu bedenken, daß Ferro- und Ferricyanid mit vielen Metallen unter Bildung von Niederschlägen oder tiefgefärbten Produkten reagieren; die Ferrocyanidreaktion wäre daher bei Anwesenheit solcher Metalle unausführbar. In solchen Fällen müßte man zuerst deren Abscheidung bewirken, was beim Hydrochinon nicht nötig ist.

Die vorgeschlagene Analysenreaktion wird nur von einigen Metallen gestört, die gewöhnlich zusammen mit dem Iridium vorzufinden sind. Entsprechend der vorgeschlagenen Aufschluß-Analysenmethode und den aus der Literatur bekannten Redoxpotentialen sind es die folgenden:

Gold, Palladium, Osmium und Ruthenium. Tatsächlich ersieht man aus der Tabelle 3, daß die Redoxpotentiale der Verbindungen dieser Metalle, die sich wahrscheinlich während der nötigen Iridiumaufschlußoperation bilden, alle über 0,8 V liegen.

Tabelle 3.

System	Standardpotential
$\text{OsCl}_6^{3-} \rightarrow \text{OsCl}_6^{2-} + e$	+ 0,85
$\text{Ru}^{3+} \rightarrow \text{Ru}^{4+} + e$ in HCl 1 n	+ 0,874
$\text{Au} + 4 \text{Cl}^- \rightarrow \text{AuCl}_4^- + 3 e$	+ 1,00
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2 \text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_6^{2-} + 2 e$	+ 1,286

Da das Umschlagspotential des Indikators tiefer als das der vorerwähnten Systeme liegt, ist die Analyse des Iridiums in deren Gegenwart unausführbar. Wenn jedoch ihre Anwesenheit in der Probe festgestellt worden ist, kann man sie relativ leicht abtrennen: z. B. kann das Osmium durch NO_2 bei 276°C^{13} entfernt werden, ebenso das Ruthenium durch Destillation mit Cl_2 oder mit NaBrO_3^{14} , das Palladium mit Dimethylglyoxim¹⁵ und das Gold durch Hydrolyse des Iridats mit NaBr — NaBrO_3 -Lösung¹⁶.

Platin und Rhodium stören nur wegen der Eigenfarbe ihrer Verbindungen.

Zum Schluß ist noch zu erwähnen, daß die erhaltenen Ergebnisse eine ziemlich genaue Bestimmung des Umschlagspotentials des o-Dianisidins ermöglichen. Da die Volumina der potentiometrischen und der gewöhnlichen Bestimmungen gleicher Iridiummengen übereinstimmen, muß das Umschlagspotential bei der potentiometrischen Bestimmung gleich dem Umschlagspotential des o-Dianisidins sein. Es ergibt sich somit das Potential $0,79 \pm 0,2 \text{ V}$, was dem bei der vorerwähnten Arbeit über das Gold geschätzten Wert entspricht¹.

Zusammenfassung.

Es wird eine mikroanalytische Methode zur quantitativen Bestimmung von Iridium als Element oder in Legierung beschrieben. Mengen von 0,2 bis 6 mg der Probe werden, nach Aufschluß mit Cl_2 und NaCl und folgender Oxydation, mit Hydrochinon bzw. Kaliumferrocyanidlösung bei Gegenwart von o-Dianisidin als Indikator titriert. Der mittlere Fehler beträgt: $-1,3 \pm 1\%$ für die Ferrocyanid- und $-3,2 \pm 0,5\%$ für die Hydrochinontitration.

¹³ L. Wöhlers und L. Metz, Z. anorg. allg. Chem. **149**, 297 (1925).

¹⁴ Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl.; Nachweis und Bestimmung der Pt-Metalle, S. 494. Berlin: Verlag Chemie. 1940.

¹⁵ Ibid., S. 497.

¹⁶ L. Moser und H. Hackhofer, Mh. Chem. **59**, 44 (1932).