

53. Giulio MILAZZO e Leonello PAOLONI. — Microanalisi volumetrica dell'iridio.

Riassunto. — Viene proposto un metodo per l'analisi dell'iridio in quantità tra 0,2 e 6 mg sotto forma di metallo o di lega, per attacco con cloro e cloruro sodico, ossidazione totale dell'iridio a cloroiridato e titolazione mediante soluzione titolata di idrochinone, o di ferrocianuro potassico, in presenza di *o*-dianisidina come indicatore.

L'errore medio risulta $-1,3 \pm 1,0$ per la titolazione con ferrocianuro, e $-3,2 \pm 0,5\%$ per la titolazione con idrochinone.

Résumé. — On propose une nouvelle méthode pour le microdosage de l'iridium métallique, pur ou en alliage, dans des quantités de l'ordre du milligramme.

Cette méthode consiste à attaquer le matériel métallique, s'il est sous forme de poudre, par le chlore gazeux et le chlorure de sodium suivant un diagramme particulier de la température et du temps, de façon à obtenir l'attaque quantitative du matériel métallique de départ avec formation de la plus petite quantité possible de produit sublimé, qui doit être récupéré. Si le matériel métallique à examiner n'est pas en poudre, il faut d'abord le fondre avec du plomb sous une couche de fondant. En éliminant ensuite le plomb par l'acide nitrique dilué, on écarte en même temps les métaux non précieux éventuellement présents dans l'échantillon original, et les platinoïdes restent dans une forme pulvérulente.

Le produit de l'attaque, constitué par un mélange soluble de chloro-iridate et chloro-iridite de sodium, après concentration à petit volume, est oxydé plusieurs fois avec quelques gouttes d'eau régale et desséché chaque fois rapidement dans un dessiccateur à vide sur la soude caustique solide. Après avoir repris le produit par l'acide chlorhydrique 0,1 ~ 0,5 *n*, on effectue le dosage par une solution 0,005 *n* d'hydroquinone (ou de ferrocyanure de potassium, le premier étant toutefois préférable), en employant l'*o*-dianisidine comme indicateur.

La réaction analytique peut être gênée par l'or, le palladium, l'osmium et le ruthénium, qui doivent par conséquent être éliminés, s'ils sont présents dans l'échantillon original, avant d'effectuer le dosage de l'iridium. Le platine et le rhodium empêchent la détermination du point final de la réaction seulement s'ils sont présents dans des quantités considérables, à cause de la coloration caractéristique de leurs composés.

Summary. — A new method is proposed for the microdetermination of metallic iridium, either pure or in alloys, in quantities of the order of milligrams.

This method consists in attacking the metallic material, if it is in the form of powder, by gaseous chlorine and sodium chloride according to a particular temperature-time diagram, so that this metallic material will be quantitatively attacked with the smallest possible formation of sublimed product, which must then be recovered. If the material taken for the microdetermination is not a powder, it must first be fused with lead under a layer of flux. Lead being then eliminated by diluted nitric acid, non-noble metals, if present in the original sample, are at the same time removed, and the metals of the platinum group are left in the form of a powder.

The product of the attack, constituted by a soluble mixture of sodium iridic chloride and sodium iridous chloride, after being concentrated to a small volume, is oxidized several times with a few drops of aqua regia and desiccated each time in a vacuum-desiccator over sodium hydroxide. After addition of 0,1–0,5 *N* hydrochloric acid, the titration is effected by means of a 0.005 *N* solution of hydroquinone (or of potassium ferrocyanide, though hydroquinone is preferable), using *o*-dianisidine as indicator.

The analytical reaction may be interfered with by gold, palladium, osmium and ruthenium, which metals must therefore be removed, if present in the original sample, previous to proceeding to the determination of iridium. Platinum and rhodium interfere with the determination of the reaction endpoint only if they are present in considerable amounts, owing to the characteristic coloration of their compounds.

Zusammenfassung. — Es wird eine neue Methode zur quantitativen Mikrobestimmung des metallischen Iridiums, rein oder in Legierung, in der Milligrammgrößenordnung vorgeschlagen.

Diese Methode besteht darin, dass das metallische Material, wenn es in Pulverform vorliegt, mit Natriumchlorid im Chlorstrom, nach einem bestimmten Temperatur - Zeit Diagramm aufgeschlossen wird. Man erzielt somit einen quantitativen Aufschluss des metallischen Ausgangsmaterials mit der kleinst möglichen Sublimatmenge, die zurückgewonnen werden muss. Wenn das Ausgangsmaterial nicht pulverförmig ist, muss es unter einer Decke eines Flussmittels mit Blei legiert werden. Das Blei wird dann mit Salpetersäure gelöst, wobei auch etwaige vorhandene unedle Metalle entfernt werden und die Platinoide in Pulverform zurück bleiben.

Das Aufschlussprodukt, welches aus einer löslichen Mischung von Natrium-chloriridat und - Chloriridit besteht, wird eingedämpft und mehrmals mit einigen Tropfen Königswasser oxydiert, dabei jedesmal in einem Vakuumexsikkator über festem Natriumhydroxyd getrocknet. Der

Rückstand wird mit ca. 0,1—0,5 *n* Salzsäure aufgenommen und mit 0.005 *n* Hydrochinonlösung oder Kaliumferrozyanidlösung (doch ist erstere vorzuziehen), und *o*-Dianisidin als Indikator titriert.

Die analytische Reaktion kann durch Gold, Palladium, Osmium und Ruthenium gestört werden. Diese Metalle müssen deshalb schon vor der Iridiumbestimmung aus dem Ausgangsmaterial entfernt werden. Platin und Rhodium beeinflussen die Bestimmung des Endpunktes der Reaktion, wegen der Farbe ihrer Verbindungen, nur wenn sie in grösseren Mengen vorhanden sind.

In un lavoro pubblicato recentemente ⁽¹⁾ uno di noi aveva fatto l'osservazione che la microanalisi dell'oro per mezzo di una soluzione titolata di idrochinone, con *o*-dianisidina come indicatore, non era possibile in presenza di iridio. Inoltre provando su una soluzione di iridio in assenza di oro si era constatata una proporzionalità diretta tra volume consumato della soluzione di idrochinone e volume prelevato della soluzione di iridio. Questa osservazione fece ritenere possibile l'estensione all'iridio del metodo usato per l'oro: si sarebbe così apportato un contributo all'analisi dei platinoidi, che ancora non è soddisfacente. Infatti per l'analisi dell'iridio esistono: metodi gravimetrici, che richiedono la separazione quantitativa degli altri platinoidi, di difficile esecuzione, e che richiedono inoltre una quantità superiore ai 10 mg affinché l'errore percentuale, con le comuni bilance analitiche, non sia troppo forte ⁽²⁾; oppure metodi fisici [spettrografici ⁽³⁾, o potenziometrici ⁽⁴⁾] che oltre ad essere di lunga esecuzione richiedono un'attrezzatura sovente complessa, costosa e di maneggio non semplice.

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

(2) Cfr. per es. BERL-LUNGE, *Chemisch-technische Untersuchungsmethoden*, 8ª ed., Springer, Berlino, vol. II, pag. 1548 (1932); R. GILCHRIST, *J. Res. Nat. Bureau Standards*, **20**, 745 (1938); R. GILCHRIST e E. WICHES, *J. Am. chem. Soc.*, **57**, 2665 (1935); L. MOSER e H. HACKHOFER, *Monatsh. Chem.*, **59**, 44 (1932).

(3) Cfr. per es. A. R. RAPER e D. F. WITHERS, *Collected Papers on metallurgical analysis by the spectrograph*, 1945, 144 rec. in *C. A.*, **40**, 5663 (1946); P. PARDO, *Anal. fis. y. quim.*, **37**, 321 (1941) rec. in *C. A.*, **37**, 49 (1943); J. M. LOPEZ DE AZCONA e P. PARDO, *Spectrochim. Acta*, **2**, 185 (1942).

(4) Cfr. per es., D. I. RYABCHIKOW e S. V. NERSESOVA, *Ann. Secteur platine Inst. chim. gén. U.S.S.R.*, **18**, 100 (1945) rec. *C. A.*, **41**, 5813 (1947); A. A. GRYNBERG, E. A. MAKSIMUK e B. V. PTIZYM, *Compt Rend. Acad. sci. U.R.S.S.*, **51**, 687 (1946) rec. *C. A.*, **41**, 1949 (1947); M. P. KOZYAR, *C. A.*, **36**, 1866 (1942); A. A. GRYNBERG e J. L. MICHELIS, *Compt. rend. Acad. sci. U.R.S.S.*, 1936, II, 179, rec. *Chem. Zentr.*, 1937, I, 1210; A. A. GRYNBERG e B. W. PTIZYM, *Chem. Zentr.*, 1935, I, 1743; SHO-CHOW WOO e D. M. YOST, *J. Am. chem. Soc.*, **53**, 884 (1931).

Volendo applicare per l'iridio un metodo analogo a quello utilizzato per l'oro, che desse cioè buoni risultati con mezzi sperimentali semplici, si dovevano risolvere due questioni:

1) determinare quale fosse la reazione di riduzione dell'iridio tetraivalente e vedere se, e in quali condizioni, essa fosse quantitativa e riproducibile;

2) in secondo luogo si dovevano trovare le condizioni di attacco quantitativo dell'iridio metallico, puro o in lega (in quantità dell'ordine di grandezza dei mg o dei cg), per portarlo in soluzione quantitativamente allo stato tetraivalente.

DETERMINAZIONE DELLA REAZIONE ANALITICA E SUO CONTROLLO

Come punto di partenza per la risoluzione di questa parte del problema sono serviti, oltre alla osservazione già citata a proposito dell'oro, i lavori sulla determinazione potenziometrica dell'iridio di Grynberg e coll. (4) in base ai quali in una soluzione contenente iridio tetraivalente, come anione complesso IrCl_6'' , è possibile la sua determinazione potenziometrica riducendolo a trivalente, come IrCl_6''' , mediante soluzione titolata di ferrocianuro potassico, o di solfato ferroso ammonico, o di cloruro ramoso, o di cloruro titanoso. E viceversa secondo gli stessi autori l'anione IrCl_6''' può essere determinato, sempre potenziometricamente, mediante soluzione titolata di permanganato potassico. Ne risultava quindi altamente probabile l'ipotesi che la stessa reazione di riduzione potesse essere condotta quantitativamente mediante soluzione titolata di idrochinone.

Dato che il potenziale normale del sistema $\text{IrCl}_6''/\text{IrCl}_6'''$ è di circa 1 V doveva essere possibile usare la *o*-dianisidina come indicatore. Allo scopo di controllare tale ipotesi si è preparata una certa quantità di cloroiridato di ammonio (partendo da iridio commerciale impuro per notevoli quantità di rodio e platino) e purificandolo secondo il metodo di Sho-Chow Woo e Yost (4). L'analisi gravimetrica di tale cloroiridato (per riduzione in corrente di idrogeno e raffreddamento in corrente di anidride carbonica) ha dato un contenuto di iridio corrispondente al teorico. L'analisi spettrografica ha dimostrato la bontà del metodo di purificazione: lo spettro del cloroiridato dimostra infatti che il rodio è stato eliminato quantitativamente mentre sono visibili ancora debolmente alcune delle righe ultime del platino. La quantità di platino rimasta può essere valutata grossolanamente inferiore a 0,1% (*).

(*) Ci sia lecito esprimere anche qui i nostri ringraziamenti al prof. A. Gatterer della Specola Vaticana che con la sua abituale gentilezza ha permesso il confronto dei nostri prodotti con i suoi elettrodi campione.

Partendo da tale prodotto si sono preparate varie soluzioni a contenuto noto di iridio. Ognuna di esse è stata analizzata potenziometricamente riducendo con soluzione titolata di $K_4[Fe(CN)_6]$, ancora potenziometricamente, come controllo, ossidando dopo la suddetta riduzione, con soluzione titolata di $KMnO_4$. Un'altra serie di soluzioni a contenuto noto di iridio è stata analizzata con $K_4[Fe(CN)_6]$ e rispettivamente con idrochinone usando la *o*-dianisidina come indicatore per riconoscere il punto finale della reazione. Nella tabella I sono raccolti i risultati delle suddette determinazioni ammettendo che per riduzione dell'anione $IrCl_6^{''}$ si ottenga l'anione $IrCl_6^{'''}$, e viceversa per ossidazione. Nella tabella I ogni numero è già la media di varie determinazioni condotte nelle stesse condizioni.

TABELLA I.

Iridio teorico mg	Determinazioni potenziometriche						Determinazione con <i>o</i> -dianisina					
	Ferrocianuro			Permanganato			Ferrocianuro			Idrochinone		
	Ir trov. mg	Diff. mg	Err. %	Ir trov. mg	Diff. mg	Err. %	Ir trov. mg	Diff. mg	Err. %	Ir trov. mg	Diff. mg	Err. %
6,105							6,051	-0,054	-0,9			
5,970							6,066	+0,096	+1,6	5,777	-0,19	-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			
»	2,534	-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			
»	2,030	-0,005	-0,2				2,010	-0,025	-1,2			
»	1,980	-0,055	-2,7	2,063	+0,028	+1,4						
1,990							1,941	-0,049	-2,5	1,935	-0,055	-2,8
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							0,656	-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
Media errori	- 1,6 ± 1,2 %			- 1,8 ± 0,8 %			- 1,3 ± 1,0 %			- 3,2 ± 0,5 %		

Prima di discutere in dettaglio i risultati della tabella sarà conveniente esporre il metodo definitivo di analisi adottato dopo numerose prove.

a) *Titolazioni potenziometriche.* — La soluzione contenente l'iridio da titolare viene portata a circa 25 cm³ con soluzione acida per acido cloridrico, oppure con soluzione tampone acetato sodico-acido cloridrico in modo che il pH sia compreso tra 0,5 e 1,0, quindi viene ridotto con ferrocianuro potassico 0,005 *n* usando una microburetta da 3 cm³ divisa in 0,01 cm³ (*). Finita la reazione di riduzione dopo aver aggiunto un piccolo

(*) Di tutti i recipienti tarati usati in questa ricerca (palloni e burette) è stato controllato il volume mediante pesate con mercurio e si è tenuto conto delle deviazioni riscontrate.

eccesso di riducente si titola con permanganato 0,005 *n*. Da notare che non è conveniente acidificare con acido solforico perchè si ottengono salti di potenziale meno netti e perchè il potenziale assunto dall'elettrodo indicatore si stabilizza molto più lentamente. Entrambe le determinazioni, la riduzione e l'ossidazione, verso la fine diventano estremamente lente cosicchè per un'analisi (o al massimo per tre in serie, quanti sono i circuiti di misura del potenziometro (*) a nostra disposizione) tra il tempo necessario per portare a costanza la tensione dell'accumulatore, la determinazione potenziometrica vera e propria e le operazioni accessorie, occorre in pratica una giornata intera di lavoro.

b) *Titolazioni con indicatore o-dianisidina*. — La soluzione contenente l'iridio da titolare viene diluita come per la titolazione potenziometrica, addizionata di 1 cm³ di indicatore (**) e titolata con soluzione di ferrocianuro e rispettivamente di idrochinone (***) 0,005 *n*. Il viraggio con ferrocianuro è molto netto dal rosso al giallo molto pallido, passando attraverso l'aranciato, per soluzioni contenenti fino a circa 3 mg di iridio in 20-25 cm³ di soluzione, in soluzioni più concentrate il colore proprio del ferricianuro formatosi rende il viraggio sempre meno nitido e quindi l'errore maggiore. Con idrochinone invece il viraggio è molto nitido dal rosso all'incolore.

Dai dati della tabella si possono trarre le seguenti deduzioni:

1) La titolazione dell'iridio tetraivalente con ferrocianuro sia potenziometricamente sia con indicatore dà gli stessi risultati; l'errore medio differisce soltanto del 0,3% che corrisponde a circa ½ goccia di soluzione titolante, cioè rientra nei limiti di errore sperimentale. E' da notare che l'errore per tale determinazione è sistematico in meno e probabilmente è dovuto ad un inizio di riduzione spontanea dell'iridio tetraivalente poco stabile in soluzioni diluite.

Da alcune esperienze preliminari, non riportate in dettaglio, risulta che anche nel caso dell'idrochinone la titolazione potenziometrica dà gli stessi risultati della titolazione con indicatore.

2) Confrontando le due serie di determinazioni parallele con soluzioni di ferrocianuro e rispettivamente di idrochinone si nota una leggera discordanza: l'idrochinone dà valori del 2% in media più bassi che non il ferrocianuro. E' però da tener presente che, sebbene un errore analitico

(*) Potenziometro a filo costruito dalla Cambridge Instrument Lim. esatto a $\pm 0,2$ mV.

(**) La soluzione di o-dianisidina usata come indicatore contiene 0,2 g di indicatore + 1 cm³ di acido cloridrico concentrato in 200 cm³ di acqua.

(***) La soluzione di idrochinone viene stabilizzata mediante l'aggiunta di 20 cm³ di acido cloridrico concentrato per litro.

del 2-3% sia tutt'altro che trascurabile, pur tuttavia le differenze in valore assoluto sono dell'ordine di grandezza dei centesimi di mg e che è molto difficile aumentare l'esattezza di tali determinazioni a meno di non passare a micro-metodi molto più complessi e delicati e per i quali non è detto a priori che debbano dare risultati percentualmente migliori. Tenendo conto delle deviazioni medie sistematiche ricavate dal notevole numero di determinazioni eseguite (come si è già detto, ogni dato della tabella è la media di parecchie determinazioni eseguite in condizioni rigorosamente uguali), si possono applicare le correzioni relative ed ottenere dati esatti di analisi entro i limiti del normale errore sperimentale delle determinazioni volumetriche.

Risulta quindi assodato che la titolazione può essere condotta molto più semplicemente usando invece, del potenziometro un indicatore di ossido-riduzione adatto come colorazioni ed il cui potenziale di viraggio giaccia intorno a + 0,8 V. La o-dianisidina si è dimostrata perfettamente corrispondente a tale scopo. Con tale metodo nel campo compreso tra 0,2 e 6 mg si ottengono risultati soddisfacenti.

Nelle titolazioni potenziometriche con permanganato si riscontra una deviazione media di segno opposto e cioè circa il 2% in più, della quale non è stata ulteriormente approfondita la causa.

ATTACCO DEL MATERIALE METALLICO.

Il secondo punto da risolvere era l'attacco quantitativo dell'iridio metallico da solo o in lega con altri metalli. Per le condizioni di attacco i dati della letteratura non sono molto concordanti ⁽⁵⁾ particolarmente nei riguardi della temperatura. Nel corso delle numerose prove effettuate per stabilire le migliori condizioni di attacco quantitativo si è potuto mettere in evidenza come tale attacco sia molto difficile e debba essere condotto in condizioni abbastanza rigorosamente fissate affinché esso sia non solo quantitativo ma dia un prodotto finale totalmente solubile e non dia perdite per sublimazione. Dai dati della letteratura si desume che l'attacco dell'iridio con corrente di cloro e in presenza cloruro sodico ha inizio intorno ai 450-500° C con formazione di cloroiridato sodico. Il campo di esistenza di questo composto si estende secondo Puche ⁽⁶⁾ fino a 670° C. A questa temperatura, sia pur prolungandone di molto la durata, l'attacco non arriva mai ad essere quantitativo anche partendo da piccole quantità di iridio dell'ordine di grandezza del cg. Per ottenere un attacco veramente

(5) Cfr. GMELINS, Handbuch der anorganischen Chemie, 8ª ediz., Verlag Chemie, Berlino, Iridium, pag. 92 (1939).

(6) F. PUCHE, Ann. Chim. [11], 9, 233 (1938).

quantitativo è necessario portare la temperatura fino ad 800-820° C. In queste condizioni l'attacco viene facilitato non solo per l'elevata temperatura, ma anche per il fatto che il cloruro sodico fonde ed assicura un più intimo contatto tra l'iridio ed il cloruro sodico stesso necessario affinché si formi il cloroiridato solubile (il cloroiridato a tale temperatura anche se già formato a temperatura più bassa non è stabile e tende a trasformarsi lentamente in cloroiridato). La fusione della massa non è un inconveniente nei riguardi della clorurazione perchè per quanto bassa possa essere la solubilità del cloro nel cloruro sodico fuso essa è sempre sufficiente per completare la reazione.

Un punto particolarmente delicato dell'attacco è rappresentato dalla eventuale presenza di acqua nell'ambiente ove si svolge la reazione. In presenza di vapor d'acqua si forma rapidamente un abbondante sublimato nero-verdastro insolubile, di grande resistenza ad una ulteriore clorurazione e non attaccabile neanche con acqua regia bollente.

Il metodo migliore per ottenere un attacco quantitativo in un tempo relativamente breve consiste nel porre una miscela intima di iridio e cloruro sodico, nel rapporto circa 1:4 in peso, eventualmente macinata in un mortaio di agata, in una navicella di quarzo o di porcellana verniciata, nell'umettare la massa con soluzione satura di cloruro sodico, fare seccare almeno un'ora in stufa a 120° C e porre quindi in una canna di quarzo in un fornello tubolare in corrente molto lenta di cloro essiccato attraverso H_2SO_4 concentrato. La temperatura va fatta salire molto lentamente fino a 800-820° C ed in tal modo durante il tempo che intercorre affinché la temperatura del fornello salga da 400 a 670° C circa, si forma in gran parte, ma non quantitativamente, cloroiridato. L'attacco viene completato quantitativamente portando ancora per 4-5 ore la temperatura fino a 800-820° C e lasciando quindi raffreddare lentamente. La fig. 1 dà in forma grafica il diagramma temperatura-tempo trovato sperimentalmente il più adatto per ottenere l'attacco quantitativo con la minore quantità possibile di sublimato. Convienne tenere l'estremità della canna di quarzo raffreddata con un pannolino bagnato per fermare tutto il sublimato.

Il prodotto principale dell'attacco si presenta nella navicella sotto forma di massa nera fusa e solidificata interamente solubile in acido cloridrico 0,5 *n*, mentre sulle pareti del tubo di quarzo si è depositato un sublimato rossastro di intensità di colore variabile fino a quasi nero, anch'esso immediatamente solubile in HCl 0,5 *n*. Convienne raccogliere a parte la soluzione del sublimato evaporarlo con acqua regia e portarlo a secco a temperatura ordinaria in essiccatore a vuoto su soda caustica solida riprendere con HCl 0,5 *n*. e dopo aver riunito questa soluzione con la soluzione del prodotto della navicella, portare a volume con HCl 0,5 *n*. Se il prodotto di partenza invece che in polvere è in pezzi massicci l'attacco

sarebbe estremamente lento. In tal caso è utile fondere il campione con piombo (sotto uno strato di fondente) a 1000°C circa, attaccare il piombo con NHO_3 diluito, lavare, raccogliere su filtro quantitativo la polvere risultante di iridio (ed eventualmente degli altri metalli inattaccabili) e procedere quindi all'attacco con Cl_2 e NaCl nel modo descritto.

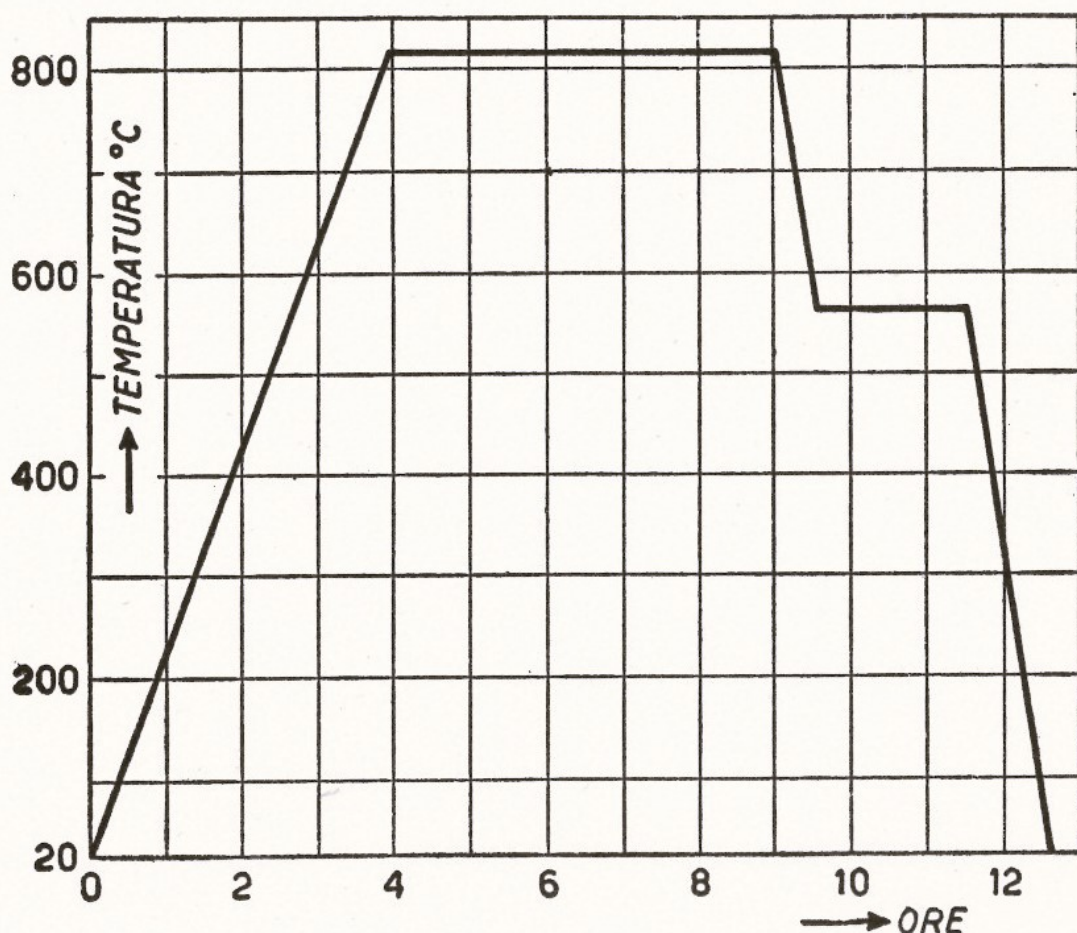


FIG. 1.

ANALISI DELL'IRIDIO METALLICO ATTACCATO.

La soluzione così ottenuta è una miscela di cloroiridato e cloroiridito in proporzioni variabili non immediatamente utilizzabile per l'analisi. Per poter determinare quantitativamente l'iridio mediante la reazione con ferrocianuro, o idrochinone, esso deve essere prima ossidato quantitativamente a cloroiridato.

A questo punto si è presentata un'altra difficoltà causata dalla instabilità delle soluzioni diluite di cloriridato le quali a forti diluizioni tendono facilmente ad idrolizzarsi ed a ridursi spontaneamente. Dopo vari tentativi il metodo che ha dato i migliori risultati è stato trovato essere il seguente:

Una aliquota di soluzione contenente circa 2-3 mg di iridio viene concentrata a bagno maria in una provetta a fondo leggermente conico e

lunga 3-4 cm fino a volume di 0,2-0,3 cm³ quindi addizionata di 0,5 cm³ di acqua regia, riscaldata appena e posta subito in essiccatore a vuoto su soda caustica solida.

Facendo il vuoto cautamente, per evitare schizzi, fino alla pressione di 0,5 mm Hg circa si ottiene un essiccamento rapido sempre in presenza di un eccesso di ossidante in modo tale che cristallizza il cloroiridato sodico con l'eccesso di cloruro sodico. Convienne ripetere tale procedimento almeno 1 o 2 volte riprendendo prima con una goccia di acqua addizionando quindi 4 gocce di HCl concentrato e 2 gocce di HNO₃ concentrato ed essiccando nuovamente con la stessa rapidità. E' necessario riprendere prima con acqua, per evitare che cloroiridato eventualmente occluso nei cristalli di NaCl (insolubile nell'acido cloridrico concentrato) venga sottratto alla ossidazione. In tali condizioni, riportando il prodotto in soluzione nelle condizioni descritte precedentemente per la determinazione volumetrica con idrochinone, si ottengono risultati soddisfacenti. La tabella II mostra i risultati di quattro attacchi differenti, condotti secondo lo schema della fig. 1, ed analizzati per riduzione con idrochinone in presenza di o-dianisidina dopo ossidazione con acqua regia secondo il metodo descritto. In essa ogni dato analitico è già la media di varie determinazioni indipendenti.

TABELLA II.

A t t a c c o	I r i d i o				
	Prod.	Prelev. mg (*)	Trovato mg	Differ. mg	Errore ‰
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=iridio purissimo ottenuto per riduzione di cloroiridato ammonico.
b=iridio commerciale.

I dati della tabella II dimostrano senza bisogno di commenti l'attendibilità del metodo sia per l'attacco che per la determinazione.

OSSERVAZIONI AL METODO.

In generale sono valide le osservazioni già fatte nel citato lavoro sull'oro (1). Nel caso particolare dell'iridio vanno però notate alcune differenze.

(*) Si è lavorato appositamente con circa 3 mg di iridio per rendere minima la dipendenza da errori di lettura delle burette e mettere quindi in evidenza eventuali difetti del metodo di attacco. Infatti 3 mg di iridio corrispondono a circa 3 cm³ di riducente 0,005 n.

Il potenziale del sistema elettrochimico da analizzare $\text{IrCl}_6''/\text{IrCl}_6'''$, dipende solo dal rapporto delle concentrazioni e quindi è indipendente dalle concentrazioni assolute dei due anioni, esso è influenzato indirettamente dalla presenza di cationi che possono far variare il grado di dissociazione e quindi l'attività attuale degli ioni $\text{IrCl}_6''/\text{IrCl}_6'''$, ma tale influenza non è forte. Il potenziale è pure grosso modo indipendente dal pH delle soluzioni. Dato inoltre che il potenziale normale del sistema è circa 1 V ed è indipendente dalle concentrazioni assolute, si ha come conseguenza un potenziale effettivo più positivo che non nel caso dell'oro per soluzioni contenenti i rispettivi metalli a concentrazione dello stesso ordine di grandezza e quindi in definitiva un maggior potere ossidante. Ciò si rivela dal fatto che, a differenza di quanto succede per l'oro, la titolazione, in presenza di solo iridio, può essere condotta indifferentemente a qualsiasi valore del pH, purchè nella zona acida per evitare fenomeni di idrolisi. Nel campo saggiato tra $\text{pH}=0$ e $\text{pH}=3,5$ la titolazione può essere condotta con idrochinone, senza bisogno di alcuna particolare precauzione, cosicchè la titolazione con idrochinone è la più consigliabile.

Il ferrocianuro, pur dando una deviazione media minore è meno consigliabile per due ragioni. Anzitutto il colore proprio del ferricianuro formatosi come prodotto della reazione analitica, col suo colore giallo-rossastro (in soluzione molto diluita) tende a mascherare il viraggio della o-dianisidina, in secondo luogo dato che il ferro- ed il ferri-cianuro reagiscono con molti metalli per dare precipitati o composti solubili più o meno intensamente colorati, la reazione con ferricianuro in presenza di uno di tali metalli non sarebbe più possibile e si dovrebbe procedere ad una preventiva separazione, non necessaria usando l'idrochinone. La reazione analitica proposta non è disturbata che da pochi metalli comunemente presenti insieme all'iridio: dato il metodo di attacco e di analisi proposti e dati i potenziali di ossido-riduzione noti dalla letteratura, essi risultano essere: oro, palladio, osmio e rutenio. Infatti dalla tabella III si ricava come i potenziali di ossido-riduzione dei composti di questi metalli, che presumibilmente si formano durante le operazioni richieste per l'analisi dell'iridio, siano tutti superiori a 0,8 V.

TABELLA III.

S i s t e m a		Potenziale normale
$\text{PdCl}_4'' + 2\text{Cl}' \rightarrow$	$\text{PdCl}_6 + 2 e$. . .	+ 0,85
$\text{Au} + 4\text{Cl}' \rightarrow$	$\text{Au Cl}_4' + 3 e$. . .	+ 0,874
$\text{Ru}''' \rightarrow$	$\text{Ru}'''' + e$ in HCl 1 n. .	+ 1,00
$\text{OsCl}_6''' \rightarrow$	$\text{OsCl}_6'' + e$. . .	+ 1,286

Essendo pertanto il potenziale di viraggio dell'indicatore inferiore a quello dei predetti sistemi non risulta possibile l'analisi dell'iridio in loro presenza. E' però relativamente facile separarli, se la loro presenza è stata individuata nel campione da analizzare: per esempio l'osmio può essere eliminato per trattamento con NO_2 a 275 C (7), il rutenio per distillazione con Cl_2 o con NaBrO_3 (8) il palladio con dimetilgliosima (9) e l'oro per idrolisi dell'iridato con soluzione NaBr-NaBrO_3 (10).

Platino e rodio non disturbano che per il colore proprio dei loro derivati.

Infine va notato come i risultati ottenuti permettano una determinazione abbastanza esatta del potenziale di viraggio della *o*-dianisidina. Essendo uguali i volumi di riducente titolato richiesti per la titolazione potenziometrica e per quella a mezzo indicatore ed essendo uguali tutte le altre condizioni sperimentali, il potenziale di viraggio nella titolazione potenziometrica dev'essere uguale al potenziale di viraggio della *o*-dianisidina. Tale potenziale a pH circa 0,5-1,0 è $0,79 + 0,02$ V corrispondente al valore che era stato stimato nel citato lavoro sull'oro (1).

Roma. — Istituto Superiore di Sanità - Laboratorio di Chimica. Luglio 1949.

(7) L. WÖHLER e L. METZ, Z. anorg. chem., 149, 297 (1925).

(8) GMELINS, Handbuch der anorganischen Chemie, 8a ediz., Verlag Chemie, Berlino, Nachweis und Bestimmung der Pt-Metalle, pag. 494 (1940).

(9) Ibid., pag. 497.

(10) L. MOSER e H. HACKHOFER, Monatsh. Chem., 59, 44 (1932).
