

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

**ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ ХЛОРИДОВ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И рН НАЧАЛА ВЫДЕЛЕНИЯ
ИХ ГИДРООКИСЕЙ**

Гидролитические методы нашли широкое применение в анализе платиновых металлов. Джилкрист [1, 3] и Уичерс [2] в ряде исследований, посвященных гидролитическим методам разделения платиновых металлов, установили условия количественного выделения гидратов окисей этих металлов из растворов комплексных хлоридов. По их данным, гидрат окиси осмия осаждается в пределах значений рН от 1.5 до 6, гидрат окиси иридия — в пределах рН от 4 до 6, родия, палладия и рутения — при рН = 6. Практическое использование гидролитических реакций значительно опередило теоретические и физико-химические исследования в этой области. Достаточно указать, что значения рН выделения гидратов окисей платиновых металлов определялись Джилкристом индикаторным методом и не проверялись физико-химическим путем. Между тем при внимательном изучении существующих аналитических методов разделения платиновых металлов, основанных на гидролизе, обращают на себя внимание некоторые факты, свидетельствующие о том, что процесс гидролиза и условия осаждения гидратов окисей этих металлов недостаточно изучены. Например, известно, что комплексный хлорид палладия очень легко гидролизуется при кипячении водных растворов с образованием нерастворимых продуктов гидролиза. Между тем в методе Джилкриста указывается на трудности осаждения гидрата окиси палладия и вводится вторая стадия осаждения при рН = 7 и выше.

В методике, предложенной Бимишем [4], гидрат окиси палладия легко осаждается при рН = 6. Наблюдения Н. К. Пшеницына показали, что гидрат окиси палладия может быть выделен количественно и при рН = 5.2. Эти примеры говорят о том, что установленные индикаторным методом значения рН выделения гидратов окисей не могут являться значением рН начала выделения гидроокисей, но указывают лишь на условия их количественного выделения при помощи определенного нейтрализующего реагента, взятого в избытке.

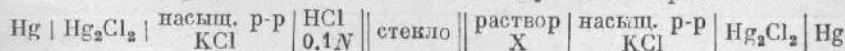
Настоящее исследование имело основной целью изучение рН начала осаждения гидратов окисей платиновых металлов физико-химическим методом. В связи с тем, что гидролиз комплексных хлоридов платиновых металлов мало изучен, была поставлена также задача, пользуясь физико-химическим методом, позволяющим наблюдать динамику процесса гидролиза, проследить те явления, которые протекают в разбавленных растворах этих солей во времени, при нагревании и при взаимодействии со щелочью.

Для возможности аналитического использования этих наблюдений известный интерес представляло сравнительное изучение поведения комп-

лексных хлоридов ряда платиновых металлов, а также выяснение картины процессов, протекающих в растворах различных металлов. Можно было полагать, что проведение этих исследований позволит глубже разобраться в явлениях, сопровождающих осаждение гидратов окисей платиновых металлов, и укажет более широкие возможности использования гидролитических реакций в анализе.

Объектами исследования были следующие комплексные хлориды: $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{IrCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}]$. Все соли, за исключением солей Ru^{3+} и Pt^{2+} ^{*}, были получены из аффинированных платиновых металлов, подвергавшихся повторному аффинажу при помощи методов, достаточно распространенных и широко применяемых [5]. Во всех синтезированных из этих металлов солях определяли металл, Cl и H_2O . Анализы подтвердили состав полученных солей, за исключением солей Rh^{3+} и Ir^{3+} , у которых было обнаружено 10 молекул H_2O вместо 12 (частичное выветривание).

Для изучения процесса гидролиза комплексных хлоридов использован метод определения pH водных растворов при помощи стеклянного электрода. Стеклянный электрод был изготовлен из стекла ГОИ (его состав был близок к составу стекол по Юзу). Сопротивление электрода не превышало 4—5 м Ω . Форма электрода соответствовала колоколу. Элемент со стеклянным электродом был составлен следующим образом:



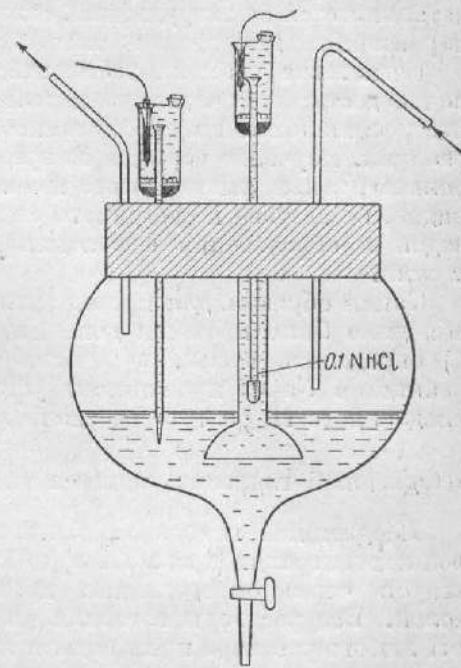
Сосуд для измерения ЭДС цепи со стеклянным электродом изображен на фиг. 1.

Для измерения ЭДС была выбрана схема установки с ламповым потенциометром, предложенная Н. И. Смирновым [6].

Собранная установка позволяла производить измерения pH с точностью до ± 0.02 pH.

Калибрование стеклянного электрода производили при комнатной температуре, не всегда совпадающей с температурой, при которой устанавливалось значение pH буферных растворов ($20-19^\circ$) по водородному электроду. Однако возможные колебания значений pH стандартных растворов при колебании комнатной температуры от 17 до 24° не превышали ошибку измерений (± 0.02 pH). Таким образом, если колебания комнатной температуры не превышали $3-4^\circ$ (от среднего значения 20°), можно было вести измерения при комнатной температуре без термостатирования.

Определение pH начала выделения гидратов окисей платиновых металлов предполагалось производить по кривым осаждения, полученным



Фиг. 1

* Соли Ru^{3+} и Pt^{2+} достаточно высокой чистоты имелись в нашем распоряжении и не синтезировались.

методом потенциометрического титрования комплексных хлоридов щелочью, подобно тому как Х. Т. С. Бриттон [7] определял pH начала выделения гидратов окисей целого ряда металлов. Однако оказалось, что проведение потенциометрического титрования комплексных хлоридов наталкивается на затруднения, связанные с медленным течением реакций, характерным для комплексных соединений.

Равновесие реакции взаимодействия комплексных хлоридов со щелочью достигается через сравнительно большой промежуток времени. Для построения кривой титрования необходимо было изучить кинетику этой реакции. Изучение реакции во времени требовало учета «медленного гидролиза», также вызывающего изменение pH растворов комплексных хлоридов, вследствие постепенного «вымывания» хлора из внутренней сферы водой и образования аквокомплексов, обладающих кислотными свойствами.

Таким образом, для проведения потенциометрического титрования необходимо было провести дополнительные исследования и прежде всего 1) определить время, в течение которого можно считать равновесие реакции с NaOH практически установившимся, и 2) выяснить влияние «медленного гидролиза» на значение pH изучаемых растворов.

«Медленный гидролиз» комплексных хлоридов платиновых металлов

«Медленный гидролиз» растворов комплексных хлоридов одинаковой концентрации (1 мол/500 л) наблюдался посредством изучения pH растворов через определенные промежутки времени после растворения солей. Все растворы готовили на воде Кольрауша. Перед измерением pH любого раствора производили измерение pH воды, служившей растворителем, так как специальных мер для изоляции растворов от окружающего воздуха не принимали. Растворы сохраняли в закрытых колбах в закрытом шкафу.

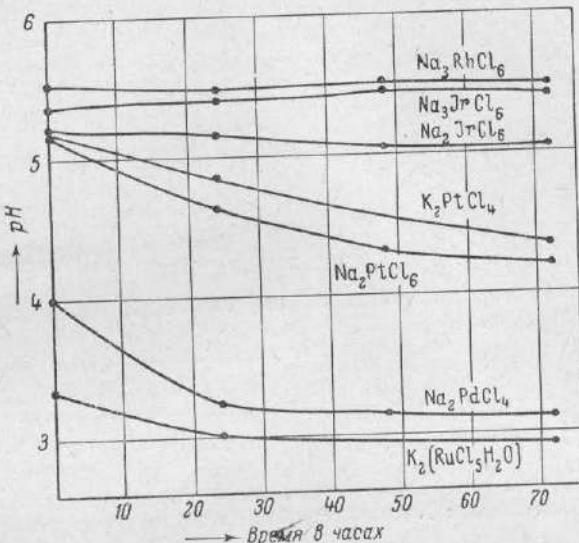
В табл. 1 приведены данные, показывающие изменение pH воды в результате гидролиза растворенных в ней солей в первые 2–3 мин. после растворения.

Таблица 1

Соединение	H ₂ O	Раствор соли	
	pH	pH	ΔpH
Na ₃ [RhCl ₆]	5.43	5.45	0.02
Na ₂ [PtCl ₆] ₂	5.41	5.11	0.3
K ₂ [PtCl ₆] ₂	5.42	5.17	0.25
Na ₂ [IrCl ₆] ₂	6.20	5.21	0.99
Na ₃ [IrCl ₆] ₂	5.96	5.92	0.06
Na ₂ [PdCl ₆] ₂	6.3	3.83	2.47
K ₂ [RuCl ₆ H ₂ O]	5.38	3.33	2.08

Представленные на фиг. 2 кривые изменения pH растворов отдельных комплексных хлоридов во времени позволяют сравнить течение процесса гидролиза платиновых металлов при комнатной температуре. Хлорородиат натрия не претерпевает заметного гидролиза за промежуток времени, в течение которого вели наблюдения (72 часа), что находится в согласии с данными М. М. Якшина [8], полученными им при изучении изменения электропроводности растворов хлорородиата во времени при 25°.

В растворах комплексных хлоридов Pt^{4+} , Pt^{2+} , Ir^{4+} наблюдается заметное уменьшение рН растворов во времени, свидетельствующее о «медленном гидролизе» этих солей, характерном для устойчивых комплексных ионов. Соли Pd^{2+} и Ru^{3+} уже в момент растворения подвергаются гидролизу в значительной степени, обнаруживая тем самым лабильную координационную сферу, т. е. в этом случае течение гидролиза аналогично гидролизу обычных ионных соединений.



Фиг. 2. Изменение рН растворов комплексных хлоридов во времени при комнатной температуре

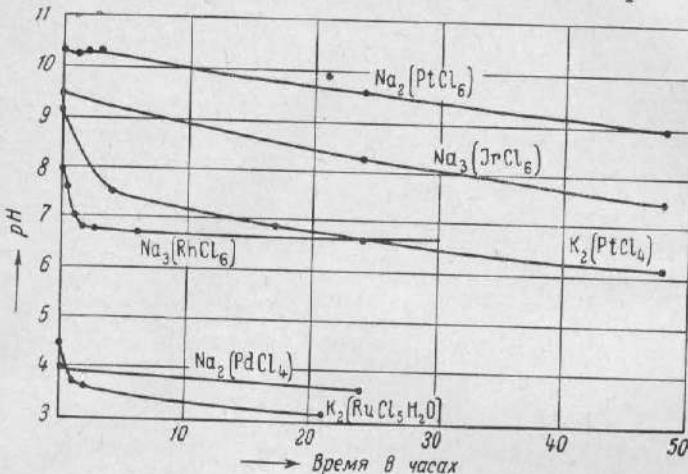
Наблюдения над изменением рН раствора $\text{Na}_3(\text{IrCl}_6)$ позволили обнаружить аномалию в поведении этого соединения, которая заключалась в некотором повышении рН раствора во времени. Последнее следует со-поставить с аномальным изменением электропроводности растворов хлориридита, замеченным М. М. Якшиным [8]. Однако ввиду небольшой величины повышения рН этот вопрос нуждается в дополнительном исследовании в более строгих условиях (термостатировании).

Кинетика взаимодействия комплексных хлоридов платиновых металлов со щелочью

Для установления времени, необходимого для достижения равновесия реакции между комплексными хлоридами и щелочью, производили наблюдения над изменением рН растворов изучаемых солей после прибавления к ним определенного объема (6 мл на 50 мл раствора) титрованного раствора щелочи ($0.0094 N$). Первые измерения рН после прибавления в раствор NaOH производили через 3 мин. Измеряя затем рН через определенные промежутки времени, можно было заметить постепенное изменение рН, свидетельствующее о вступлении в реакцию ионов гидроксила. На фиг. 3 представлены кривые кинетики взаимодействия комплексных хлоридов с одним и тем же количеством щелочи при комнатной температуре.

Эти кривые позволили приблизительно установить время, в течение которого устанавливается равновесие этой реакции у различных солей: для соли родия равновесие достигается практически через 4—5 час.

после прибавления в раствор NaOH , для хлорида Ir^{3+} реакция протекает значительно медленнее, чем у аналогичного соединения родия. Даже спустя 48 час. после прибавления NaOH наблюдается заметное изменение рН раствора во времени. Наиболее медленно реакция протекает между солью Pt^{4+} и NaOH . В этом случае в течение 72 час. рН раствора изменяется лишь на 1.96 единицы. Количество щелочи, вступившее в реакцию, очевидно, незначительно, так как значение рН чистого раствора хлоро-



Фиг. 3. Кинетика взаимодействия комплексных хлоридов платиновых металлов с NaOH при комнатной температуре

платината без NaOH в тех же условиях (см. фиг. 2) претерпевает примерно те же изменения. Соли палладия и рутения взаимодействуют с NaOH очень быстро. Равновесие реакции практически достигается через 30—40 мин.

Определение рН начала выделения гидратов окисей платиновых металлов при комнатной температуре

Потенциометрическое титрование комплексных хлоридов щелочью осуществляли следующим образом: к 50 мл раствора соли (концентрации 1 моль/500 л), концентрацию водородных ионов которого предварительно устанавливали, прибавляли различное количество титрованного раствора NaOH . Раствор, находящийся в колбе Эрленмейера, плотно закрывали пробкой. Серию растворов с различным количеством щелочи оставляли в закрытом шкафу на время, необходимое для достижения равновесия этой реакции: для солей Rh^{3+} , Pd^{2+} , Ru^{3+} — 20 час., для соли Pt^{2+} — 48 час., для соли Ir^{3+} первую проверку рН растворов проводили через 48 час., затем рН растворов проверяли через 120 час. после прибавления в раствор NaOH (как уже указывалось, равновесие этой реакции не устанавливается через 48 час.). Для соли Pt^{4+} кривая титрования не могла быть получена ввиду чрезвычайно медленного течения реакции. Для соли Ir^{4+} эти исследования также не могли быть осуществлены вследствие частичного восстановления $\text{Ir}^{4+} \rightarrow \text{Ir}^{3+}$ в присутствии NaOH .

Через указанные промежутки времени производили измерение рН серии растворов солей различных платиновых металлов при комнатной температуре.

Результаты таких измерений представлены в табл. 2—6. Данные, на основании которых были построены кривые титрования, представленные

на фиг. 4, позволили установить рН начала выделения гидратов окисей платиновых металлов при комнатной температуре (в среднем при 20°) и вместе с тем сравнить между собой поведение комплексных хлоридов различных металлов при их взаимодействии с NaOH.

Из кривых осаждения следует, что рН начала выделения гидратов окисей (остановки на кривых титрования) при комнатной температуре составляет:

гидрата окиси Rh ³⁺	— 6.6—6.7
»	» Ir ³⁺ — 7.4—7.6
»	» Pt ²⁺ — 5.9—7.4
»	» Pd ²⁺ — 3.3
»	» Ru ³⁺ — 3.2—3.5

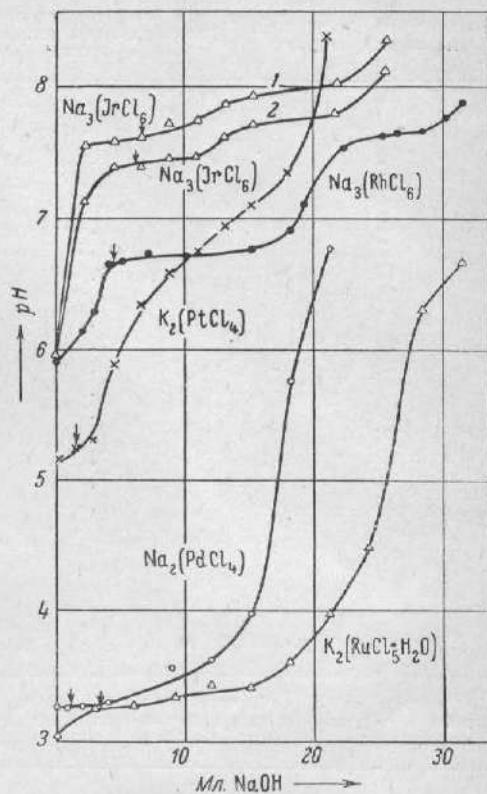
На фиг. 4 стрелками отмечено начало помутнения растворов. Полученные кривые титрования указывают на различный характер процесса взаимодействия отдельных комплексных хлоридов с NaOH.

На кривой титрования соли родия наблюдаются две остановки, что, повидимому, связано с образованием продуктов гидролиза различного состава. Однако анализ осадка, полученного в условиях 1-й остановки, свидетельствует о том, что это не основная соль, так как Cl' отсутствует; все же состав осадка значительно отличается от состава нормального гидрата [1] 64.00%, 2) 62% Rh в высушенном при 100° веществе вместо 85.8% Rh для нормального гидрата состава Rh(OH)₃.

Широкая область выделения гидрата окиси Pt²⁺ (наклон площадки), повидимому, связана с постепенным изменением состава продукта гидролиза по мере прибавления в раствор NaOH. Из сопоставления кривых титрования Na₃[IrCl₆] (кривая 1, полученная через 48 час. после прибавления NaOH, и кривая 2 — через 120 час.) следует, что за 72 часа кривая титрования и соответственно значение рН начала выделения гидрата окиси смешаются лишь на 0.2 единицы рН.

Выделение гидрата окиси Pd²⁺ начинается сразу после прибавления первой капли NaOH в раствор. Учитывая далее идущий при растворении гидролиз соли, можно предположить, что прибавление NaOH лишь сдвигает равновесие реакции гидролиза в сторону выделения гидрата окиси, находившегося в растворе, до прибавления NaOH, очевидно, в коллоидной форме. Кривая титрования носит характер кривой нейтрализации.

Количество щелочи, при котором наблюдается резкое изменение рН (скакок потенциала), во всех случаях меньше, чем это соответствует эквивалентному количеству. Это, повидимому, связано с идущим во времени гидролизом, в разной степени протекающим в растворах солей различных платиновых металлов.



Фиг. 4. Кривые титрования комплексных хлоридов платиновых металлов при комнатной температуре

Таблица 2

Титрование раствора $\text{Na}_3(\text{RhCl}_6)$ (1 моль/500 л) щелочью (0.0094 N) при 18°

Количество NaOH в мл на 50 мл раствора	pH, среднее значение из двух параллельных опытов	Наблюдаемые изменения в растворе
0	5.93	—
1.33	6.10	—
2	6.16	—
3	6.30	—
4	6.68	Раствор помутниел
5	6.68	—
7	6.75	—
10	6.72	Выпал осадок
15	6.80	То же
18	6.93	» »
19	7.13	» »
22	7.55	» »
25	7.64	» »
26	7.68	» »
28	7.68	» »
29	7.75	» »
31	7.90	» »
35	7.93	» »

Таблица 3

Титрование раствора $\text{Na}_2(\text{IrCl}_6)$ (1 моль/500 л) щелочью (0.0094 N) при 20°

Количество NaOH в мл на 50 мл раствора	pH через 48 час. после прибавления NaOH	pH через 120 час. после прибавления NaOH	Наблюдаемые изменения в растворе
0	5.92	—	—
2.13	7.56	7.12	—
4.3	7.59	7.40	—
6.4	7.61	7.39	Появление мутти
8.5	7.74	7.46	То же
10.7	7.74	7.46	» »
12.8	7.88	7.64	» »
14.9	7.94	7.73	» »
21.3	8.02	7.80	» »
27.0	8.36	8.15	» »

Таблица 4

Титрование раствора $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ (1 моль/500 л) щелочью (0.0094 N) при 18°

Количество NaOH в мл на 50 мл раствора	pH	Наблюдаемые изменения в растворе
0	3.28	—
1	3.28	Появление мутти
2	3.25	То же
3	3.25	» »
5	3.30	Осадок
9	3.58	»
12	3.64	»
15	4.00	»
18	5.80	»
21	6.80	Пептизация осадка

Таблица 5

Титрование раствора $K_2[RuCl_5H_2O]$ (1 моль/500 л) щелочью (0.0094 N) при 21°

Количество NaOH в мл на 50 мл раствора	pH	Наблюдаемые изменения в растворе
0	3.02	—
3	3.27	Раствор мутный
6	3.27	То же
9	3.35	Осадок
12	3.44	»
15	3.44	»
18	3.62	»
21	3.99	»

Таблица

Титрование раствора $K_2[PtCl_4]$ (1 моль/500 л) щелочью (0.0094 N) при 20°

Количество NaOH в мл на 50 мл раствора	pH	Наблюдаемые изменения в растворе
0	5.47	—
1.4	5.25	Появление осадка
2.8	5.32	То же
4.3	5.90	» »
6.4	6.35	» »
8.5	6.60	» »
10.7	6.77	» »
12.8	6.95	» »
14.9	7.10	» »
17.8	7.35	—
20.6	8.40	Появление осадка

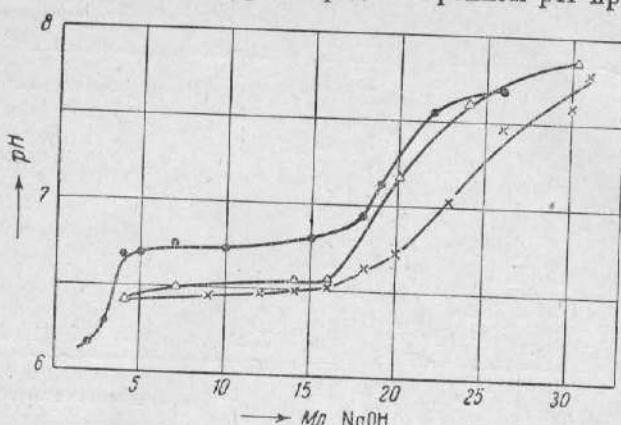
Гидролиз комплексных хлоридов платиновых металлов при температуре кипения

При изучении pH начала выделения гидраты окиси родия при комнатной температуре было обнаружено, что pH начала выделения гидраты окиси этого металла сильно зависит от температуры. При повышении температуры на несколько градусов наблюдалось смещение кривой титрования в сторону понижения pH, при этом характер кривой сохранялся (фиг. 5).

Ввиду того что в аналитической практике осаждение гидратов окисей обычно проводится при кипячении растворов, была предпринята попытка изучить pH начала выделения гидроокисей в условиях, близких к аналитической практике. Если при комнатной температуре можно было наблюдать «медленный гидролиз» солей, то при температуре кипения это явление должно быть выражено в значительно большей степени. Концентрация водородных ионов раствора соли после его кипячения со щелочью обусловлена, очевидно, двумя процессами: гидролизом соли и нейтрализацией раствора щелочью. При обычных ионных реакциях оба процесса протекают с мгновенной скоростью, и расчленить их невозможно. Ввиду медленного течения реакций у комплексных ионов представлялось возможным выявить роль гидролиза соли при взаимодействии комплексных хлоридов со щелочью при нагревании.

При кипячении растворов комплексных хлоридов в отсутствии щелочи можно было почти во всех случаях заметить возрастающую кислотность растворов по мере кипячения. Это говорит о медленном течении гидролиза этих солей даже при кипячении.

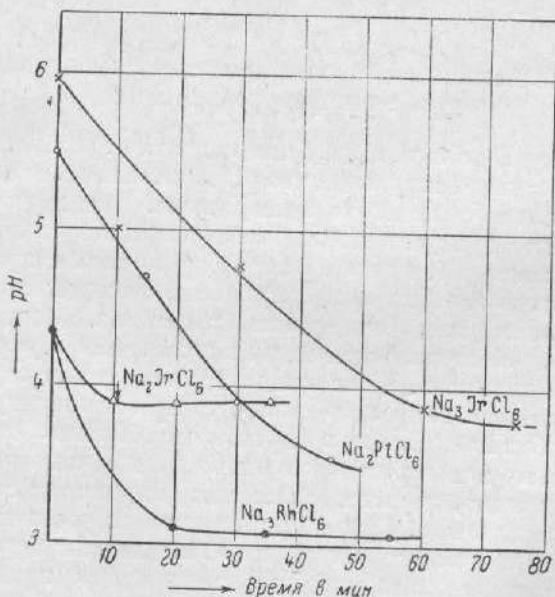
Изучение pH растворов при кипячении затруднялось отсутствием возможности в наших условиях производить измерения pH стеклянным электродом при высокой температуре. Перед измерением pH приходилось бы-



Фиг. 5. Кривые титрования раствора $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$ при различных температурах

●—● 18° C
△—△ 22° C
×—× 25° C

стро охлаждать раствор до комнатной температуры. При охлаждении растворов реакция гидролиза не является обратимой, что подтверждилось многими опытами, показывающими, что скорость охлаждения не сказы-



Фиг. 6. Изменение pH растворов комплексных хлоридов платиновых металлов при кипячении

вается на значении pH раствора после охлаждения. Таким образом, не определяя истинного значения pH, соответствующего температуре кипения, можно было, с известной степенью приближения, наблюдать картину

постепенной гидратации комплексных хлоридов при кипячении. На фиг. 6 представлены кривые, показывающие течение процесса гидролиза некоторых комплексных хлоридов при кипячении во времени.

При быстром нагревании растворов солей Rh^{3+} , Pt^{4+} , Ir^{4+} до температуры кипения наблюдалось резкое увеличение кислотности растворов, которая по мере кипячения продолжала увеличиваться, достигая у соли Rh^{3+} и Ir^{4+} через определенный промежуток времени постоянного значения. При этом раствор соли Rh^{3+} меняет цвет, переходя из розового в желтый, раствор соли Ir^{4+} окрашивается в интенсивно синий цвет, характерный для коллоидного гидрата окиси Ir^{4+} * (кипячение всех растворов производили с обратным холодильником). У соли Pt^{4+} равновесие реакции гидролиза не достигается даже при кипячении в течение 45 мин. У соли Ir^{3+} при нагревании до температуры кипения, в отличие от солей Rh и Pt , не наблюдалось увеличение кислотности, и лишь при дальнейшем кипячении кислотность раствора начинала постепенно увеличиваться. При нагревании растворов солей Pd^{2+} и Pt^{2+} до температуры кипения происходит гидролиз этих солей с образованием нерастворимых продуктов гидролиза, при этом pH раствора соли Pd^{2+} остается почти без изменений (по сравнению со значением pH, которым обладал раствор до нагревания). У соли Pt^{2+} наблюдается при нагревании до температуры кипения снижение pH на 2 единицы.

Определение pH выделения гидратов окисей платиновых металлов при температуре кипения

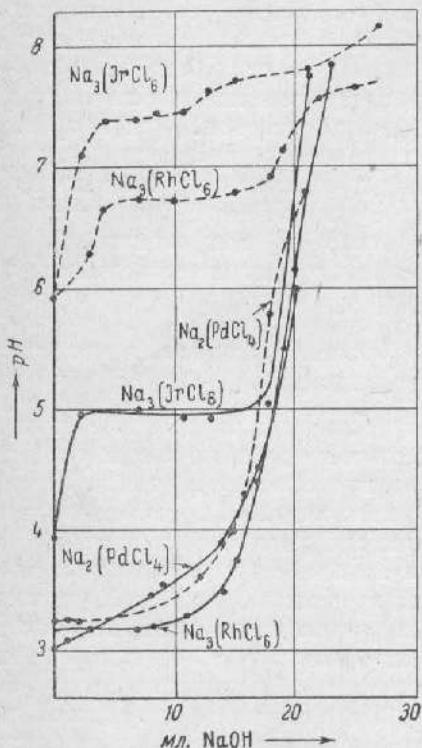
Предварительные опыты титрования раствора хлорородиата щелочью при кипячении показали, что взаимодействие со щелочью в этих условиях, так же как и при комнатной температуре, протекает во времени. Установлено, что это обусловлено главным образом медленным течением гидролиза соли. Если до прибавления щелочи предварительно кипятить раствор до постоянного значения pH, реакция взаимодействия со щелочью протекает почти со скоростью ионных реакций (те же значения pH растворов получаются, если кипятить раствор со щелочью до постоянного значения pH). На основании этих наблюдений была выработана методика потенциометрического титрования при кипячении: водный раствор соли (1 моль/500 л) предварительно подвергали кипячению до постоянного значения pH. К аликовтым частям охлажденного раствора добавляли определенное количество NaOH, после чего растворы подвергали кипячению в течение 5 мин. Измерения pH производили после быстрого охлаждения растворов. Результаты этих измерений для солей Rh^{3+} , Ir^{3+} и Pd^{2+} представлены на фиг. 7 в виде кривых. Кривые, характеризующие течение процесса взаимодействия комплексных хлоридов со щелочью при кипячении растворов, сильно отличаются от кривых, полученных при комнатной температуре, которые для сравнения на фиг. 7 изображены пунктиром.

При кипячении соли родия со щелочью получается кривая, напоминающая кривую нейтрализации сильных кислот и оснований. Остановка на кривой, указывающая на образование продуктов гидролиза, начинается сразу после прибавления первой капли NaOH в раствор. Это говорит о том, что при кипячении до постоянного значения pH уже в какой-то степени имеет место образование нерастворимого продукта гидролиза. Прибавление в раствор щелочи лишь смешает равновесие гидролиза в сто-

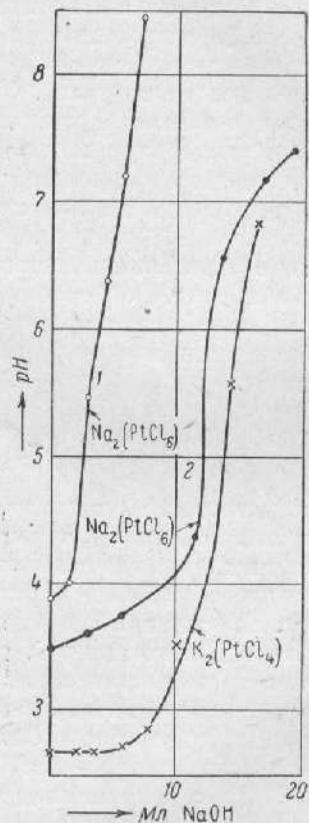
* В связи с тем, что соль Ir^{4+} легко восстанавливается в соль Ir^{3+} , кипячение растворов производили в присутствии небольшого количества (0.1 г на 100 мл) бромата натрия.

рону дальнейшего образования гидроокиси и не влечет за собой изменения рН раствора, установившегося при кипячении без NaOH.

Это подтверждается тем, что количество щелочи, пошедшее на титрование (сачок), значительно меньше, чем это вытекает из стехиометрического расчета. Видимое выделение осадков (на графике отмечено стрелками) начинается при более высоком значении рН, чем это соответствует остановке на кривой титрования. Вероятно, это связано со способностью



Фиг. 7. Кривые титрования растворов комплексных хлоридов при 20°C (●—●—●) и при температуре кипения



Фиг. 8. Кривые титрования растворов комплексных хлоридов платины при температуре кипения

гидроокисей образовывать стойкие коллоидные растворы. Из сравнения кривых титрования соли Rh^{3+} и Ir^{3+} видно, что соль Ir^{3+} здесь значительно отличается по поведению от аналогичной соли родия. Характер кривой на фиг. 6 доказывает, что равновесие реакции гидролиза не достигается даже при кипячении в течение 1 часа. В связи с этим кривая титрования хлороидита была получена после предварительного кипячения растворов в течение 2 час. Однако характер кривой свидетельствует о том, что при предварительном кипячении раствора имеет место лишь частичный гидролиз соли, а нерастворимая гидроокись образуется лишь после прибавления в раствор щелочи. По кривой титрования, полученной для соли Pd^{2+} , можно заключить, что основная масса гидратов окисей выделилась до прибавления в раствор щелочи. Кривая осаждения для соли Pd^{2+} при температуре кипения незначительно отличается от кривой, полученной при комнатной температуре. Изучение гидролиза комплексного хлорида

Pt^{4+} было предпринято с целью выявления наиболее благоприятных условий отделения Pt от ее спутников. В связи с этим титрование раствора $\text{Na}_2(\text{PtCl}_6)$ производили в условиях, при которых были получены кривые титрования других платиновых металлов, например, для соли Rh^{3+} (20 мин. предварительного кипячения и 5 мин. кипячения со щелочью). Результаты титрования, представленные на фиг. 8 (кривая 1), показывают, что в условиях, при которых протекает взаимодействие соли Rh с NaOH , хлороплатинат совсем не реагирует со щелочью. При более длительном предварительном кипячении раствора хлороплатината ($1\frac{1}{2}$ часа) и более длительном кипячении со щелочью (40 мин.) была получена другая кривая титрования (кривая 2), свидетельствующая о частичном вступлении в реакцию гидроксильных ионов. Однако видимого образования осадка не наблюдалось. На фиг. 8 представлена также кривая титрования соли Pt^{2+} , полученная после предварительного кипячения раствора хлороплатината в течение 1 часа. Выделяющийся при кипячении продукт гидролиза с трудом коагулируется, что вызывало необходимость в отфильтровании осадка перед измерением pH во избежание загрязнения электрода. Полученная кривая титрования аналогична кривой титрования соли Pd^{2+} .

Из кривых осаждения, представленных на фиг. 7 и 8, следует, что pH начала выделения продуктов гидролиза при температуре кипения приближаются к следующим значениям:

для гидрата окиси Rh^{3+}	—	3.3—3.4
»	»	Ir^{3+} — 5.0—4.9
»	»	Pd^{2+} — 3.0
»	»	Pt^{2+} — 3.8
»	»	Ir^{4+} — 3.9—4*

Несточность этих измерений следует отнести за счет необходимости вести измерения при комнатной температуре без учета влияния температуры на активность водородных ионов в водном растворе.

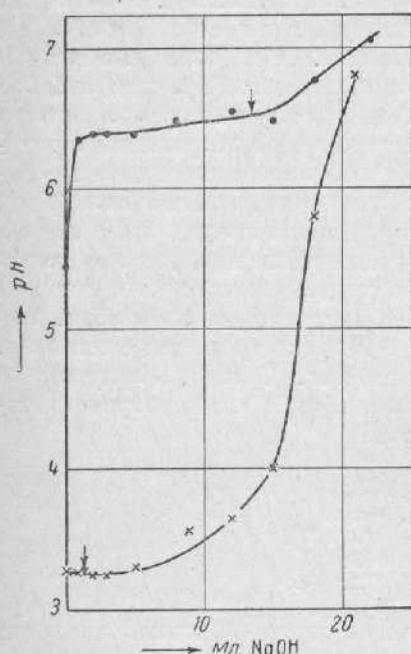
Влияние Cl' на гидролиз комплексного хлорида палладия и на pH начала выделения его гидрата окиси

В процессе исследования гидролиза комплексного хлорида палладия была выявлена зависимость полноты осаждения гидрата окиси палладия от избытка Cl' в растворе. В присутствии Cl' выделение гидроокиси Pd^{2+} может совсем не иметь места даже при длительном кипячении раствора. Для выяснения влияния избытка одноименного иона на процесс гидролиза соли Pd^{2+} и на pH выделения гидроокиси палладия все исследования, которые проводились для водного раствора хлоропалладита, были повторены также для раствора $\text{Na}_2(\text{PdCl}_4)$ в 5%-ном растворе NaCl . Эти исследования показали, что в растворе NaCl хлоропалладит ведет себя как устойчивое комплексное соединение. При растворении соли в растворе NaCl не наблюдается резкого уменьшения pH растворителя, но замечается «медленный гидролиз», характерный для устойчивых комплексных ионов. Взаимодействие $\text{Na}_2(\text{PdCl}_4)$ в растворе NaCl со щелочью при комнатной температуре также протекает во времени. Равновесие этой реакции устанавливается приблизительно через 24 часа после прибавления в раствор NaOH . Результаты титрования раствора $\text{Na}_2(\text{PdCl}_4)$ в растворе NaCl при комнатной температуре представлены на фиг. 9. Для сравнения на фиг. 9

* Значение pH начала выделения гидрата окиси Ir^{4+} установлено по кривой гидролиза. Кривая титрования NaOH не могла быть получена в связи с восстановлением $\text{Ir}^{4+} \rightarrow \text{Ir}^{3+}$ в присутствии NaOH .

дана также кривая титрования раствора $\text{Na}_2(\text{PdCl}_4)$ в отсутствии NaCl (при комнатной температуре).

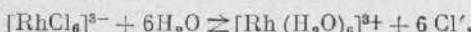
Из сравнения кривых следует, что рН начала выделения гидрата окиси палладия из раствора, содержащего избыток Cl^- , на 3 единицы рН выше, чем рН начала выделения гидроокиси из водного раствора. Гидролиз хлоропалладита в растворе NaCl при кипячении также протекает во времени. Видимое выпадение нерастворимого продукта гидролиза начинается при $\text{pH} = 4.9$.



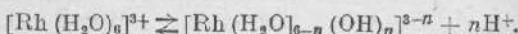
Фиг. 9. Титрование раствора $\text{Na}_2(\text{PdCl}_4)$ в присутствии NaCl при 20°C

●—● в растворе NaCl
x—x в водном растворе

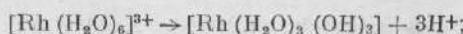
казали, что при нагревании раствора хлорида родия имеет место образование гексааквово-иона $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, что сопровождается изменением цвета раствора и резким увеличением кислотности раствора. Состав образующегося гексааквокородиата доказывается рядом физико-химических методов. Таким образом, процессы, которые наблюдались нами при кипячении растворов комплексных хлоридов и при титровании их щелочью, на примере комплексного хлорида родия, схематически можно себе представить следующим образом:



pH раствора аквосоединения обусловлен его диссоциацией (гидроксогидролизом) [11]



Как известно, константа гидроксогидролиза, так же как аналогичной ей амидогидролиза, сильно зависит от температуры. А. А. Гринберг [12, 13] показал, что эта реакция обратима при охлаждении, если нагревание было непродолжительным. При длительном кипячении обратимость нарушается, так как могут появиться нерастворимые продукты гидролиза



↓

Обсуждение результатов

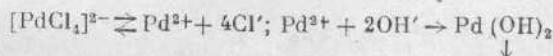
Изложенные выше результаты экспериментального исследования позволяют сделать некоторые предположения, касающиеся течения процесса гидролиза и реакции взаимодействия со щелочью комплексных хлоридов различных платиновых металлов. Основываясь на представлениях, трактующих гидролиз комплексных ионов как процесс «вымывания» кислотных заместителей из внутренней координационной сферы водой, постепенное увеличение кислотности раствора, которое наблюдалось при кипячении, можно представить себе как процесс образования аквосоединений, обладающих, как известно, кислотными свойствами.

Майер [9] и Грубе [10], исследовавшие процесс гидролиза RhCl_3 , по-

Повидимому, при кипячении раствора до постоянного значения рН именно эти реакции имеют место. При прибавлении в раствор NaOH происходит дальнейшее смещение гидроксoreакции в сторону образования гидраты окиси.

Наблюдения показали, что если взаимодействие с NaOH происходит в совершенно одинаковых условиях, степень предварительной гидратации соли (образования аквосоединения) является тем фактором, который определяет рН начала выделения гидрата окиси родия при температуре кипения. Чем в большей степени гидратирована соль, тем при более низком значении рН выделяется гидрат окиси. Повидимому, при кипячении раствора хлорородиата, обладающего относительно устойчивой координационной сферой, реакция взаимодействия со щелочью протекает через образование гексааквосоединения, и именно этот процесс, являясь медленной стадией реакции, обусловливает столь сильную зависимость рН начала выделения гидрата окиси от температуры. Подобные реакции, вероятно, протекают и в растворах солей других платиновых металлов (Pt^{2+} , Ir^{4+}). В растворе соединения Ir^{3+} наряду с гидролизом, повидимому, имеет место какой-то другой процесс, вызывающий увеличение рН раствора.

Обращает внимание отсутствие заметного влияния температуры на рН начала выделения гидрата окиси Pd^{2+} . Соединение Pd^{2+} , обладая лабильной координационной сферой, подвергается гидролизу в момент растворения, при этом процесс гидратации не является доминирующим, поскольку в растворе преобладают следующие равновесия:



Повышение температуры, очевидно, способствует вторичной диссоциации неустойчивого комплексного иона.

Избыток Cl' подавляет вторичную диссоциацию, и Pd^{2+} обнаруживает себя в виде относительно устойчивого комплексного иона, показывающего все закономерности при гидратации, которые наблюдались у устойчивых комплексных ионов.

Установленные из кривых титрования значения рН начала выделения гидратов окисей платиновых металлов при температуре кипения значительно отличаются от литературных данных и показывают, что гидраты окиси платиновых металлов могут быть выделены в соответствующих условиях при более низких значениях рН, чем это практиковалось.

Некоторая неопределенность литературных данных, касающаяся значения рН выделения гидроокиси палладия, определяется, вероятно, влиянием избытка Cl' на значение рН выделения гидрата окиси.

ВЫВОДЫ

1. Исследован гидролиз комплексных хлоридов платиновых металлов при комнатной температуре и при кипячении методом изучения рН при помощи стеклянного электрода.

2. Изучена кинетика взаимодействия комплексных хлоридов платиновых металлов со щелочью при комнатной температуре и определено время, в течение которого устанавливается равновесие этой реакции. Выяснено, что скорость взаимодействия комплексных хлоридов с NaOH при кипячении определяется главным образом медленным течением реакции гидролиза соли.

3. Определены значения рН начала выделения гидратов окисей платиновых металлов (Rh^{3+} , Ir^{3+} , Pd^{2+} , Ru^{3+} , Pt^{2+}) методом потенциометриче-

ского титрования растворов комплексных хлоридов щелочью при комнатной температуре, а также с известной степенью приближения (для Rh^{3+} , Ir^{3+} , Ir^{4+} , Pd^{2+} и Pt^{2+}) при температуре кипения. Обнаружена резкая зависимость pH начала выделения гидратов окисей от температуры для соединений, обладающих устойчивой координационной сферой. У соединения Pd^{2+} этой зависимости не наблюдалось.

4. Установлено, что избыток Cl^- , стабилизируя координационную сферу комплексного хлорида палладия, затрудняет его гидратацию и значительно повышает pH начала выделения его гидроокиси.

Поступило в редакцию
9 декабря 1948 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Gilchrist. Bur. of Stand. J. of Res. **3**, 993 (1929).
2. E. Wicher. J. Am. Chem. Soc. **46**, 1818 (1924).
3. R. Gilchrist. Bur. of Stand. J. of Res. **12**, 291 (1934).
4. F. E. Beamish a. J. J. Russell. Ind. a. Eng. Chem., Anal. Ed. **8**, № 2, 115 (1936).
5. И. М. Душин, М. Воронков и др. Аффинаж платиновых маллов., 1937.
6. Н. И. Смирнов. ЖПХ **18**, 69 (1945).
7. Х. Т. С. Бриттон. Водородные ионы. Определение и значение их в теоретической и прикладной химии, 1932.
8. М. М. Якишин. Изв. Сектора платины, вып. 21, 242 (1948).
9. J. Meier, H. Kienitz. Z. anorg. Chem. **242**, 281 (1939).
10. G. Grube, H. Autengrieth. Z. f. Elektrochemie **43**, 880 (1937).
11. P. Pfeiffer. Ber. **39**, 1864 (1906).
12. А. А. Гринберг. ЖФХ **4**, 204 (1933).
13. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины, вып. 12, 119 (1935).