

И. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СОСТАВА НЕКОТОРЫХ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ
НА ИХ УСТОЙЧИВОСТЬ ПО ОТНОШЕНИЮ К ГИДРОЛИЗУ**

Изучение гидролиза бромидов и сульфатов платиновых металлов является продолжением ранее начатых исследований, посвященных гидролизу хлоридов этих металлов [1]. Эти исследования были предприняты с целью сравнительного изучения способности к гидролизу некоторых комплексных соединений, применяемых в аналитической практике.

Большинство гидролитических методов разделения платиновых металлов разработано для растворов хлоридов (метод Джилкриста [2, 4], Уйчерса [3] и др.). В литературе встречаются указания на возможность использования в анализе также гидролиза сульфатов [5]. В некоторых методах сульфатам отдается предпочтение (например, в методе Полларда [6]), что мотивируется большой реакционной способностью последних и возможностью использования методов открытия и разделения, неприменимых к хлоридам.

На практике приходится сталкиваться и с растворами бромидов, например — при применении бромид-броматного метода. Однако в литературе отсутствуют исследования, посвященные изучению гидролиза сульфатов и бромидов, и авторы, при разработке аналитических методов, обычно руководствуются сведениями, относящимися к гидролизу комплексных хлоридов. Между тем можно полагать, что различный состав внутренней сферы комплексного иона и обусловленная этим обстоятельством различная координационная устойчивость в значительной степени должны сказаться на процессе гидролиза различных комплексных соединений, что должно быть учтено в аналитической практике.

I. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Настоящее исследование посвящено изучению гидролиза комплексных бромидов двух металлов — палладия и платины, и комплексных сульфатов иридия, рутения, палладия и родия.

Для изучения гидролиза бромидов были использованы соли натрия и калия соответствующих комплексных бромокислот, синтез которых не представлял затруднений.

Получение однотипных сульфатов представляло значительно больше трудностей, так как для различных металлов характерны и более устойчивые сульфаты, относящиеся к различным типам соединений; при этом синтез некоторых из них весьма сложен.

Исходя из задач, поставленных перед настоящим исследованием, объектами изучения были избраны соединения, которые могут быть получены в ходе анализа сернокислых растворов, например при растворении гидратов окисей в серной кислоте, либо при обработке растворов хлоридов серной кислотой.

Для иридия и рутения удалось при помощи спирта выделить соединения, получающиеся при обработке гидроокисей этих металлов концентрированной серной кислотой. Выделить сульфаты родия и палладия, не содержащие избытка серной кислоты, нам не удалось; их гидролиз изучался в растворах, содержащих небольшое количество серной кислоты.

Согласно литературным данным, сульфат платины удается получить путем электролитического растворения платины в концентрированной серной кислоте. Поллард [6] указывает, что при обработке $H_2[PtCl_6]$ смесью азотной и серной кислот в присутствии щелочных сульфатов получаются двойные сульфаты платины. Однако попытка получить сульфат платины по методу Полларда не увенчалась успехом: нам не удалось выделить соединения, не содержащего в своем составе Cl. Возможно, что при обработке серной кислотой происходит только частичное разложение хлорида.

Объектами исследования, таким образом, служили растворы (концентрации 1 м/500 л) следующих соединений:

1. Раствор гексабромоплатеата натрия $Na_2[PtBr_6] \cdot 6H_2O$

Найдено: Pt — 23,73%; Br — 57,39%
Вычислено: Pt — 23,55%; Br — 57,86%

2. Раствор тетрабромопалладоата калия $K_2[PdBr_4]$

Найдено: Pd — 21,21%; Br — 63,03%
Вычислено: Pd — 21,14%; Br — 63,35%

3. Раствор сульфата иридия — сине-зеленого цвета. Он легко растворим в воде и не содержит ионов SO_4^{2-} во внешней сфере. Согласно анализу, полученное соединение имеет состав $Ir \cdot 2SO_4 \cdot 4H_2O$.

Найдено: Ir — 42,72%; SO_4^{2-} — 42,30%
Вычислено: Ir — 42,23%; SO_4^{2-} — 42,19%

Определение молекулярной электропроводности этого соединения в водном растворе указывает на наличие двух ионов в растворе. Возможно, что последнее связано с гидролизом соли, в результате чего образуется комплексная кислота. Об этом свидетельствует также кислая реакция водного раствора соли (рН раствора концентрации 1 м/500 л равен 3,8). Была предпринята попытка выяснить валентность иридия в этом соединении. При потенциометрическом титровании раствора полученного соединения гидрохиноном при комнатной температуре скачка потенциала не наблюдалось; при нагревании, однако, происходило постепенное обесцвечивание раствора и наблюдался скачок потенциала. При обработке сероводородом синий цвет раствора сульфата иридия переходит в желтый, характерный для сульфата Ir(III). При прибавлении HNO_3 раствор вновь окрашивается в синий цвет. При нагревании с иодистым калием происходит изменение цвета (в желтый); при обработке раствора нейтрализующими реагентами (ZnO , $NaOH$) в отсутствие окислителя выделяется синий гидрат двуокиси Ir(IV). Эти данные указывают на то, что иридий в этом соединении находится в четырехвалентном состоянии.

4. Раствор сульфата рутения — зеленовато-коричневого цвета. Сульфат рутения легко растворим в воде; не содержит иона SO_4^{2-} во внешней сфере. Согласно анализу, это соединение, вероятно, аналогично соединению иридия, полученному в этих условиях, и имеет состав $\text{Ru} \cdot 2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Содержание в нем рутения по анализу 27,98 %. Вычислено 27,80 %.

5. Раствор сульфата палладия, содержащий избыток серной кислоты. Производили анализ полученного раствора на содержание в нем палладия и SO_4^{2-} . По содержанию SO_4^{2-} устанавливали концентрацию свободной кислоты в растворе.

6. Раствор сульфата родия, содержащий избыток серной кислоты. По анализу раствора на родий и SO_4^{2-} устанавливали концентрацию свободной кислоты.

II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение гидролиза и условий (pH) образования нерастворимых продуктов гидролиза производили методом потенциометрического титрования растворов щелочью при комнатной температуре, с помощью стеклянного электрода на компенсационной установке с ламповым усилителем. Точность измерений — до 0,05 единицы pH .

Результаты измерений представлены графически в виде кривых титрования. Ввиду того, что реакция взаимодействия комплексных соединений платиновых металлов со щелочью протекает во времени, пользоваться обычным потенциометрическим титрованием при этих исследованиях не удавалось. Для определения времени, в течение которого практически устанавливается равновесие этой реакции при различном количестве щелочи, производили измерение pH серии аликовтных частей растворов исследуемых соединений с различным количеством прибавленной к ним щелочи через различные промежутки времени, до постоянного значения pH изучаемых растворов. Кривые титрования получали следующим методом: к серии аликовтных частей растворов исследуемых соединений прибавляли различное количество щелочи. После этого растворы выдерживали в одинаковых условиях в течение времени, необходимого для установления равновесия реакции. Затем производили измерение pH этих растворов. На основании полученных данных строили кривые титрования.

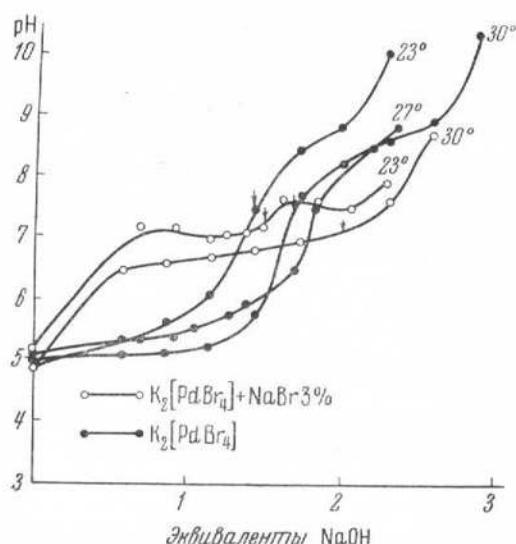
III. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ БРОМИДОВ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ

Изучение кинетики реакции взаимодействия комплексных бромидов со щелочью показало, что равновесие этих реакций при комнатной температуре устанавливается очень медленно. В отличие от раствора комплексного хлорида палладия, у которого практически постоянное значение pH устанавливается через 1—2 часа после прибавления NaOH [1], для бромида палладия постоянное значение pH раствора достигается лишь через 60—68 часов. Наоборот, для комплексного хлорида платины не могла быть получена даже кривая титрования, ввиду чрезвычайно медленного течения реакции взаимодействия со щелочью; а у комплексного бромида платины равновесие устанавливается практически за 40 часов, т. е. быстрее, чем у бромида палладия.

В связи с возможными колебаниями температуры в течение промежутка времени выдерживания растворов, для всех сопоставляемых кривых титрования указана максимальная температура выдерживания растворов.

Были получены кривые титрования растворов комплексных бромидов палладия и платины для разных значений максимальной температуры (23, 27, 30°).

Полученные данные для комплексного бромида палладия (табл. 1) представлены графически в виде кривых титрования на фиг. 1.



Фиг. 1. Кривые титрования комплексных бромидов палладия

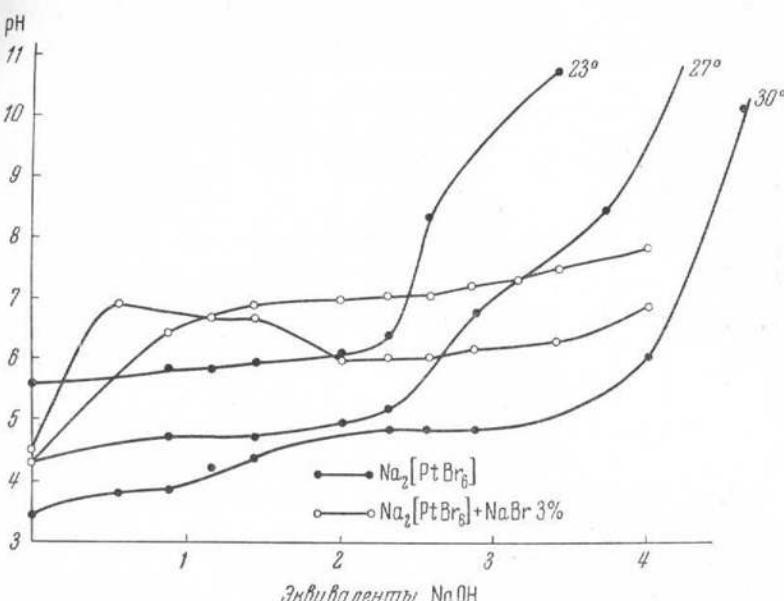
Таблица 1

Титрование раствора комплексного бромида палладия (1 м/500 л) 0,115 норм. щелочью

23°			27°			30°		
мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH
0	0	4,9	0	0	5,12	0	0	5,0
0,2	0,58	5,27	0,24	0,68	5,37	0,2	0,58	5,10
0,3	0,86	5,65	0,32	0,92	5,37	0,3	0,86	5,10
0,4	1,14	6,05	0,36	1,04	5,52	0,4	1,14	5,25
0,5	1,44	7,50	0,40	1,14	5,70	0,5	1,44	5,75
0,6	1,72	8,45	0,44	1,26	5,75	0,6	1,72	7,75
0,7	2,00	9,32	0,48	1,38	5,95	0,7	2,00	8,25
0,8	2,3	10,12	0,52	1,50	6,12	0,8	2,3	8,60
—	—	—	0,56	1,60	6,52	0,9	2,58	8,92
—	—	—	0,64	1,84	7,57	1,0	2,88	10,45
—	—	—	0,79	2,22	8,55	—	—	—

Остановка на кривых титрования, соответствующая pH начала образования продуктов гидролиза, лежит в интервале температур 23—30° в пределах значений pH = 5,0—5,7. Видимое образование нерастворимых

продуктов гидролиза начинается при более высоких значениях pH (7,5). Скачок потенциала наблюдается приблизительно при 1,2—1,4 эквивалентах NaOH. По мере увеличения концентрации NaOH цвет раствора из желто-оранжевого изменяется на коричневый; при этом pH раствора остается почти без изменения. При значении pH = 7,5—8,5 выпадает бурый осадок, меняющий свой цвет по мере увеличения pH раствора.



Фиг. 2. Кривые титрования комплексных бромидов платины

Затем происходит растворение или пептизация осадка, и раствор снова становится прозрачным. В растворах, значение pH которых соответствует первой остановке на кривой, эффект Тиндаля оказался слабо выраженным или вовсе отсутствовал (при визуальном наблюдении), что, возможно, связано с высокой дисперсностью частиц. Далее, при нагревании этих растворов до температуры кипения и кипячении в течение 5—10 минут, осадок не выпадал, лишь при более длительном кипячении выделялся осадок гидроокиси. При действии на эти растворы солнечного света выделялся нерастворимый продукт гидролиза.

Данные, полученные при титровании растворов комплексного бромида платины щелочью, представлены в виде кривых титрования на фиг. 2 и в табл. 2.

При увеличении концентрации NaOH цвет раствора постепенно изменился из оранжево-желтого в светло-желтый. При этом pH раствора не изменился. При значениях pH, соответствующих остановке на кривой осаждения, не выделяются нерастворимые продукты гидролиза; все растворы были прозрачны.

При значении pH от 10 до 12 выделялся небольшой белый осадок, и вблизи этих значений pH в растворах был обнаружен эффект Тиндаля.

Обращает на себя внимание различный вид кривых титрования, полученных при различных температурах. Обычное смещение кривых титрования при повышении температуры в область более низких значений pH здесь сопровождается также изменением положения скачка потенциала. При 23° скачок потенциала наблюдается при 2,32 эквивалентах NaOH, при 27° он выражен приблизительно при 3,5 эквива-

Таблица 2

Титрование раствора комплексного бромида платины (1 м/500 л) 0,115 норм. щелочью

23°			27°			30°		
мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH
0	0	5,57	0	0	4,27	0	0	3,42
0,3	0,88	5,80	0,3	0,88	4,72	0,2	0,56	3,80
0,4	1,16	5,80	0,5	1,44	4,67	0,3	0,88	3,86
0,5	1,44	5,92	0,8	2,32	5,15	0,4	1,16	4,18
0,7	2,00	6,06	1,0	2,88	6,75	0,5	1,44	4,36
0,8	2,32	6,37	1,3	3,72	8,37	0,7	2,00	4,95
0,9	2,56	8,60	1,5	4,32	Выше 11	0,8	2,32	4,86
1,1	3,40	10,7	—	—	—	0,9	2,56	4,86
1,2	3,42	10,7	—	—	—	1,0	2,88	4,86
1,4	4,00	—	—	—	—	1,4	4,00	6,05
—	—	—	—	—	—	1,6	4,60	10,10

лентах NaOH, а при 30° скачок наблюдается приблизительно при 4,0 эквивалентах NaOH. Вероятно, при повышении температуры образуется продукт гидролиза иного состава (вытеснение брома из внутренней сферы протекает более полно).

В аналитической практике обычно приходится иметь дело с растворами, содержащими избыток солей с одноименным ионом. На примере комплексного хлорида палладия было показано значительное влияние избытка одноименного иона (Cl') на значение pH начала выделения гидроокиси палладия. Следовало ожидать, что введение в раствор комплексных бромидов избытка бромистого натрия, очевидно, тоже должно оказаться на условиях гидролиза комплексных бромидов.

Изучение гидролиза комплексных бромидов палладия и платины в присутствии бромистого натрия

Гидролиз бромидов палладия и платины изучался в 1 и 3 % растворах NaBr при комнатной температуре (23, 30°) так же, как это описано для чистых растворов этих солей. Время выдержки для растворов палладия составляло 68 часов, для растворов платины — 40 часов.

В табл. 3 и 4 представлены результаты титрования комплексных бромидов Pd и Pt в присутствии NaBr . На фиг. 1 и 2 эти результаты даны в виде кривых титрования. Полученные данные показывают, что наличие избытка Br' в растворе повышает pH начала выделения продуктов гидролиза соли палладия приблизительно на 1,5 единицы pH. При повышении температуры это смещение кривых сохраняется. То же наблюдается и для соли платины (смещение кривых на 2—2,5 единицы pH). Скачок потенциала (в отличие от чистых растворов Pd и Pt) в растворах, содержащих избыток NaBr , происходит для соли Pd приблизительно при 2 эквивалентах NaOH, для соли Pt приблизительно при 3—3,5 эквивалентах NaOH. Вероятно, в отсутствие NaBr происходит частичный гидролиз бромидов в водном растворе (о чем свидетельствует кислая реакция раствор-

ров этих соединений). Реакция с ионом OH' в растворах, содержащих избыток Br' , подавляющих гидролиз исходного соединения, протекает с образованием других продуктов реакции.

Таблица 3

Титрование раствора комплексного бромида палладия в 1 и 3% растворах NaBr 0,415 норм. щелочью

23°			23°			30°		
1% NaBr			3% NaBr			3% NaBr		
мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH
0	0	—	0	0	5,17	0	0	4,85
0,24	0,69	6,1	0,24	0,69	7,17	0,2	0,57	6,5
0,32	0,92	6,17	0,32	0,92	7,17	0,3	0,86	6,57
0,36	1,03	6,22	0,36	1,03	—	0,4	1,15	6,70
0,40	1,15	6,35	0,40	1,15	7,0	0,5	1,43	6,80
0,44	1,26	6,30	0,44	1,26	7,05	0,6	1,72	6,97 осадок
0,48	1,38	6,52	0,48	1,38	7,10	0,7	2,00	7,11 »
0,52	1,49	6,52	0,52	1,49	7,22 осадок	0,8	2,30	7,67 »
0,64	1,84	6,57	0,56	1,61	7,56	0,9	2,58	8,75 »
0,72	2,06	6,57	0,64	1,84	7,56	—	—	—
—	—	—	0,72	2,06	7,50	—	—	—
—	—	—	0,80	2,30	7,90	—	—	—

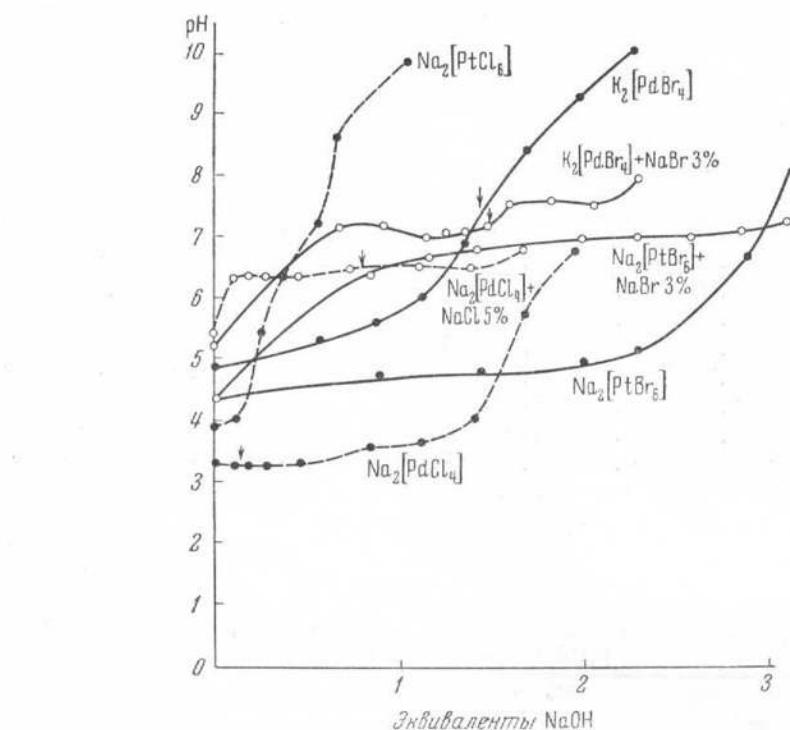
Таблица 4

Титрование раствора комплексного бромида платины в 3% растворе NaBr 0,415 норм. щелочью

3% раствор NaBr					
27°			30°		
мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH
0	0	4,3	0	0	4,50
0,3	0,86	6,42	0,2	0,57	6,87
0,4	1,15	6,66	0,4	1,15	6,62
0,5	1,43	6,86	0,5	1,43	6,62
0,7	2,00	6,95	0,7	2,00	6,05
0,8	2,30	7,02	0,8	2,30	6,05
0,9	2,58	7,0	0,9	2,58	6,05
1,0	2,86	7,2	1,0	2,86	6,45
1,1	3,16	7,25	1,2	3,42	6,27
1,2	3,42	7,47 муть	1,4	4,00	6,87 резкое изменение цвета
1,4	4,00	7,82	—	—	—

Изменение температуры в большей степени влияет на процесс гидролиза бромида платины, чем на гидролиз бромида палладия. При повышении температуры на 7° кривая титрования раствора палладия смешивается на 0,5—0,7 единицы pH, кривая титрования раствора платины—

приблизительно на 1,5 единицы pH. При повышении температуры проходит более полное вытеснение Br' из внутренней сферы комплексного бромида платины (отсюда — увеличение числа эквивалентов NaOH, вступающих в реакцию, что видно из сравнения кривых титрования при 23 и 30°). Таким образом, области выделения нерастворимых продуктов гидролиза из растворов бромидов палладия и платины сближаются, что должно затруднить отделение Pd от Pt из растворов бромидов методами гидролиза.



Фиг. 3. Кривые титрования комплексных бромидов палладия и платины в присутствии избытка NaBr

Для сравнения течения процесса гидролиза комплексных бромидов палладия и платины с гидролизом хлоридов на фиг. 3 сопоставлены некоторые кривые титрования комплексных бромидов с кривыми титрования комплексных хлоридов этих металлов, полученными нами ранее [1]. Для комплексного хлорида платины, вследствие чрезвычайно медленного течения реакции, при комнатной температуре кривая получена для температуры кипения.

Сравнение полученных кривых позволяет судить о различном течении процесса гидролиза рассматриваемых соединений. Значения pH выделения гидрата окиси палладия из раствора хлорида значительно ниже, чем для раствора бромида. Наблюдается также сильное влияние избытка одноименного иона на условия гидролиза бромида палладия. В 5% растворе NaCl pH выделения гидрата окиси палладия повышается на 3 единицы pH у хлорида и на 1,0—1,5 единицы, pH у бромида (для 3% раствора NaBr). Менее устойчивый комплексный хлорид в водном растворе подвергается гидролизу в большей степени, чем бромид (pH водного раствора хлорида 1 м/500 л — 3,2, а

бромида — 4,9), и исходными продуктами реакции взаимодействия с NaOH являются не только частично гидратированные комплексные ионы хлорида Pd^+ , но также и простые ионы Pd^{2+} , образующиеся в результате диссоциации комплексного иона. Избыток Cl' не только подавляет гидролиз, но в значительной степени уменьшает также вторичную диссоциацию комплексного иона, более слабо выраженную у бромида.

Еще в большей степени отличается течение процесса гидролиза у комплексных хлорида и бромида платины. Комплексный хлорид, даже при температуре кипения, почти не реагирует со щелочью (в пределах исследованных нами рН растворов). Бромид, как было показано, подвергается гидролизу, образуя в определенных пределах рН растворимые продукты гидролиза; при более высоких значениях рН образуются и нерастворимые продукты. Между тем хлорид, как менее устойчивое комплексное соединение, казалось, должен был бы в большей степени подвергаться гидролизу, чем бромид. В данном случае, очевидно, имеет место проявление характерной для комплексных соединений закономерности трансвлияния, в силу которой большее трансвлияние Br_6^- , по сравнению с Cl' , обусловливает и большую его реакционную способность. При этом в гексабромиде платины в первую очередь должны замещаться три иона брома. Действительно, кривая титрования на фиг. 3 показывает, что в случае наличия избытка Br' в растворе в реакцию вступают 3 эквивалента NaOH . Но если избытка NaBr нет, то $\text{Na}_2[\text{PtBr}_6]$ частично гидролизован в водном растворе (рН раствора 3,5—4,5) и во взаимодействие с бромидом вступают лишь 2 эквивалента NaOH .

IV. ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА КОМПЛЕКСНЫХ СУЛЬФАТОВ

Гидролиз комплексных сульфатов изучался так же, как и гидролиз бромидов, в растворах концентрации 1 м/500 л. Для получения кривых титрования растворов исследуемых соединений вначале определялось время, в течение которого устанавливается равновесие реакции со щелочью. Оказалось, что по истечении 24 часов во всех растворах сульфатов, содержащих различное количество прибавленного раствора NaOH , устанавливается постоянное значение рН.

Методика титрования сульфатов не отличалась от методики титрования бромидов и хлоридов; однако ввиду того, что гидролиз сульфатов родия и палладия изучался в растворах, содержащих избыток серной кислоты, вначале производилась частичная нейтрализация растворов этих соединений более концентрированным раствором щелочи. К серии аликовтных частей частично нейтрализованного раствора, содержащего небольшое количество свободной серной кислоты и сульфата натрия (для раствора родия содержание сульфата натрия составляло приблизительно 2,1 %, а для раствора палладия — 3,1 %) прибавлялось различное количество NaOH . По истечении 24 часов производилось измерение рН этих растворов.

В табл. 5, 6, 7 и 8 даны результаты титрования растворов сульфатов иридия и рутения и растворов сульфатов палладия и родия, содержащих избыток сульфата натрия.

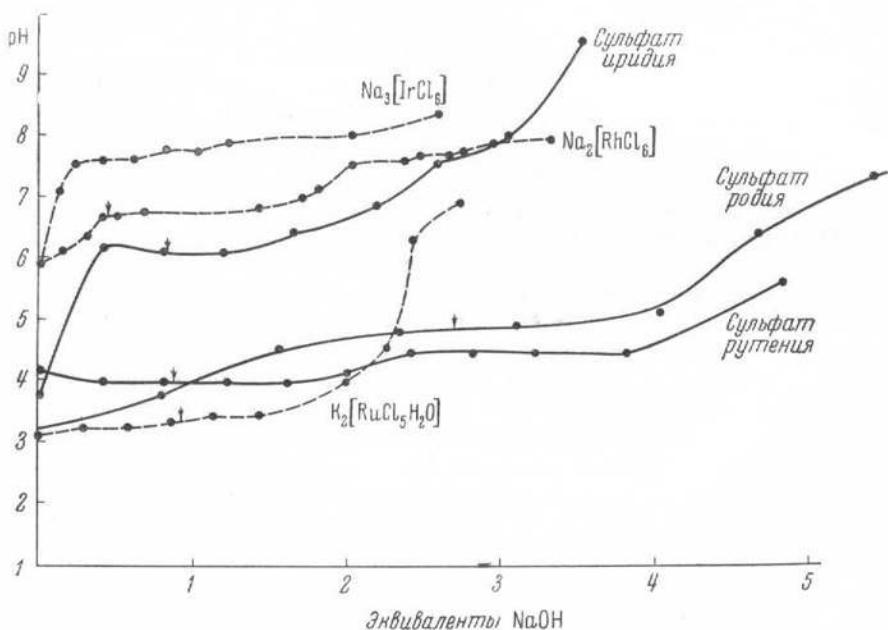
На кривой титрования комплексного сульфата иридия (фиг. 4) наблюдается остановка при $\text{pH} = 6,1$, указывающая на образование продукта гидролиза. Это согласуется также с визуальным наблюдением: при указанном значении рН раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет, характерный для коллоидного раствора гидрата окиси иридия. По мере увеличения количества NaOH наклон площадки меняется, что, вероятно,

Таблица 5

Титрование раствора сульфата иридия (1 м/500 л) 0,414 норм. раствором NaOH при 22°

мл NaOH на 25 мл раствора соли	Число эквив. NaOH	pH	Примечания
0	0	3,8	
0,17	0,39	6,2	Едва заметное изменение цвета
0,34	0,79	6,1	Раствор фиолетово-синий
0,51	1,19	6,1	
0,70	1,63	6,45	
0,9	2,09	6,75	
1,1	2,56	7,6	
1,3	3,02	8,0	
1,5	3,49	9,6	
2,0	4,66		

связано с изменением состава полученного соединения; более резкое увеличение pH наблюдается при 3 эквивалентах NaOH.



Фиг. 4. Кривые титрования комплексных сульфатов родия, иридия и рутения

Сравнивая кривую титрования сульфата иридия с кривой титрования хлорида трехвалентного иридия (фиг. 4), мы видим, что гидролиз последнего начинается при несколько более высоком значении pH (7,5), чем гидролиз сульфата (6,2), однако характер кривых одинаков. Резкое увеличение pH происходит для сульфата иридия при 3 эквивалентах NaOH, для хлорида трехвалентного иридия при 2 эквивалентах NaOH.

Таблица 6

Титрование раствора сульфата рутения ($1 \text{ м}/500 \text{ л}$) 0,119 норм. раствором NaOH при 22°

мл NaOH на 15 мл раствора соли	Число эквив. NaOH	pH *	Примечания
0	0	4,15	Раствор прозрачный
0,4	0,4	4,0	
0,2	0,8	4,0	
0,3	1,2	4,0	Появление осадка
0,4	1,6	4,0	» »
0,5	2,0	4,15	
0,6	2,4	4,5	
0,7	2,8	4,5	Раствор снова прозрачный
0,8	3,2	4,5	» » »
0,9	3,6	4,5	» » »
1,0	4,0	5,2	» » »
1,1	4,4	5,2	» » »
1,2	4,8	5,7	» » »

* Измерения pH растворов рутения производили также со стеклянным электродом, на pH-метре, позволяющим производить измерения лишь с точностью 0,2–0,3 единицы pH.

Таблица 7

Титрование раствора сульфата родия ($1 \text{ м}/500 \text{ л}$), содержащего избыток серной кислоты и сульфата натрия, при 23°

мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	Примечания
0	0	3,26	Раствор прозрачный
1,0	0,77	3,76	» »
2,0	1,55	4,50	» »
3,0	2,32	4,85	Муть
4,0	3,09	4,95	»
5,0	3,87	5,10	Осадок
6,0	4,65	6,50	»
7,0	5,43	6,90	»
8,0	6,20	8,25	»
9,0	6,97	8,35	Пептизация или растворение
10,0	7,75	8,45	» » »
11,0	8,44	8,85	» » »
12,0	9,30	9,15	» » »

Таблица 8

Титрование раствора сульфата палладия (1 м/500 л) 0,0078 норм. раствором щелочи при 23°. Раствор сульфата палладия содержит избыток серной кислоты и сульфата натрия (частично нейтрализованный раствор)

мл NaOH	Число эквив. NaOH	pH	Примечания
0	0	0,75	Раствор прозрачный
6	4,65	1,12	» »
8	6,20	1,17	Осадок
10	7,75	1,27	Осадок и пленка
12	9,30	1,35	» » »
14	10,85	1,36	» » »
15	11,6	1,37	» » »
16	12,4	1,42	» » »
17	13,17	1,45	» » »
18	13,96	1,51	
20	15,5	1,56	
25	19,4	1,63	
30	23,2	1,73	

Из раствора комплексного сульфата рутения (фиг. 4) нерастворимый продукт гидролиза выделяется при pH = 4, что совпадает со значением pH раствора соли до прибавления щелочи. Это говорит о том, что гидролиз сульфата происходит уже при растворении его в воде. Область pH, в пределах которой выделяется нерастворимый продукт гидролиза, ограничена. Уже при pH = 4,5 начинается его растворение, и при 4 эквивалентах NaOH раствор становится снова прозрачным (pH = 5).

Кривая титрования сульфата рутения отличается от кривой титрования хлорида, приведенной для сравнения на фиг. 4. Выделение нерастворимых продуктов гидролиза из раствора хлорида начинается в несколько более кислом растворе (pH = 3,35), чем из раствора сульфата (pH = 4,0—4,15), однако в растворе хлоридов осадок не растворяется, что подтверждается также характером кривой титрования. На кривой титрования сульфата наблюдаются две остановки — при pH = 4 и при pH = 4,5.

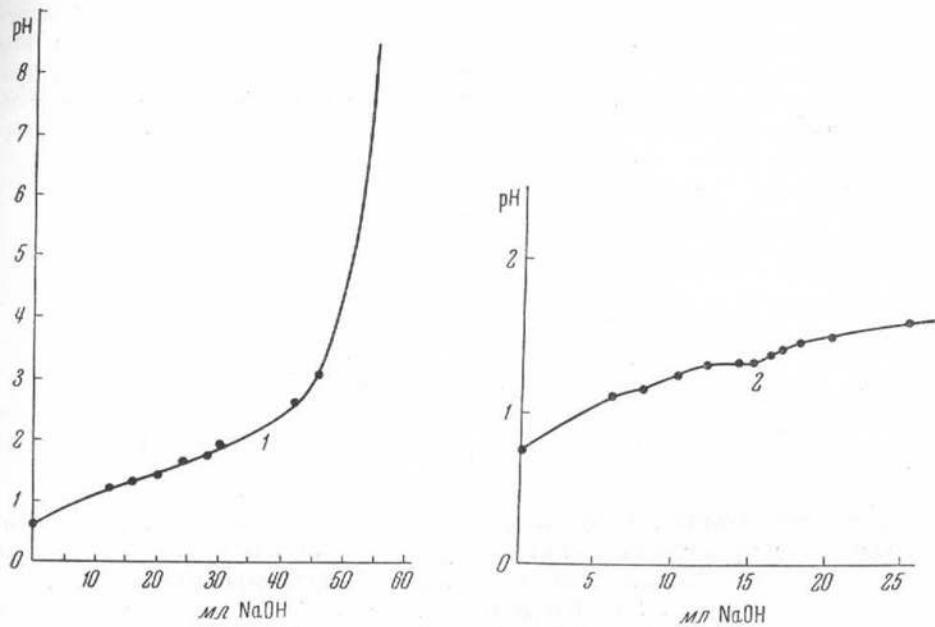
Титрование растворов сульфатов родия и палладия, содержащих избыток серной кислоты, производили вначале более концентрированным раствором NaOH. После установления приблизительных границ выделения гидроокиси производили частичную нейтрализацию раствора (нейтрализация избытка серной кислоты); затем отдельные участки кривой уточнялись с применением более разбавленного раствора NaOH.

На кривой титрования комплексного сульфата родия обнаруживается остановка при pH = 4,8; остановка соответствует началу выделения продукта гидролиза. Наклон площадки свидетельствует об изменении состава продукта гидролиза с изменением концентрации NaOH. При pH = 8,25 наблюдается растворение гидроокиси (вторая остановка на кривой титрования). Резкий скачок pH происходит при 4,1 эквивалента NaOH (вначале нейтрализуется избыточная кислота, на что расходуется приблизительно 1 эквивалент NaOH).

На фиг. 4 представлена также кривая титрования раствора комплексного хлорида родия при комнатной температуре. Хотя кривая титрования

сульфата родия получена в других условиях (избыток SO_4^{2-}), тем не менее при сравнении этих кривых титрования можно сделать некоторые выводы о различном характере процесса гидролиза рассматриваемых соединений.

На кривой титрования комплексного хлорида родия наблюдаются две остановки: при $\text{pH} = 6,6$ (скачок при 1,7 эквивалентах NaOH) и при $\text{pH} = 7,6$. Остановка на кривой титрования сульфата, даже в присутствии избытка SO_4^{2-} , подавляющего гидролиз и вторичную диссоциацию



Фиг. 5. Кривая титрования комплексного сульфата палладия

комплексного иона, лежит в области более низких значений pH (от 2 до 5). При этом на образование продуктов гидролиза расходуется 3 эквивалента NaOH .

Раствор сульфата палладия, содержащий избыток серной кислоты, вначале титровался более концентрированным раствором NaOH . При этом было обнаружено (визуально), что нерастворимые продукты гидролиза выделяются в области низких значений pH (1—2). Остановка на кривой титрования, соответствующая образованию продуктов гидролиза соли палладия, совпадала с остановкой на кривой титрования избыточной серной кислоты (табл. 9, фиг. 5, кривая 1) и могла быть выявлена только при титровании частично нейтрализованного раствора сульфата палладия более разбавленным раствором NaOH (табл. 8, фиг. 5, кривая 2). При этом было обнаружено, что образуются продукты гидролиза различного состава: вначале — осадок темнокоричневого цвета, выделяющийся часто в виде пленки при $\text{pH} = 1,2$, затем начинается выделение продукта гидролиза светлокоричневого цвета. Остановка на кривой титрования (фиг. 5, кривая 2) соответствует началу выделения второго продукта гидролиза. Количество NaOH , которое расходуется на образование этого соединения, равно приблизительно 1,3 эквивалента (число миллилитров, соответствующее площадке на кривой 2). Затем сохраняется постоянное значение pH раствора до скачка в точке нейтрализации избыточной кислоты щелочью.

Таблица 9

Титрование раствора сульфата палладия (1 м/500 л) 0,0571 норм. раствором NaOH при комнатной температуре

мл раствора NaOH на 10 мл раствора палла- дия	pH	Примечания
0	0,6	Раствор прозрачен
10	1,07	» »
12	2,23	» »
16	1,35	Пленка
20	1,45	»
22	1,57	»
24	1,65	»
28	1,75	Пленка и осадок
30	1,95	» » »
36	2,16	» » »
42	2,67	» » »
46	3,10	» » »
56	10,5	Полная коагуляция
62	—	Растворение осадка

Сравнивая данные, полученные для сульфата палладия, с данными для хлорида и бромида этого металла (фиг. 3) в чистых растворах и в присутствии избытка одноименного иона, можно констатировать, что гидролиз сульфата палладия протекает при значительно более низких значениях pH, чем гидролиз хлорида, и что избыток одноименного иона в данном случае не оказывает столь резкого влияния на процесс гидролиза сульфата. Вероятно, устойчивость комплексного иона сульфата палладия так мала, что в водном растворе сульфат палладия преимущественно распадается на простые ионы.

Приведенные выше данные, касающиеся особенностей течения процесса гидролиза различных комплексных соединений одного и того же металла, могут быть иллюстрированы поведением некоторых изученных нами соединений в аналитической практике. На примере осаждения палладия и отделения его от платины при помощи одного и того же нейтрализующего реагента, например окиси цинка ($\text{pH} = 5,2$), можно проследить особенности течения гидролиза различных соединений этих металлов.

Гидрат окиси палладия количественно осаждается при помощи окиси цинка [7] при нагревании раствора до температуры кипения. Наблюдается значительное влияние одноименного иона на полноту осаждения гидрата окиси палладия из раствора хлорида. При концентрации $\text{ZnCl}_2 = 0,5\%$ палладий осаждается количественно; при концентрации $\text{ZnCl}_2 = 5,3\%$ палладий окисью цинка вовсе не осаждается. Платина захватывается осадком гидроокиси палладия в количестве от 5,0 до 8,8% при содержании палладия в растворе 0,017—0,110 г.

Из раствора бромидов палладия и платины окись цинка осаждает гидрат окиси палладия количественно. Количество платины, увлеченной в осадок (при содержании $\text{Pd} = 0,0074$ г) составляло 44,5%. Соосаждение платины в данном случае объясняется наличием реакции гидролиза также

и у бромида платины (в условиях, близких к условиям гидролиза бромида палладия). Присутствие в растворе избытка Br^- препятствует осаждению гидрата окиси палладия окисью цинка в такой же степени, как избыток Cl^- препятствует осаждению палладия из раствора хлоридов, так как избыток одноименного иона повышает рН образования нерастворимых продуктов гидролиза (до $\text{pH} = 6$).

Исследовали возможность выделения гидрата окиси палладия в присутствии избытка бромистого натрия другими суспензиями, обладающими более высоким значением рН, например BaCO_3 ($\text{pH} = 7,2$), MgO ($\text{pH} = 10,5$). Оказалось, что в 1% растворе NaBr углекислый барий осаждает палладий количественно; в 3% растворе NaBr осаждается лишь 68% находящегося в растворе палладия. Осаждение при помощи BaCO_3 производилось при кипячении раствора в течение 5 минут.

В 1% растворе NaBr :

Взято: $\text{Pd} — 0,0074 \text{ г}; \text{Pt} — 0,0092 \text{ г}$

Получено из осадка гидроокисей: $\text{Pd} — 0,0072 \text{ г}; \text{Pt} — 0,0028 \text{ г}$
 $\text{Pd} — 0,0075 \text{ г}; \text{Pt} — 0,0034 \text{ г}$

В 3% растворе NaBr :

Взято: $\text{Pd} — 0,0074 \text{ г}; \text{Pt} — 0,0092 \text{ г}$

Получено из осадка гидроокисей: $\text{Pd} — 0,0049 \text{ г}; \text{Pt} — 0,0024 \text{ г}$

Окисью магния палладий может быть осажден количественно из раствора комплексного бромида в 3% растворе NaBr , однако и платина в этих условиях осаждается почти полностью.!

Взято: $\text{Pd} — 0,0074 \text{ г}; \text{Pt} — 0,0092 \text{ г}$

Получено из осадка гидроокисей: $\text{Pd} — 0,0073 \text{ г}; \text{Pt} — 0,0087 \text{ г}$

Менее благоприятные условия гидролитического отделения палладия от платины из растворов бромидов по сравнению с растворами хлоридов подтверждаются приведенными выше исследованиями, касающимися особенностей течения гидролиза этих соединений.

Гидролиз сульфата палладия, как было показано выше, протекает, даже в присутствии избытка одноименного иона, при более низком значении рН, чем гидролиз хлоридов и бромидов. Это позволяет предположить, что отделение палладия от платины гидролитическим методом в сернокислом растворе производить легче, чем в солянокислом.

Отделение палладия от платины окисью цинка из сернокислого раствора проводили следующим образом: растворы хлоридов палладия и платины упаривали с H_2SO_4 до появления паров SO_3 ; после разбавления раствора производили осаждение гидратов окисей при помощи ZnO при комнатной температуре и при нагревании до $40—50^\circ$. Было установлено, что при комнатной температуре в присутствии большого избытка SO_4^{2-} палладий осаждается окисью цинка количественно (перемешивание раствора в течение одного часа). В этих условиях платина из растворов, содержащих одну только платину, не выделяется; в присутствии палладия платина захватывается осадком гидроокисей.

Взято: $\text{Pd} — 0,0105 \text{ г}; \text{Pt} — 0,1001 \text{ г}$

Найдено Pt в осадке гидроокисей: $0,0089 \text{ г} — 8,9\%$

Взято: $\text{Pd} — 0,0105 \text{ г}; \text{Pt} — 0,1001 \text{ г}$

Найдено Pt в осадке гидроокисей: $0,0071 \text{ г} — 7,1\%$

Отделить платину, увлеченную в осадок гидроокисей, вторичным переосаждением не удается, так как платина при вторичном осаждении окисью цинка из сернокислого раствора (в отличие от раствора хлорида)

почти полностью осаждается совместно с палладием. Очевидно, образующийся в сернокислом растворе после растворения гидроокисей сульфат платины легче подвергается гидролизу, чем хлорид, что и является препятствием к полному отделению палладия от платины в этих условиях.

ВЫВОДЫ

1. Исследован гидролиз комплексных бромидов палладия и платины методом потенциометрического титрования щелочью при комнатной температуре. Изучены условия (pH) образования нерастворимых и растворимых продуктов гидролиза комплексных бромидов палладия и платины в водных растворах и в присутствии одноименного иона (Br').

2. Изучены особенности течения гидролиза в растворах комплексных сульфатов иридия, рутения (в водном растворе), родия и палладия (в растворах, содержащих избыток SO_4^{2-}) и определены значения pH образования нерастворимых продуктов гидролиза.

3. Установлено, что выделение нерастворимых продуктов гидролиза из раствора комплексного бромида палладия при комнатной температуре происходит при $\text{pH} = 7,5$ (для хлорида палладия — 3,3).

Значение pH выделения нерастворимых продуктов гидролиза из раствора сульфата палладия 1,17—1,7.

pH выделения продуктов гидролиза из растворов сульфатов: родия 2—5 (у хлорида 6,6—7,6), иридия 6,2 (у хлорида I ч. (III)—7,5), рутения ≈ 4 (у хлорида 3,35).

4. Особенности течения процесса гидролиза различных комплексных соединений одного и того же металла показаны на примере отделения палладия от платины при помощи одного и того же нейтрализующего реагента (окиси цинка).

Поступило в редакцию
1 октября 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 100.
2. R. Gilchrist. Bur. of Standards Journ. of Research, 1929, 3, 993.
3. E. Wicher. J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 1818.
4. L. Moser u. H. Grabe. Monatshefte f. Chem., 1932, 59, 44.
5. F. E. Beamish. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 1936, 8, № 2, 15.
6. W. B. Pollard. Bull. of Inst. of Mining a. Metal., 1948, № 497, 9.
7. Н. К. Пшеницын и С. И. Гинзбург. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 115.