

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ОРДЕНА ЛЕНИНА ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ им. Н.С. КУРНАКОВА

На правах рукописи

Г.М.ДУБРОВСКАЯ (СОФРОНКОВА)

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ С СЕРНОЙ
КИСЛОТой. КОМПЛЕКСНЫЕ СУЛЬФАТЫ ПЛАТИНЫ.

(неорганическая химия — 070)

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва — 1970

Работа выполнена в Ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР

НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ — кандидат химических наук
ст. научный сотр.

С.И. ГИНЗБУРГ

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ — доктор химических наук,
профессор Ю.Н. Кукушкин
— кандидат химических наук,
ст. научный сотр.

Г.С. Муравейская

Ведущее научно-исследо-

вательское учреждение — МОСКОВСКИЙ ИНСТИТУТ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

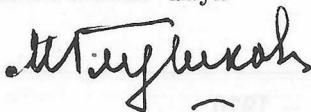
Просим Вас и сотрудников вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы по адресу: Москва В-71, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР. О дне и времени защиты за 10 дней будет сообщено в газете "Вечерняя Москва".

Ориентировочная дата защиты 1970 г.

Дата отправки автореферата 1970 г.

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
кандидат химических наук



(М.А. ГЛУШКОВА)

Сульфаты платиновых металлов мало изучены. В работах последних лет было показано, что эти соединения относятся к классу координационных полимеров, многоядерных мостиковых аквагидроксикомплексов, часто содержащих металл одновременно в двух степенях окисления. Присутствие в сернокислых растворах таких сложных комплексных ионных форм и легкость перехода платиновых металлов из одной степени окисления в другую обуславливает особое химическое поведение этих элементов в сернокислой среде и способствуют протеканию в растворах сульфатов различных каталитических окислительно-восстановительных реакций.

Состав и строение сульфатов платиновых металлов в значительной степени зависит от способа их получения. Многообразие ионных форм обычно присутствующих в сернокислых растворах и отсутствие данных об их химическом поведении весьма затрудняет использование растворов сульфатов в технологии и особенно в анализе. Это побуждает исследователей искать условия преобладания определенных "модельных" ионных форм платиновых металлов в сернокислых растворах и разрабатывать методы анализа применительно к растворам их сульфатов, поскольку в процессе анализа сложных объектов они неизбежно образуются. Аналитические методы определения платины в сульфатных растворах отсутствуют.

Проводимые в лаборатории аналитической химии и аффинажа платиновых металлов ИОНХ АН СССР систематические исследования сульфатов платиновых металлов позволили получить ряд данных о свойствах сульфатов родия, иридия и рутения.

Однако, сведения о сульфатах платины, одного из основных компонентов во всех сложных системах, содержащих платиновые металлы, почти полностью отсутствуют.

Известно, что растворение металлической платины, гидратов окисей Pt^{II} и Pt^{IV} в серной кислоте приводит к образованию растворов сульфатов платины, содержащих несколько ионных форм. Некоторые из них были выделены в твердую фазу и установлен их химический состав. Синтезированы комплексные сульфаты $H_2[Pt_2(SO_4)_4(H_2O)_2] \cdot 9/2 H_2O$ и $Pt(OH)_2 HSO_4 \cdot H_2O$. В этих соединениях платина формально трехвалентна.

Цель настоящей работы - изучение взаимодействия с серной кислотой различных комплексных соединений платины, наиболее часто используемых в анализе: комплексных хлоридов $H_2[PtCl_6]$ и $K_2[PtCl_4]$, комплексного нитрита $K_2[Pt(NO_2)_4]$ и гексагидроксо соединения $K_2[Pt(OH)_6]$; синтез комплексных сульфатов платины различного типа, изучение их свойств, а также возможности их практического использования в аналитической химии.

О характере взаимодействия различных комплексных соединений платины с серной кислотой судили на основании исследований этих реакций в растворах с помощью спектрофотометрического и потенциометрического методов, а также по выделенным в твердую фазу продуктам. Образующиеся соединения выделяли из раствора кристаллизацией или в виде малорастворимых солей.

Индивидуальность синтезированных соединений подтверждалась воспроизводимостью их химического состава при повторных синтезах и воспроизводимостью их свойств, а также кристаллооптическим методом.

Свойства синтезированных сульфатов платины исследовали с помощью ИК-спектроскопии, термографии, потенциометрии и спектрофотометрии.

На основании экспериментальных данных, полученных ранее при синтезе и изучении сульфатов родия, иридия и рутения, было высказано предположение, что образование сульфатов при взаимодействии гидратов окисей, комплексных хлоридов с серной кислотой в разбавленных растворах протекает не за счет непосредственного замещения лигандов в исходных соединениях на сульфатогруппу, а через промежуточные акво- или аквогидроксоформы. При этом координация сульфатогрупп наблюдается при дегидратации системы в процессе выпаривания водных растворов с серной кислотой при высоких температурах.

В растворах хлоридов с высокой концентрацией металла, обычно используемых для синтезов, при выпаривании с серной кислотой выделяются в твердую фазу продукты частичного гидролиза исходных соединений — гидроксо или оксохлориды. Последние растворяются в серной кислоте с образованием сульфатов лишь при температуре ее кипения.

Наряду с указанными реакциями в серной кислоте протекают также окислительно-восстановительные процессы, в резуль-

тате которых в конечных стадиях образуются сульфаты, содержащие металл одновременно в двух степенях окисления ($Ir^{III,IV}$, $Ru^{III,IV}$).

В настоящей работе было показано, что эти особенности взаимодействия комплексных соединений платиновых металлов с H_2SO_4 присущи и платине.

І. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ МЕЖДУ КОМПЛЕКСНЫМИ ХЛОРИДАМИ ПЛАТИНЫ И СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ

В литературе отсутствуют сведения о сульфатах, образующихся при взаимодействии комплексных хлоридов с серной кислотой.

І. Синтез и изучение свойств сульфатов, образующихся из комплексных хлоридов платины (IV).

При взаимодействии $H_2[PtCl_6]$ (раствор в 5-10 % HCl) с серной кислотой по мере повышения температуры и концентрации серной кислоты из раствора при 150-180°C выпадал оранжевый осадок, по химическому составу соответствующий гидроксопентахлориду платины ($Pt: Cl = 1:5$). При 230-250°C это соединение переходило в темно-коричневый оксохлорид ($Pt: Cl = 2:7$), растворяющийся в серной кислоте лишь при температуре кипения последней. В составе проме-

жеточных твердых фаз сульфатогруппа не была обнаружена.

Было установлено, что в полученном таким образом сернокислом растворе платина присутствует одновременно в виде двух ионных форм — бурой и желтой, обладающих различными электронными спектрами поглощения.

Преобладание той или иной формы зависело от условий проведения реакции. При большом избытке серной кислоты и в присутствии сульфата щелочного металла преобладала желтая форма (D_{max} при 405 нм). В отсутствие сульфата щелочного металла и при удалении избытка серной кислоты желтая форма переходила в бурую (D_{max} при 560 нм и плечо при 420–430 нм). Перевести бурую форму в желтую не удалось.

Используя различную растворимость обоих сульфатов в воде и в органических растворителях, обе формы были выделены в твердую фазу: желтая — в виде малорастворимой соли калия, бурая — кристаллизацией из растворов в CH_3COOH (лед.) (метод I) и в воде (метод II).

Данные химического анализа полученных соединений показали, что по своему составу желтый сульфат очень близок к известным желтым дисульфатам, полученным ранее из других исходных соединений, однако, неизменное дробное отношение компонентов ($\text{Pt} : \text{SO}_4 : \text{K} = 1:2,25:1,25 = 4:9:5$) при повторных синтезах указывало на полимерное строение соединения. В бурых сульфатах отношение $\text{Pt} : \text{SO}_4 = 1:1$. Можно было предположить, что кроме этих основных компонентов в состав соединений, вероятно, входит кислород (в виде O, OH или H_2O).

Некоторые сведения о строении синтезированных сульфатов могло дать изучение ИК-спектров поликристаллических образцов соединений, а также термографические и термогравиметрические исследования.

В ИК-спектрах желтого дисульфата и бурых моносulfатов платины в области частот валентных колебаний связей наблюдали четыре полосы поглощения при 1288, 1150, 995 и 915 см^{-1} (желтый дисульфат) и 1320, 1085, 1034 и 949 см^{-1} (моносulfаты), что характерно для бидентатно присоединенной сульфатогруппы. ИК-спектры поглощения указывали также на отсутствие воды в составе желтого сульфата платины. В ИК-спектре бурого моносulfата (синтез по методу I) полоса в области 1720 см^{-1} позволила предположить присутствие в соединении иона гидроксония. В ИК-спектре моносulfата, полученного кристаллизацией из водного раствора, эта высокочастотная компонента в области $\delta \text{H}_2\text{O}$ отсутствовала. Это служило указанием на то, что моносulfаты платины, выделенные из раствора разными методами имеют, несмотря на совершенно одинаковый химический состав, вероятно, различное строение.

Отличаются бурые моносulfаты и по характеру термического разложения. На термограмме моносulfата платины, полученного кристаллизацией из раствора в CH_2COOH (лед.), наблюдался резкий экзотермический эффект при 305°C, связанный, вероятно, с удалением кислорода и сопровождающийся значительной убылью массы. Подобный эффект в случае моносulfата, полученного кристаллизацией из водного раствора, отсутствовал.

Термогравиметрическое изучение полученных сульфатов в сочетании с химическим анализом промежуточных продуктов их термического разложения показало также, что в составе желтого дисульфата отсутствует вода. Однако, при разложении соединения в интервале температур 300–540°C наблюдалось удаление H_2SO_4 ($H_2O + SO_3$), сопровождающееся значительной убылью массы. Сравнительно легкое отщепление серной кислоты служило указанием на то, что в составе дисульфата, вероятно, входят $H SO_4$ -группы.

Некоторое подтверждение такого предположения давали ИК-спектры этого соединения (перегиб при 865 см^{-1} , который на основании литературных данных можно отнести к присутствию $H SO_4$ -групп).

Полное удаление серы в виде SO_3 при термическом разложении синтезированных комплексных сульфатов платины происходило в интервале температур 565–690°C.

Исследование характера ионного распада желтого дисульфата платины в водных растворах H_2SO_4 (0,1 н) методами ионного обмена и электродиализа показало, что платина в этом соединении входит в состав комплексного аниона.

В бурых моносulfатах платина, вероятно, также входит в состав комплексного аниона, на что указывала возможность получения соли с катионом $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ (рл: $[Co(NH_3)_6]^{3+} = 4:1$), а также тот факт, что растворы моносulfатов в 0,1 н H_2SO_4 полностью проходили через катионит. Однако платина поглощалась анионитом лишь частично. Малая величина элект-

проводности водных растворов этих соединений позволяла также предположить, что, возможно, бурые сульфаты неэлектролиты и что анионная форма в водных растворах образуется в процессе весьма быстро протекающего гидролиза.

Потенциометрическое титрование водных растворов желтого дисульфата платины показало, что это - кислая соль. Титрование сопровождалось двумя скачками потенциала, указывающими на то, что помимо легко отщепляемых в водном растворе ионов водорода (первый скачок) титруются также входящие в состав соединения группы, обладающие кислотной функцией. Обе стадии отщепления ионов водорода обратимы.

Характер кривых титрования бурых моносulfатов показал, что соединения титруются как сравнительно слабые кислоты и что при взаимодействии со щелочью протекают необратимые процессы гидролиза.

2. Взаимодействие комплексных хлоридов платины (II) с серной кислотой.

Реакция между $K_2[PtCl_4]$ и серной кислотой протекала также, как и в случае комплексных хлоридов Pt^{IV} , с образованием промежуточного продукта - гидроксохлорида платины с соотношением $Pt : Cl = 1 : 1,96$, который растворялся в H_2SO_4 лишь при температуре ее кипения. Иногда при синтезах в процессе реакции наблюдалось выделение металлической платины.

В результате реакции между $K_2[PtCl_4]$ и H_2SO_4 образуются бурый моносulfат и желтый дисulfат платины. Изучение свойств желтого sulfата как в твердой фазе, так и в растворах (ИКС, термогравиметрия, электронные спектры поглощения, титрование щелочью) показало, что оно обладает совершенно такими же свойствами, как желтый sulfат, полученный из комплексных хлоридов платины (IV). Однако, по химическому составу соединение ближе к дисulfату ($Pt : SO_4 = 1:2, II$).

Образование из комплексных хлоридов платины низшей и высшей степени окисления (Pt^{II} и Pt^{IV}) одних и тех же по составу и свойствам желтых дисulfатов и бурых моносulfатов платины позволяло предположить также одинаковую степень окисления платины в этих соединениях. Очевидно, их образование сопровождается либо реакциями окисления, либо восстановления платины.

3. Изучение окислительно-восстановительных реакций, протекающих в серной кислоте при образовании комплексных sulfатов платиновых металлов.

Для определения формальной степени окисления платины в синтезированных соединениях использовали метод прямого и обратного потенциометрического титрования растворов соединений в $4n H_2SO_4$ восстановителями (Ti^{III} , Fe^{II}).

Было установлено, что платина в желтом дисульфате и бурых моносulfатах, полученных различными методами, имеет формальную степень окисления, равную трем. Однако оказалось что соединения обладают диамагнитными свойствами. Вероятно, платина в этих сульфатах находится одновременно в двух степенях окисления $Pt^{II,IV}$ ($Pt^{II} : Pt^{IV} = 1:1$).

Это предположение было подтверждено также спектрофотометрическим изучением взаимодействия синтезированных сульфатов с иодистым калием. Было установлено, что лишь половина платины, находящаяся в соединениях в виде Pt^{IV} , переходит в окрашенный иодоплатинат $[PtCl_6]^{2-}$, обладающий характерным электронным спектром поглощения.

Следует отметить, что некоторые образцы бурого моносulfата платины, выделенного в твердую фазу кристаллизацией из раствора в ледяной CH_3COOH , обладали парамагнитными свойствами. Был получен спектр ЭПР, однако, сигнал исчезал во времени. Вероятно, в концентрированной серной кислоте при температуре ее кипения может образоваться соединение, в котором платина находится в неустойчивой степени окисления Pt^{III} . Она сохраняется некоторое время даже после выделения соединения в твердую фазу и во времени переходит в более устойчивую форму $Pt^{II,IV}$.

Восстановление платины (IV) может происходить за счет окислительно-восстановительного процесса между металлом и кислородом координированной воды, оксо- или гидроксогрупп на первых стадиях реакции с H_2SO_4 в условиях, когда в растворе присутствуют еще аква или гидроксоформы (в этом

случае продуктом реакции должен быть кислород). Возможно также взаимодействие между металлом и координированным хлором с образованием Cl_2 .

Для выяснения характера окислительно-восстановительного процесса, протекающего в серной кислоте, реакцию $H_2[PtCl_6]$ с серной кислотой проводили в атмосфере инертного газа, в специально изготовленном приборе, позволяющем улавливать газообразные продукты реакции.

Было установлено, что восстановление платины (IV) происходит при взаимодействии металла с координированным хлором в интервале температур 250-325°C при растворении в серной кислоте твердых фаз - хлоридов платины ($Cl : Pt = 1:3,5$) и сопровождается выделением эквивалентного одноэлектронному процессу ($2Pt^{IV} + 2e \rightarrow 2Pt^{II,IV}$) количества газообразного хлора (табл. I).

При образовании комплексных сульфатов платины (II,IV) из хлорида Pt^{II} происходит частичное окисление платины $2Pt^{II} - 2e \rightarrow 2Pt^{II,IV}$. В данном случае, как показали опыты, платина окислялась серной кислотой, и при этом выделялось эквивалентное количество сернистого газа (табл. I).

Представляло интерес сопоставить окислительно-восстановительные реакции, сопровождающие образование сульфатов $Pt^{II,IV}$ из комплексного хлорида платины (IV), с аналогичными реакциями других платиновых металлов - иридия (IV) и рутения (IV).

Таблица I

Определение характера окислительно-восстановительных процессов, протекающих при образовании сульфатов Pt II, IV из комплексных хлоридов платины.

Исходное соединение	Содержание металла, г	Содержание металла, г-экв	Количество выделенного Cl_2 , г-экв	Степень окисления платины определен. титрованием I_2	Количество выделившегося SO_2 г-экв
$H_2[PtCl_6]$	0,0753	$3,85 \cdot 10^{-4}$	$3,20 \cdot 10^{-4}$	3,01	-
	0,0780	$4,00 \cdot 10^{-4}$	$3,25 \cdot 10^{-4}$	3,08	-
	0,0865	$4,43 \cdot 10^{-4}$	$3,65 \cdot 10^{-4}$	3,24	-
	0,0575	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$2,60 \cdot 10^{-4}$	3,09	-
$K_2[PtCl_4]$	0,0350	$1,79 \cdot 10^{-4}$	не обнаруж.	3,11	$1,52 \cdot 10^{-4}$
	0,0594	$3,06 \cdot 10^{-4}$	" "	3,16	$3,00 \cdot 10^{-4}$

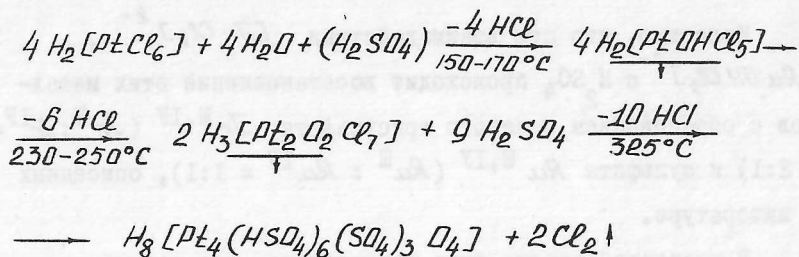
Известно, что при взаимодействии $[IrCl_6]^{2-}$, $[RuOHCl_5]^{2-}$ с H_2SO_4 происходит восстановление этих металлов с образованием зеленого трисульфата $Ir^{III,IV}$ ($Ir^{III} : Ir^{IV} = 2:1$) и сульфата $Ru^{III,IV}$ ($Ru^{III} : Ru^{IV} = 1:1$), описанных в литературе.

В настоящей работе было установлено, что восстановление рутения (IV) в рутений (III,IV) также сопровождается выделением эквивалентного количества хлора.

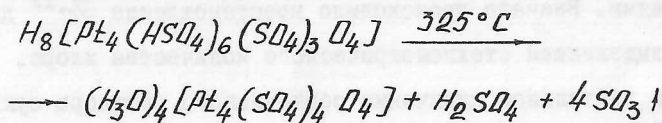
Образование зеленого трисульфата $Ir^{III,IV}$ протекало в две стадии. Вначале происходило восстановление Ir^{IV} до Ir^{III} с выделением стехиометрического количества хлора. Затем при длительном кипячении сернокислого раствора сульфат Ir^{III} частично окислялся серной кислотой до зеленого сульфата $Ir^{III,IV}$, при этом выделялось соответствующее количество сернистого газа.

Таким образом, на основании данных химического анализа и изучения свойств и степени окисления платины в желтом и буром сульфатах был предположен следующий состав этих соединений: желтый дисульфат - $K_5H_7 [Pt_4(HSO_4)_6(SO_4)_5 O_4]$
бурые моносульфаты - $(H_3O)_4 [Pt_4(SO_4)_4 O_4]$ (кристаллизация из раствора в ледяной CH_3COOH , либо $H_4 [Pt_4(SO_4)_4 O_4 (H_2O)_4]$ (кристаллизацией из водного раствора).

Экспериментальные данные позволили следующим образом представить процесс образования желтого дисульфата платины из $H_2 [PtCl_6]$ при взаимодействии с серной кислотой:



По-видимому, бурый моносulfат платины (П,IV) является продуктом разложения желтого sulfата в серной кислоте при высокой температуре:



П. ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПЛЕКСНОГО НИТРИТА ПЛАТИНЫ (П) С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ И РЕАКЦИИ "НИТРОВАНИЯ" СУЛЬФАТОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ.

Для использования растворов sulfатов платиновых металлов в ходе анализа сложных объектов, содержащих наряду с благородными, также и неблагородные металлы, необходимо было рассмотреть возможность отделения платиновых металлов от сопутствующих примесей (меди, никеля, железа и др.) в сернокислых растворах.

Применение ионного обмена для этих целей оказалось нецелесообразным из-за значительной склонности сульфатов платиновых металлов к гидролизу. По этой причине особое внимание было уделено реакции "нитрования" в сульфатных системах, предполагающей изучение обратимого превращения нитритов платины в сульфаты и сульфатов в нитриты.

Для того, чтобы метод "нитрования" сульфатов оказался применим к анализу реальных объектов, содержащих кроме платины также обычно сопутствующие ей металлы - родий, иридий, палладий, была рассмотрена также реакция "нитрования" сульфатов этих металлов.

1. Взаимодействие нитрита платины (II) с серной кислотой.

Взаимодействие $K_2[Pt(NH_2)_4]$ с серной кислотой изучали спектрофотометрическим методом и по выделенным в твердую фазу конечным продуктам реакции.

Реакция протекала через образование ярко окрашенного в синий цвет промежуточного продукта.

Оказалось, что также как и в случае комплексных хлоридов в нитрито-сульфатных растворах, доведенных до температуры кипения серной кислоты, платина присутствовала в двух ионных формах - бурой и желтой. Желтая форма была выделена в твердую фазу в виде малорастворимой соли калия, бурая - идентифицирована по спектрам поглощения ее растворов в уксусной кислоте.

По своему составу и свойствам (ИК-спектры поглощения, характер термического разложения, электронные спектры поглощения водных и сернокислых растворов) желтый сульфат платины, полученный при температуре кипения серной кислоты из $K_2[Pt(NO_2)_4]$, оказался подобным желтому сульфату, образуемому из комплексных хлоридов в этих же условиях.

Было также установлено, что платина в состав желтого сульфата входит одновременно в двух степенях окисления. Pt^{II}, IV .

Из литературных данных известно, что частичное окисление платины при взаимодействии $K_2[Pt(NO_2)_4]$ с серной кислотой происходит еще в разбавленных растворах серной кислоты, когда синий нитрозосульфат платины (IV), образующийся на ранних стадиях реакции, в результате сложных окислительно-восстановительных превращений переходит в желтый аквогидроксодисульфат платины (II, IV).

Дробное отношение компонентов, входящих в состав сульфата, полученного нами из $K_2[Pt(NO_2)_4]$ при температуре кипения серной кислоты ($Pt : SO_4 : K = 4:8,68:5,28$), указывало на полимерный характер этого сульфата. Образование такого полимерного соединения из двуядерного дисульфата, образующегося на ранних стадиях реакции $K_2[Pt(NO_2)_4]$ с H_2SO_4 и содержащего в своем составе воду, можно объяснить, по-видимому, полимеризацией, которая сопровождалась дегидратацией соединения в серной кислоте при высоких температурах.

Следует отметить, что при переводе комплексных нитритов платины в сульфаты полностью разрушить соли азотистой кислоты не удается даже при температуре кипения H_2SO_4 , так как образующиеся окислы азота при повышении концентрации серной кислоты связываются в устойчивую в этих условиях нитрозидсерную кислоту $NOHSO_4$, разрушить которую можно лишь повторным выпариванием раствора с водой. Сульфаты платины, выделенные из таких растворов, в своем составе азота не содержали.

2. Взаимодействие сульфатов платины, иридия, родия и палладия с нитритом натрия.

В качестве исходных соединений были использованы сульфаты платиновых металлов, образующиеся в одинаковых условиях при температуре кипения серной кислоты: желтый дисульфат и бурый моносульфат платины (II, IV), а также зеленый трисульфат иридия (III, IV), трисульфат родия (III) и сульфат палладия, полученные по описанным в литературе методикам.

Характер взаимодействия перечисленных сульфатов с нитритом натрия и промежуточные стадии изучали спектрофотометрическим методом.

Установлено, что при "нитровании" сульфатов платиновых металлов (Pt , Ir , Rh , Pd) так же, как и в случае комплексных хлоридов, конечными продуктами являются комплексные нитриты Pt^{II} , Ir^{III} , Rh^{III} и Pd^{II} и что эта реакция обратима.

III. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $K_2[Pt(OH)_6]$ С СЕРНОЙ КИСЛОТОЙ.

Реакция $K_2[Pt(OH)_6]$ с серной кислотой протекает го-
могенно. Выделить индивидуальные соединения, образующиеся
на различных стадиях реакции по мере повышения температуры
и дегидратации раствора представляло значительные экспери-
ментальные трудности. Однако, нами были выделены в твердую
фазу продукты реакции, преобладающие в растворе при различ-
ных температурах (вплоть до температуры кипения серной кис-
лоты).

Химический анализ этих продуктов, а также термогравиметрические исследования и изучение ИК-спектров позволили проследить постепенную координацию SO_4 -групп, сопровождающуюся усилением прочности их присоединения (переход от моно ($t = 25^\circ C$) к бидентатному ($t = 230-325^\circ C$) характеру связи), а также увеличение^M числа координированных сульфато-групп ($t = 230-250^\circ C$, отношение $Pt : S O_4 \approx 1:3$) по мере повышения температуры.

Однако, при температуре кипения серной кислоты сульфаты платины с максимальным числом координированных сульфатогрупп (близким к трисульфатам) подвергались термическому разложению с образованием, по-видимому, моносульфатов ($t = 325^\circ C$, $Pt : SO_4 = 1:1,3$.)

В отличие от реакций комплексных хлоридов Pt^{II} и Pt^{IV} , нитрита Pt^{II} с серной кислотой ^{образование} сульфатов из $K_2[Pt(OH)_6]$ не сопровождалось изменением валентного состояния платины.

Она сохраняла исходную степень окисления Pt^{IV} . По-видимому, это обусловлено тем, что OH-группы в $K_2[Pt(OH)_6]$ весьма прочно связаны и в водных растворах этого соединения не образуются лабильные акваформы, с участием которых, вероятно, протекают окислительно-восстановительные процессы.

Как известно, восстановление металла наблюдается при образовании зеленого сульфата иридия (III,IV) из гидратированной окиси иридия (IV) $IrO_2 \cdot xH_2O$. В работе показано, что в этом случае реакция сопровождается выделением O_2 и, по-видимому, основана на окислительно-восстановительном процессе между Ir^{IV} и кислородом координированной воды или гидроксогрупп.

IV. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФАТОВ ПЛАТИНЫ В АНАЛИ- ЗЕ.

Были разработаны новые методы анализа платины в сульфатных растворах, а также применены к анализу растворов, содержащих определенные "модельные" сульфатные ионные формы платиновых металлов, некоторые аналитические методы, обычно широко используемые в анализе растворов их комплексных хлоридов.

Образование промежуточного устойчивого окрашенного нитросульфата платины при взаимодействии комплексного нитрита Pt^{II} с серной кислотой позволило разработать экс-

прессный колориметрический метод определения макроколичеств платины (до 8 мг/мл) в нитрито-сульфатных растворах.

Показана возможность применения метода "нитрования" для отделения платиновых металлов от неблагородных примесей (Cu , Ni и Fe) в сульфатных растворах.

Установлено, что спектрофотометрическое определение микроконцентраций платины в сернокислых растворах может быть проведено с помощью α -нитрозодиметиланилина с той же чувствительностью, что и в хлоридных растворах (до 2 μ /мл), но в условиях более высокой кислотности (1,5н H_2SO_4).

Применен метод тонкослойной хроматографии на силикагеле совместно с сотрудниками ГЕОХИ АН СССР для разделения микрограммовых количеств палладия, родия и иридия и группового отделения платины и палладия от значительно превышающих количеств неблагородных металлов.

В Ы В О Д Ы

I. Изучение взаимодействия комплексных хлоридов платины ($H_2[PtCl_6]$ и $K_2[PtCl_4]$) с серной кислотой показало, что независимо от степени окисления платины в исходном соединении в конечных стадиях реакции всегда образуются комплексные ди- и моносульфаты, содержащие платину $Pt^{II,IV}$ ($Pt^{II} : Pt^{IV} = 1:1$). Преобладание в растворе желтого ди-сульфата или бурого моносульфата зависит от условий проведения реакции.

2. Синтезированы из различных комплексных соединений желтый дисульфат и бурые моносulfаты платины.

Изучение состава и свойств этих соединений различными физическими и физико-химическими методами (ИК-Спектроскопии, термографии, потенциометрии и др.) позволило предположить следующий состав этих соединений:

$K_5H_3[Pt_4(HSO_4)_6(SO_4)_4O_4]$ (желтый сульфат),
 $(H_3O)_4[Pt_4(SO_4)_4O_4]$ либо $H_4[Pt_4(SO_4)_4O_4(H_2O)_4]$
(бурые моносulfаты). Установлено, что бурый моносulfат платины является продуктом термического разложения желтого дисульфата в серной кислоте.

3. На основании изучения окислительно-восстановительных процессов, лежащих в основе образования сульфатов платины (II, IV) из хлоридов Pt^{II} и Pt^{IV} , установлено, что восстановление $Pt^{IV} \rightarrow Pt^{II,IV}$ протекает за счет внутримолекулярного взаимодействия между металлом и координационным хлором, сопровождающегося выделением эквивалентного количества Cl_2 .

Аналогичные процессы наблюдаются при образовании зеленого трисульфата $Ir^{III,IV}$ ($Ir^{III} : Ir^{IV} = 2:1$) и сульфата $Ru^{III,IV}$ ($Ru^{III} : Ru^{IV} = 1:1$) из комплексных хлоридов Ir^{IV} и Ru^{IV} .

Окисление $Pt^{II} \rightarrow Pt^{II,IV}$ осуществляется самой серной кислотой при высокой температуре, при этом выделяется эквивалентное количество SO_2 .

4. Установлено, что при образовании комплексных сульфатов платины из $K_2[Pt(OH)_6]$, платина сохраняет свою исходную степень окисления Pt^{IV} , происходит координация большего, чем 2, числа SO_4 -групп и возможно образование в особых условиях, так же как и у родия, трисульфата платины.

5. При взаимодействии комплексных нитритов платиновых металлов (Pt, Ir, Rh, Pd) с серной кислотой при температуре ее кипения образуются комплексные сульфаты: желтый и бурый сульфаты платины (II,IV), зеленый трисульфат иридия (III,IV), желтый трисульфат родия (III) и моносульфат палладия.

Показано обратимое превращение комплексных сульфатов в нитриты и применимость реакции "нитрования" к растворам комплексных сульфатов платиновых металлов, что может быть использовано для отделения последних от сопутствующих неблагородных примесей.

6. Разработан спектрофотометрический метод определения макроколичеств платины в нитрито-сульфатных растворах, основанный на образовании окрашенного промежуточного нитрозосульфата при взаимодействии комплексного нитрита платины (II) с серной кислотой.

Показана возможность применения α -нитрозодиметиланилина для определения микроколичеств платины в сернокислых растворах.

7. Применен метод тонкослойной хроматографии на силикагеле для разделения микрограммовых количеств палладия, родия и иридия в 6 и 18н H_2SO_4 , а также группового отделения платины и палладия от значительно превышающих количеств неблагородных металлов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах

1. С.И. Гинзбург, Г.М. Софронкова, Ж. неорганической химии, 14, 3337 (1969).
2. С.И. Гинзбург, Г.М. Софронкова, Ж. неорганической химии, 15, 723 (1970).
3. С.И. Гинзбург, Г.М. Софронкова. Ж. неорганической химии, (в печати).
4. М.П. Волянец, С.И. Гинзбург, А.Н. Ермаков, Г.М. Дубровская, Ж. аналитической химии (в печати).
5. Г.М. Софронкова, С.И. Гинзбург, Тезисы докладов УШ Совещания по химии, анализу и технологии благородных металлов, Новосибирск, 1969, стр. 18.

Отдельные части работы доложены на Научной конференции по неорганической химии, посвященной 50-летию ИОНХ АН СССР, 1968 год; на УШ Всесоюзном совещании по химии, анализу и технологии благородных металлов, Новосибирск, 1969 год.

Л.Т-04465 от 9/Ш-70г. Формат 60x81 1/16 д.л. Объем 1,75 п.л.
Зак. 2544 Тир.150

Фабрика КМГ Главного управления вычислительных работ
ЦСУ СССР