НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.92

АНАЛИЗ ИОДИДНЫХ РАСТВОРОВ ПЛАТИНЫ (IV)

Д. А. Панкратов, Ю. М. Киселев

(кафедра неорганической химии)

Предложена методика определения платины в иодидных комплексах четырехвалентной платины. Рассмотрены процессы, имеющие место в растворной системе Pt(IV) — Cl^- — I^- — $S_2O_3^{2-}$.

Ранее [1] нами было показано, что йодометрическое определение содержания окислителя во фторидах различных элементов (ксенона, редкоземельных элементов, серебра, золота), находящихся в высших состояниях окисления (с. о.), дает надежную информацию о с. о. этих элементов. Однако известны объекты, для которых использование такого способа анализа затруднено. Это относится к соединениям платины в высших с. о. Для них можно ожидать восстановления йодидом, причем этот процесс теоретически может протекать даже до Pt(II). Однако в реальных экспериментах не фиксируется стабильного конечного состояния (помимо выделения йода), если не определены соответствующие условия. Это особенно характерно в случае хотя бы частичного оттитровывания йода растворами тиосульфата, что связано с существованием сложных процессов при проведении аналитического эксперимента. Например, процессы, обусловленные замещением лигандов в соответствующих комплексах платины (I^--иона на $S_2O_3^{2-}$ или тетратионат —$S_4O_6^{2-}$), сосуществованием комплексов Pt(IV), Pt(II) и т. д. В то же время классические титрометрические способы весьма привлекательны из-за дешевизны, простоты и быстроты выполнения, а также возможности их автоматизации. Поэтому в настоящей работе изучали равновесия, существующие в растворах хлорокомплексов платины(IV) * в присутствии ионов I^- и $S_2O_3^{2-}$ с целью установления возможности определения в них платины.

В принципе подобные системы уже рассматривались. Так, известны исследования [2—7], в которых делается вывод о том, что имеются затруднения при анализе, либо обусловливающие высокую погрешность (по [2] выше 6%), либо требующие концентрационных ограничений (согласно [3], способ работает при концентрации платины ниже 2 мг/мл — 0,01 М). Особенностью здесь является то, что некоторые авторы склонны говорить о выделении йода при введении I^--ионов в раствор K_2PtCl_6 [4]. Другие же [6, 7] это опровергают. Очевидно, что выделение йода и титрование его тиосульфатом позволяет трактовать этот процесс как иодометрический. Во всех остальных случаях это не так. В связи с этим вопрос о выделении йода требует уточнения.

В настоящей работе в качестве исходного использования K_2PtCl_6, полученный по рекомендуемой в [8] методике и проанализированный аналогично [9].

Растворы хлорплатината и других соединений, упоминающихся в

---

* Наиболее распространено использование растворов, подкисленных соляной кислотой, в связи с чем хлорокомплексы являются хорошей моделью.

работе, изучали методами электронной спектроскопии (спектрофотометр марки *Specord UV — VIS*, кварцевые кюветы с $l=10$ мм, область спектра 200—850 нм или 13,0—50,0·1000 см$^{-1}$) и потенциометрически (потенциометр-ионометр ЭВ=74, хлорсеребряный электрод).

Таблица 1

Типичные результаты аналитических определений при титровании растворами тиосульфата ионов PtI_6^{2-}

Концентрация платины, мг/мл(мМоль)	% Pt, найдено*	
	фиксация точки эквивалентности	
	визуальная	потенциометрическая
0,240(1,22)	94,6	—
0,600(3,07)	96,3	99,6
1,200(6,15)	95,2	89,3
1,800(9,22)	94,5	84,2
2,400(12,3)	96,0	94,2
среднее:	95,3±1,0	

* Для каждого значения концентрации платины проводили не менее 7 независимых опытов.

В растворы иодида калия известной концентрации вводили аликвоту раствора K_2PtCl_6*. Через 1 ч после этоге осуществляли титрование раствора стандартным раствором тиосульфата натрия (0,05 н.) с визуальной и потенциометрической фиксацией точки эквивалентности**. Результаты представлены в табл. 1.

Видно, что наблюдается удовлетворительная сходимость данных, полученных при визуальном определении точки эквивалентности для концентраций Pt от $1{,}2\cdot10^{-3}$ до $2\cdot10^{-3}$ М.

При смешении растворов $PtCl_6^{2-}$ и I^--ионов наблюдается образование интенсивно окрашенных красно-коричневых растворов (их окраска похожа на окраску растворов йода), их электронные спектры (табл. 2) показывают, что при смешении исходных растворов происходит замещение хлора на йод во внутренней координационной сфере платины с образованием гексаиодплатинат(IV)ов. Эти растворы с концентрацией по платине более $2{,}5\cdot10^{-3}$ М относительно устойчивы*** без доступа воздуха и света так, что их титр во времени изменяется довольно слабо (не более чем на 3% за месяц). После добавления к ним ионов $S_2O_3^{2-}$ наблюдается кардинальное изменение спектра — фиксируется появление ионов $S_4O_6^{2-}$ н PtI_4^{2-}. Специальные спектрофотометрические опыты показали, что превращение

$$PtI_6^{2-} \rightarrow PtI_4^{2-}$$

под действием $S_2O_3^{2-}$-ионов происходит очень быстро: практически сразу после сливания растворов в спектрах имеется система полос, отвечающих PtI_4^{2-} и $S_4O_6^{2-}$. Интересно, что полосы поглощения ионов PtI_4^{2-} достаточно быстро исчезают в спектрах, и появляются полосы с максимумами при 303, 268 и 227 нм (33,0; 37,0 и 44,0·1000 см$^{-1}$ соответственно), относящиеся, вероятно, к продуктам глубокого взаимодействия тетраиодоплатината(II) с существующими в растворе ионами. Всем этим изменениям соответствует визуально наблюдаемое изменение окраски — после точки эквивалентности она становится лимонно-желтой.

---

* Во всех опытах использовали «дегазированную» воду.

** Соответствует переходу Pt(IV)—Pt(II).

*** В противном случае растворы нестабильны из-за выделения осадка, вероятно, тетраиодида платины.

Таблица 2

Электронные спектры растворов и их интерпретация

Способ приготовления раствора	$\nu \cdot 1000$ см$^{-1}$ (ε, л/моль·см)				
Исходный раствор K_2PtCl_6	20,7 (80)	21,6 (100)	26,6 (300)	38,2 (2400)	47,2 (3000)
$PtCl_6^{2-}$ [10]	20,7* (30)	21,5* (32)	26,4* (200)	37,0*	49,2**
Раствор PtI_6^{2-} ($PtCl_6^{2-} + nKI$)	20,1 (1100)	22,7 (850)	29,2 (1650)	39,3	44,0
PtI_6^{2-} [10]	20,2** (1280)	22,7** (830)	29,2** (1700)	39,5** (4000)	43,5** (5900)
Раствор PtI_6^{2-} после введения $S_2O_3^{2-}$	—	22,5 (140)	25,7 (400)	30,3 (400)	—
PtI_4^{2-} [11]	16,23* (4)	22,47* (150)	25,70* (440)	30,47* (410)	—
Раствор после точки эквивалентности	наблюдается релеевское рассеяние света				33,0; 37,0; 44,0
Раствор KI_3 после его титрования $S_2O_3^{2-}$					44,2

* *d—d*-переходы.
** Полосы переноса заряда лиганд-металл.

В растворах после точки эквивалентности фиксируется появление коллоидной серы, что обусловливает релеевское рассеяние света*, эффективно маскирующее полосы поглощения ионов, присутствующих в системе. Коллоидные растворы оказываются чрезвычайно устойчивыми, так как не изменяются ни во времени, ни при нагревании. В связи с этим состав присутствующих комплексов по спектроскопическим данным установить не представляется возможным.

Здесь, однако, нельзя исключить образование комплексов платины(II) с тетратионат-ионами, поскольку в ультрафиолетовой части спектра удается обнаружить соответствующие полосы поглощения (см. табл. 2).

Итак, можно констатировать, что при введении в раствор PtI_6^{2-} тиосульфата сначала образуются PtI_4^{2-}-ионы (именно к этому переходу мы и относим соответствующие результаты титрования), достаточно быстро взаимодействующие с $S_2O_3^{2-}$ или $S_4O_6^{2-}$ ионами с выделением коллоидной серы и формированием, по-видимому, тетратионатных комплексов платины(II). Однако, как показали наши эксперименты, это не мешает анализу, так как при реальном титровании затрачивается не так много времени, чтобы можно было говорить о существенном влиянии побочных реакций на ход анализа.

* Преимущественно в видимой области, очевидно, из-за низких коэффициентов экстинкции соответствующих полос поглощения.

Методика анализа

10 мл свежеприготовленного 15%-го раствора KI помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, вводят туда аликвоту раствора гексахлорплатината, содержащего 30—60 мг Pt, и доводят до метки водой *. Через 1 ч аликвоту этого раствора, содержащую примерно 4 мг Pt, помещают в коническую колбу и объем доводят водой до 50 мл. Этот раствор быстро титруют 0,05 н. $Na_2S_2O_3$ до оранжевой окраски, а затем при интенсивном перемешивании продолжают титрование, но уже медленно, фиксируя переход окраски из слабо-оранжевой в лимонно-желтую. Титрование удобно вести на белом фоне в присутствии свидетеля, приготовленного непосредственно перед анализом **.

Возможно потенциометрическое нахождение точки эквивалентности. Оно особенно эффективно, когда в системе наряду с гексаиодплатинат(IV)-ионами присутствует и I_2. В этом случае на соответствующей потенциометрической кривой наблюдается два скачка потенциала, причем восстановлению йода отвечает первый скачок, а восстановлению платины — второй.

В связи с возможностью анализа систем I_2—PtI_6^{2-} предлагаемым способом представляет интерес рассмотреть вопрос о выделении йода из соответствующих гексаиодплатинатов(IV). Проводились попытки обнаружения йода методами экстракции (экстрагент — CCl_4) и хроматографии (в варианте восходящей бумажной хроматографии). Оба эти метода фиксируют очень небольшие количества йода, все же существующие в растворах PtI_6^{2-}, однако находящиеся за пределами чувствительности потенциометрического метода. Возможно, что эти небольшие содержания I_2 обусловлены имеющимися равновесиями в растворной системе, а их фиксация является результатом смещения соответствующего равновесия за счет воздействия метода определения йода.

Таким образом, в работе показана возможность анализа иодидных комплексов платины(IV), а также иода (на фоне PtI_6^{2-}) при анализе соединений платины в более высоких с. о., нежели +4.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93—03—5836).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Попов А. И., Фадеева Н. Е., Киселев Ю. М.//ЖАХ. 1988. **43**. С. 465.

[2] Гринберг А. А., Птицын Б. В.//Изв. Сектора платины и др. благор. металлов. 1935. **12**. С. 133.

[3] Wawrzyczek W., Majkowska H., Soboszinska J.//Z. Analyt. Chem. 1962. **191**. P. 333.

[4] Гринберг А. А., Орлова З. В.//ЖПХ. 1948. **21**. С. 1083.

[5] Peterson H.//Z. Anorgan. Chem. 1899. **B. 19**. S. 61.

[6] Рябчиков Д. И.//Изв. секктора платины и др. благор. металлов. 1948. **21**. С. 74.

[7] Khalita H., Barsoum B.//Microchem. J. 1970. **15**. P. 224.

[8] Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы//Справочник/ /Под ред. И. И. Черняева. М., 1964.

[9] Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота/Под ред. С. И. Гинзбурга. М., 1965.

[10] Jörgensen C. K.//Advances Chem., Phys. 1963. **5**. P. 33.

[11] Corain B., Poë A. J.//J. Chem. Soc. A1967. N 8. P. 1318.

Поступила в редакцию
25.01.94

---

* Раствор приобретает интенсивную красно-коричневую окраску. Его хранят в закрытом сосуде в темном месте.

** Раствор «свидетеля» готовят сливанием раствора PtI_6^{2-} с избытком тиосульфата.