

И. В. ТАНАНАЕВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ, ИМЕЮЩИХ ЗНАЧЕНИЕ В АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ *

IV. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ PtCl_6^{2-} - И Й-ИОНОВ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ**

Несмотря на то, что водные растворы солей и взаимодействие между ними являются одним из важнейших объектов исследования в химии, которому посвящено множество работ, наши знания относительно состояния солей в растворе и характера взаимодействия между ними далеки от полной ясности.

Относительно неплохо обстоит дело с теми реакциями, протекание которых сопряжено с образованием трудно растворимых продуктов, поскольку в этом случае о характере взаимодействия считают возможным судить, исходя из состава выделяющихся твердых фаз.

Значительно хуже положение с реакциями, при протекании которых образующиеся продукты взаимодействия остаются в растворе. В этом случае необходимы иные критерии, позволяющие уловить как состав образующихся сочетаний ионов, так и отдельные стадии их возникновения.

Жоб [1], много работавший над установлением состава комплексных соединений путем исследования того или иного свойства раствора (примущественно спектро-фотометрическим методом) различает две группы физико-химических методов, используемых с этой целью.

К первой группе относятся методы определения того или иного физического свойства растворов смесей компонентов реакции при различных их соотношениях. Обычно ход изменения свойства показывает в этих случаях те или иные особенности (например, максимум или минимум), на основании которых можно судить о характере взаимодействия в растворе. Эта группа методов имеет более общее значение, так как здесь можно использовать любое физическое свойство.

Ко второй группе относятся методы прямого определения: либо концентрации образовавшегося нового вещества (комплексной соли), либо концентрации одного из продуктов его распада (метод растворимости, спектрофотометрический и колориметрический методы, метод электродвижущих сил, метод распределения вещества между двумя жидкими фазами, определение концентрации летучего вещества в газовой фазе).

Изыскивая пути приложения физико-химического анализа к познанию взаимодействия ионов в растворах, мы сочли целесообразным

* Доложено третьему Совещанию по химии комплексных соединений 15 ноября 1944 г. в Москве.

** Статью III см. в журнале Зав. лабор., № 9, 763 (1945).

шире использовать именно эту последнюю группу методов, поскольку данные физико-химических измерений при использовании этих методов более ясно отражают химизм в системе.

Среди прочих методов этой группы наше внимание привлекал в особенности метод электродвижущих сил и колориметрический метод. В первую очередь наши исследования коснулись последнего метода, который при условии пользования фотоэлектрическим колориметром отличается достаточной точностью и объективностью.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РЕАКЦИИ (ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ)

Метод работы с помощью фотоэлектрического колориметра в настоящее время является в достаточной степени обычным. Однако как средство исследования реакций этот метод стал применяться сравнительно недавно, и поэтому все, что касается колориметрического метода исследования в прошлом, относится, главным образом, к визуальной колориметрии. Нельзя не отметить, что при наличии весьма обширного материала по исследованию колориметрических реакций, все имеющиеся данные страдают эмпиричностью. Достаточно сказать, что в настоящее время имеется очень мало элементов, на которые не было бы хотя бы по одной колориметрической реакции, но в то же время почти ни одна из них не исследована физико-химически с такой полнотой, чтобы существование тех или иных продуктов взаимодействия в растворе было с убедительностью доказано. Принятые способы составления уравнений реакций образования окрашенных соединений обычно основаны на допущениях, лишь в той или иной степени обоснованных и иногда базирующихся на аналогии с составом твердых окрашенных соединений, если последние выделены в чистом виде.

В существующих двух обширных современных руководствах по колориметрическому анализу «Colorimetric Methods of Analysis» Снелла (1936) и «Колориметрия» Ию (1935) ничего не сказано по вопросу о теории реакций, используемых для колориметрического анализа.

Таким образом, мы вынуждены признать, что современная колориметрия не базируется на научных данных, поскольку исследования, посвященные эмпирическому подбору наиболее подходящих для аналитических определений условий, нельзя назвать в строгом смысле слова научными.

Редким исключением являются немногие работы самых последних лет. К ним мы относим работы А. К. Бабко по исследованию окрашенных комплексных соединений алюминия и железа с, соответственно, ауринтрикарбоновой [2] и салициловой [3] кислотами и в еще большей степени (с точки зрения методологической) работы Фосбурга и Купера [4], исследовавших реакцию образования $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -ионов, реакции Ni^{2+} -ионов с *o*-фенантролином и этилендиамином и Cu^{2+} - и Ni^{2+} -ионов с аммиаком, а также работа Бента и Френча [5] по изучению реакции между Fe^{2+} и CNS^- -ионами.

Упомянутые исследования следует рассматривать как развитие принципов, изложенных в обстоятельной статье Жоба [1], в которой автор суммирует результаты собственных исследований в области спектрофотометрии комплексных соединений в растворах. Автор рассматривает реакции образования: бромо- и иодокадмievых комплексов, полигалоидных соединений калия, галоидортутных комплексов и комплексных соединений Ca^{2+} , Ni^{2+} и Ti^{4+} -ионов с аммиаком и этилендиамином. В своих исследованиях Жоб использует спектрофотометрический метод, но нам кажется целесообразным рассмотреть эти работы в едином плане с исследо-

ваниями по колориметрии в виду значительного сходства обоих методов как по приемам работы, так и по характеру результатов.

Важным в статье Жоба [1] является вывод о применимости разработанного им метода к системам, в которых образуется только одно комплексное соединение. Последнее обстоятельство казалось сильно съуживающим применимость оптического метода и послужило позже предметом специального исследования Фосбурга и Купера [4], доказавших сначала теоретически, а затем и практически (путем применения монохроматического света) возможность использования оптического метода при образовании в системе двух и более окрашенных веществ.

Следует упомянуть о работе Шлезингера и Тэплея [6], указывающих на возможность использования спектров поглощения для суждения о размерах способности галоид-ионов к взаимному замещению в хлороплатинатном ионе. К сожалению, данные авторов по этому вопросу достаточно скучны.

Подводя итог литературным данным, можно сказать, что, несмотря на относительную немногочисленность работ по применению колориметрического (и спектрофотометрического) метода, перспективы этого метода для исследования природы взаимодействия в растворах вполне очевидны, и дальнейшие работы в этой области нельзя не признать актуальными.

Теоретическая сторона наших исследований посвящается детальному изучению взаимодействия солей в растворе и развитию методики физико-химического анализа на примере колориметрического метода. С практической точки зрения наши исследования преследуют цель пополнить существующий пробел в области научных основ колориметрического анализа.

ЛИТЕРАТУРНЫЕ ДАННЫЕ

Систематическое исследование реакции между четырехвалентной платиной и J' -ионами никем не проводилось. Из отрывочных литературных данных можно заключить, что при смешении $PtCl_4(H_2PtCl_6)$ или Me_2PtCl_6 с растворами КJ могут иметь место два явления: выпадение черного осадка PtJ_4 (при недостатке КJ) или образование окрашенного в интенсивный винно-красный цвет раствора (при избытке КJ). Первой стадией реакции отдельные исследователи (Лассен — 1932; Пижон — 1894) интересовались в связи с препаративным получением PtJ_4 .

Второй стадией реакции интересовались в связи с колориметрическим определением платины. Метод предложен Вёлером [7] и разрабатывался далее Арда, Сиборн и Грантом [8] и Б. Г. Карповым и Г. С. Савченко [9]. Авторы указывают на медленность установления постоянной окраски раствора после смешения реагирующих веществ; в течение 1 часа в окрашенную форму превращается около 90% Pt, остальная же часть — в течение суток.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метод исследования

Основной метод работы заключался в изготовлении смесей с различными отношениями KJ/Pt^* и наблюдении интенсивности окраски с помощью фотоэлектрического колориметра Давыдова. Данные светопоглощения растворов наносились на ординату против величин KJ/Pt , откладывав-

* Так будут обозначаться в дальнейшем величины молярных отношений $KJ: (NH_4)_2PCl_6$ в исходных смесях.

вшихся по абсциссе. Суждения о ходе взаимодействия делались на основании анализа формы полученных таким образом кривых.

Различались, в принципе, две схемы опытов: опыты с постоянным содержанием Pt в растворе и опыты с меняющимися количествами и Pt, и KJ. В последнем случае данные наблюдения фиксировались в форме треугольника Гиббса. Дальнейшее оформление результатов, получавшихся по этой схеме, осуществлялось путем построения соответствующих пространственных моделей состояния системы, в которой в качестве свойства откладывались (перпендикулярно в плоскости треугольника) данные светопоглощения. В виду больших трудностей работы с сильно окрашенными растворами максимальная рабочая концентрация платины составляла 0.001 мол/л, но, как правило, концентрация была во много раз меньше.

В качестве компонентов употреблялись соли: $(\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_6$ (очень чистая соль, полученная от А. М. Рубинштейна) и химически чистый KJ. Обе соли вводились в систему в виде заранее приготовленных растворов известной концентрации.

Особо должно быть упомянуто о методике фиксирования данных светопоглощения (абсорбции). По методике работы с фотоэлектрическим колориметром Давыдова за меру абсорбции данного раствора принимается величина отклонения от некоторой точки, установленной для воды (обычно — деление 100 гальванометра). Таким образом, величина абсорбции находится как разность между 100 и наблюдаемым отчетом по гальванометру: 100- a . Однако пропорциональность между концентрацией окрашенного вещества и величиной отклонения наблюдается лишь в первые моменты, когда интенсивность окраски приближается к окраске бесконечно разбавленного раствора. В дальнейшем увеличение отклонения гальванометра происходит далеко не в той же пропорции, как увеличение концентрации красящего вещества, в своем отставании показывая, с некоторого момента, величины другого порядка. Поэтому нами был разработан прием, позволяющий производить сравнение растворов любой концентрации по фиксированным для них данным абсорбции, приведенным к бесконечно разбавленному раствору. Практически область бесконечно разбавленных растворов распространялась на 25—30 делений шкалы гальванометра и пределы ее устанавливались экспериментально, как отрезок прямой, проходящей точно по точкам. Большие концентрации, естественно, вызывали отклонение от прямой, но приведение их к области, охватываемой прямой путем соответствующего разбавления, не вызывало затруднений. Таким образом, любой окрашенный раствор столь большой густоты окраски, что он не мог просматриваться в фотоколориметре (даже при пользовании тонким (1 см) слоем жидкости), путем последовательного разбавления и определения абсорбции мог получить вполне воспроизводимую относительную оптическую характеристику, растворы же серии в целом могли быть сравнены сопоставлением, так сказать, приведенных данных абсорбции.

Характер зависимости между концентрацией вещества и величинами абсорбции виден из фиг. 1, где по ординате отложены величины абсорбции (100- a), наблюденные по гальванометру, по абсциссе — соответствующие, пересчитанные на бесконечно разбавленные растворы, данные. Таким образом, приведение данных наблюдения для любой точки системы производилось по графику.

Величина погрешности рекомендованного нами способа зависит от ряда факторов, из которых важнейшие суть: 1) неизменяемость состояния системы вследствие разбавления водой и 2) отсутствие потери системой гомогенности. Экспериментально было установлено, что первое условие

соблюдается в полной мере (растворы после разбавления не изменили коэффициента поглощения даже через 24 часа). Что касается второго условия, то оно соблюдалось лишь на отдельных участках системы, во всех остальных точках система оказалась гетерогенной. В связи с этим в соответствующих частях диаграммы о состоянии системы можно было говорить лишь с грубо количественной и даже качественной точки зрения. Это должно означать возможность выводов, характеризующих картину взаимодействия лишь в общих чертах.

Вопрос о времени выдерживания смесей имеет весьма большое значение, так как состояние равновесия на разных участках системы устанавливается с различной скоростью. Нами установлено, что во всех точках системы, где гомогенность сохраняется, равновесие наступает не позднее, чем через 24 часа.

В смесях, выделяющих осадок, для наступления равновесия требуется время, доходящее до семи дней и более. Обычно время выдерживания смесей устанавливалось экспериментально, по данным измерения абсорбции, производившегося ежедневно, по несколько раз в день.

В тесной связи с вопросом о времени следует рассматривать также и вопрос об освещении.

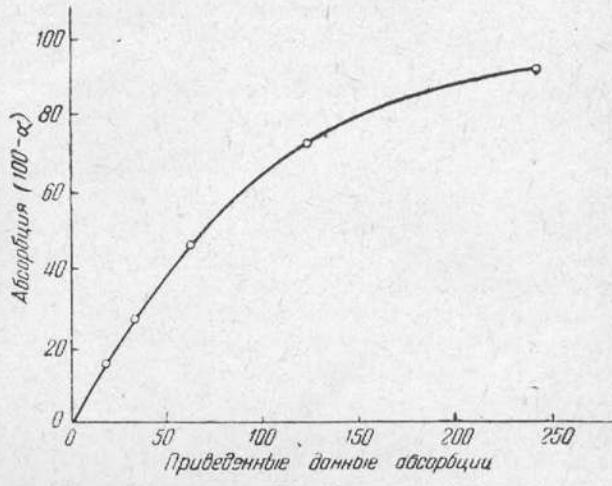
О влиянии света на процессы, протекающие в системе из иодистых соединений платины, указывает ряд авторов. Так, по Торзе (1869, цитируется по Гмелин-Крауту) разбавленные растворы H_2PtJ_6 быстрее выделяют PtJ_4 на солнечном свете, чем на рассеянном. Действие света, ускоряющее разложение, наблюдали Лассень (1832) и Мазер (1835) на растворах K_2PtJ_6 . Констатирована стабилизация растворов прибавлением небольших количеств КJ (Шлезингер и Тэплей, 1924).

По нашим опытам влияние света на рассматриваемую реакцию между $PtCl_6^{2-}$ - и J' -ионами многообразно, так как оно по разному оказывается на смесях с разными величинами отношений KJ/Pt . В нашей работе влияние света обходилось таким образом, что все опыты данной серии ставились одновременно и до конца находились в одинаковых условиях естественного света, во всех случаях рассеянного.

Для создания наилучших условий фиксирования абсорбции были поставлены ориентировочные опыты. Четыре смеси, состав которых виден из табл. 1, исследовались на поглощение ими света с различными светофильтрами. Полученная картина изображена на фиг. 2.

Как легко заметить из кривых абсорбции (фиг. 2), в системе образуются 2 окраски: коричневая, при отношении KJ/Pt до шести, и красная, при отношении KJ/Pt выше шести. В то время как коричневая окраска относится к смене светофильтров практически безразлично, красная, наоборот, показывает различные величины абсорбции, обнаруживая явное смещение максимума абсорбции в фиолетовую часть спектра.

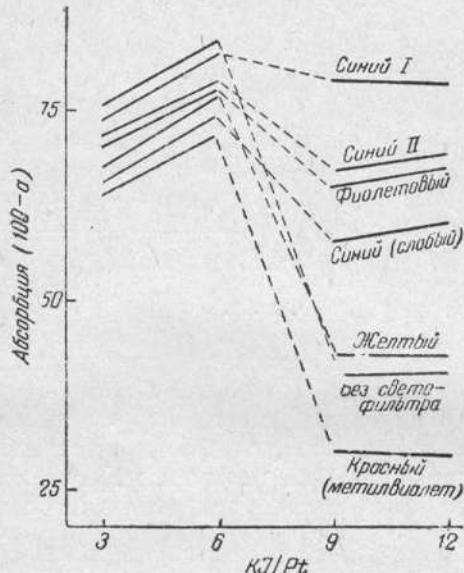
Наши опыты в дальнейшем мы проводили без светофильтра.



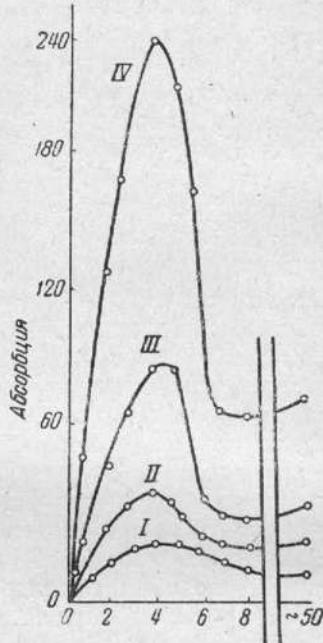
Фиг. 1.

Таблица 1
Абсорбция (100-а) смесей $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6 + \text{KJ}$ при разных светофильтрах

Условия опыта	Номер опыта			
	1	2	3	4
$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$				$3 \cdot 10^{-4}$ мол/л
KJ/Pt	3	6	9	12
Без светофильтра	75	83	40	40
Светофильтр желтый	65	76	42	43
» синий ((густой))	74.7	81.7	79	78
» фиолетовый	70	76	65	67.5
» метилвиолет	59	71	30	29
» зеленый	65	73.5	58	60
» синий (слабый)	68	76.5	65	67



Фиг. 2.



Фиг. 3.

Опыты с постоянным содержанием платины в растворе

Составы смесей, соответствующие известным соотношениям между KJ и $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$, приведены в табл. 2. Как и во всех дальнейших опытах, непосредственно после смешения в растворах возникла красная окраска, усиливающаяся во времени. В пробах № 1—6 красная окраска позже перешла в коричневую (в течение промежутка времени, увеличивающегося от пробы к пробе параллельно возрастанию величины отношения KJ/Pt). В пробах 7 и 8 окраска красная, постепенно слабеющая по мере выделения осадка. В пробе 9 осадок не выпал; окраска красная.

Измерение абсорбции производилось через 48 часов.

Как видно из кривых (фиг. 3), абсорбция при всех концентрациях платины резко увеличивается с возрастанием количества KJ, достигая максимума при отношении KJ/Pt = 4, после чего абсорбция резко падает

Таблица 2

Данные абсорбции при постоянном содержании платины в растворе*

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	
	KJ/Pt	1	2	3	4	5	6	7	9	~ 500
$(NH_4)_2PtCl_6$ моль/л	$3.75 \cdot 10^{-5}$	6.8	13	19	22.4	22	26	22	3	1
	$7.5 \cdot 10^{-5}$	28	31.2	42	46	34	—	33	22	27
	$1.5 \cdot 10^{-4}$	60	61	88	108	104	32	33	39	42
	$3.0 \cdot 10^{-4}$	74	148	180	240	224	180	87	84	92

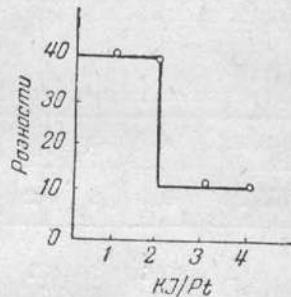
до отношения $KJ/Pt=6$. Начиная с этой точки, дальнейшее увеличение количества КJ приводит ко вторичному, значительно более слабому подъему (за исключением кривой 1), достигающему вскоре предельного значения. Как указывалось выше, кривая абсорбции на этом участке отвечает красной окраске. При отношениях $KJ/Pt=6$ и выше, в смесях, выделяющих осадок, истинное равновесие состояния не достигалось, так как осадок здесь выпадает весьма медленно.

Следующие два вывода становятся естественными после получения только что рассмотренных кривых: 1) Начиная с очень малых значений отношений KJ/Pt и до 6, в смесях не образуется того соединения, которое используется для колориметрии платины; 2) все смеси с величинами KJ/Pt не выше 9 и не ниже 2–3 выделяют (при стоянии) осадок черного цвета.

Мы не могли на этом основании заключить, что протекающая в системе главная реакция выражается уравнением $PtCl_6^{2-} + 4J' \rightarrow PtJ_4 + 6Cl^-$, как ни казалось бы естественным это сделать. Против этого говорит то обстоятельство, что во многих смесях осадок не выделяется при таких соотношениях реагирующих ионов, когда количество образующейся PtJ_4 не должно было бы оставаться в растворе.

Следующий опыт подтверждает сказанное. Серия смесей с одинаковым содержанием (0.00007 моль/л) платины и меняющимся количеством КJ выдерживалась до равновесного состояния и просматривалась на фотоколориметре по следующему способу. После установки гальванометра (путем регулировки силы освещения) на 100, в ячейку вставлялась кювета, наполненная раствором, характеризующимся наименьшей величиной KJ/Pt , и замечалось положение стрелки (a). Затем (уменьшением сопротивления накала) стрелка (без вынимания кюветы) возвращалась на прежнее место (100), и замечалось отклонение для второго раствора с большей величиной KJ/Pt и так далее, до последнего раствора. Полученные таким образом разности приведены в табл. 3 и изображены на фиг. 4.

Из данных табл. 3 и фиг. 4 замечаются две ступени в ходе развития интенсивности окраски, отвечающие отношениям $KJ/Pt=2$ и 4. Из



Фиг. 4.

* В таблице помещены «приведенные» (см. текст) данные для абсорбции, при толщине слоя, равном 1 см.

этого следует, что в растворе образуются $[PtJ_2Cl_4]^{n-}$ -ионы (или золь PtJ_2Cl_2) и PtJ_4 .

Метод треугольника Гиббса

Схема экспериментальных разрезов представлена на фиг. 5. В каждом треугольнике имеется 5 разрезов по одинаковой сумме концентраций неводных компонентов (0,0002, 0,0004, 0,0006, 0,0008 и 0,001 мол/л) и 15 разрезов с различными величинами KJ/Pt (0,09, 0,2, 0,33, 0,5, 1,2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 11, 15 и 23). Всего в каждом треугольнике фиксировалось таким образом 75 точек. Соответствующие 75 опытов ставились одновременно.

Таблица 3

№ смеси	KJ/Pt	a	$100-a$
1	1	58,5	41,5
2	2	61,0	39,0
3	3	86,5	13,5
4	4	87,5	12,5

данные, полученные в отсутствии $NaCl$ (использованные также для построения фиг. 6), изображены в виде пространственной модели. В качестве высот во всех случаях откладывались величины абсорбции (приведенные) при толщине слоя 1 см.

Таблица 4

Абсорбция света в системах $(NH_4)_2PtCl_6-KJ-H_2O$ и $(NH_4)_2PtCl_6-NaCl-KJ-H_2O$

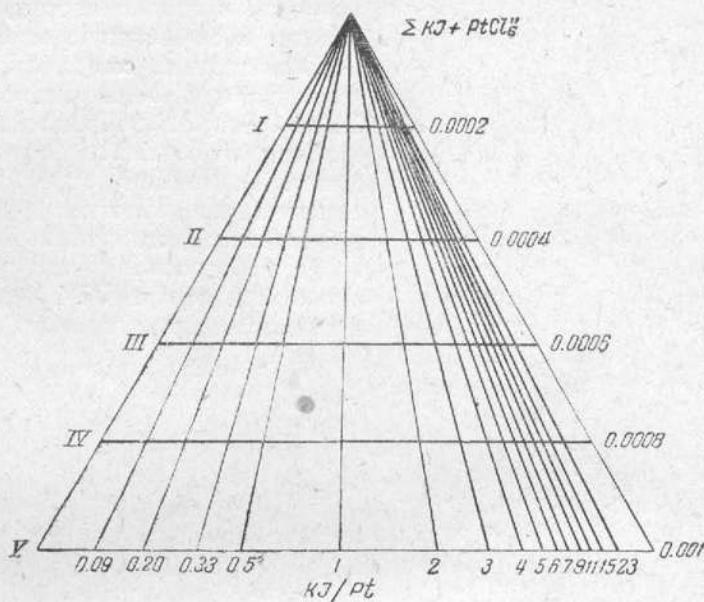
№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	$NaCl$ мол/л в смеси
KJ/Pt	0,5	1	2	3	4	5	6	7	9	11	15	23	
$\Sigma KJ + (NH_4)_2PtCl_6$ (мол/л) $\times 10^{-4}$	2	15,6	26	31	36	30	28	2	3	1	2	—	0,0
	4	40	59	76	72	67	56	54	20	10	8	7	—
	6	53	60	132	114	114	84	59	20	18	16	14	—
	8	59	118	192	204	129	131	96	24	22	22	18	—
	10	82	185	216	234	223	167	—	76	24	21	29	15
	2	14	22	29	24	—	10	2,4	1,6	2	3	3	2
	4	32	52	74	68	74	74	74	43	30	14	5	4
	6	38	65	102	106	95	81	68	53	39	8	7	4 · 10 ⁻⁴
	8	60	87	160	160	126	82	61	12	9	4	41	6
	2	16	25	30	16	10	5	1	—	—	—	—	0,008
	4	35	62	98	72	47	24	4	3	3	3,6	1,5	—
	6	53	94	158	120	88	24	10	12	10	11	9	7
	8	84	121	125	240	120	31	26	29	21	17	16	17
	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,08
	4	7	25	33	—	21	10	2	3	4	3	2	—
	6	30	72	120	108	116	13	4	3	2	1,6	1,6	—
	8	64	121	256	256	200	34	26	5	6	4	4	2
	2	5	6	7	6	4	3	—	—	—	—	—	0,8
	4	10	15	21	18	17	14	13	11	10	8	6	2
	6	20	26	31	30	28	25	22	22	17	16	10	7
	8	18	41	47,5	43	40	39	32	30	29	20	16	11

Как видно из фиг. 7, модель состоит из двух пространственных складок: большой и малой. Первая (большая) складка занимает почти всю площадь треугольника и обладает довольно острой вершиной. Хребтовая

линия этой складки проходит по линии состава, характеризующего отношение $KJ/Pt = 2$, т. е. отвечает, видимо, двум атомам иода в хлороплатинатном ионе.

Вторая складка низкая и тупая. Хребтовая ее линия иррациональна, не имеет постоянного местонахождения, в своем скольжении явно удаляясь в область таких величин KJ/Pt , которые не могут характеризовать химического соединения сколько-нибудь правдоподобного состава. Геометрический образ этой складки типичен для инконгруэнтных соединений.

Между складками имеется углубление, доходящее почти до нулевых значений высот. Геометрическое место точек, расположенных по наиболее



Фиг. 5.

низкой части углубления, представляет как бы линию изоэлектрических точек PtJ_4 , по направлению которой последняя полностью выделяется из раствора. По обе стороны от этой линии растворимость PtJ_4 увеличивается.

На основании полученных методом треугольника данных кажется справедливым заключить, что в системе из $PtCl_6^{4-}$ -и J' -ионов, при концентрациях до 0.001 мол/л образуются два химических соединения, одно из которых обязано, повидимому, существованию $PtJ_2Cl_4^{4-}$ -иона и второе— PtJ_4 . Характер поведения обоих продуктов реакции в присутствии избытка компонентов системы ясно виден из геометрической формы модели, правая часть которой (фиг. 7) до величин $KJ/Pt = 2$ воспроизводима.

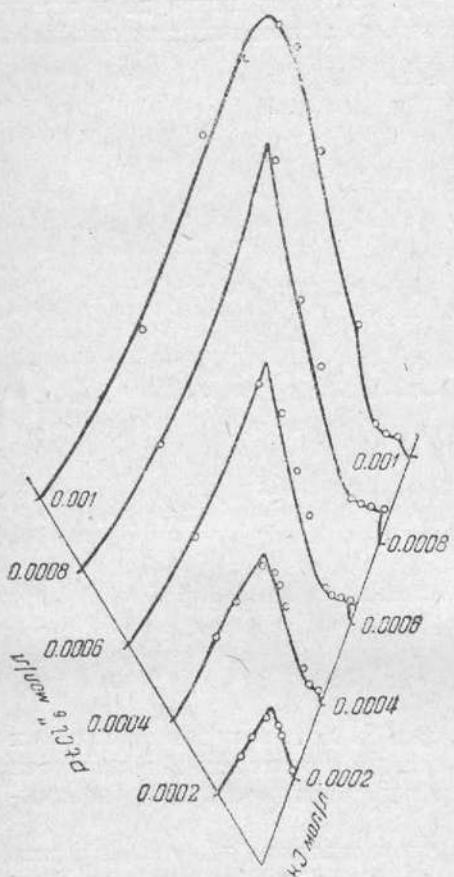
Наличие избыточных Cl^- -ионов ($NaCl$) в растворе слабо, в общем, отражается на взаимодействии четырехвалентной платины с J' -ионами. Во всяком случае, при увеличении концентраций $NaCl$ в 100 раз по сравнению с количеством Cl^- -ионов, образующихся в результате взаимодействия $PtCl_6^{4-}$ -ионов с J' -ионами, заметной разницы в поведении системы не наблюдается. Диаграмма показывает явно выраженный максимум в области величин KJ/Pt от двух до трех. Уточнение местонахождения максимума в этих пределах затруднительно, вследствие выделения смесями осадка. Скорость образования последнего и агрегации получи-

вшихся частиц (в первоначальной стадии формирования проходящих, как правило, через стадию коллоидального состояния) находятся в весьма сложной зависимости от находящегося в растворе NaCl . В виду этого результаты в отдельных точках следует считать трудно воспроизводимыми. При увеличении концентраций NaCl еще в 10 раз поведение системы резко меняется (фиг. 11). В некоторых отношениях эти изменения настолько характерны, что заслуживают особого рассмотрения.

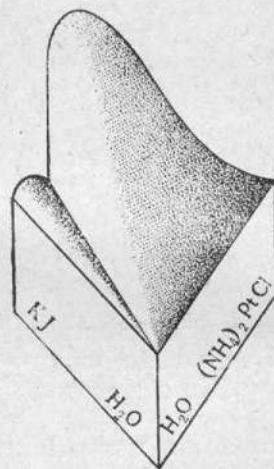
Как уже отмечалось ранее, в первой фазе взаимодействия PtCl_6^{2-} -и J' -ионов появляется красное окрашивание, которое в дальнейшем,

в зависимости от величины KJ/Pt , либо сохраняется, увеличиваясь со временем в интенсивности, либо переходит в коричневую окраску.

В последней серии опытов, где концентрация NaCl колебалась от 0.2 до 0.8 мол/л, наблюдались резкие отличия от обычного поведения системы. Возникшие окраски характеризовались золотистым оттенком и были весьма стабильны. В коричневый цвет окрасились только некоторые смеси разреза № 4 (да и то по прошествии значительного времени).



Фиг. 6.

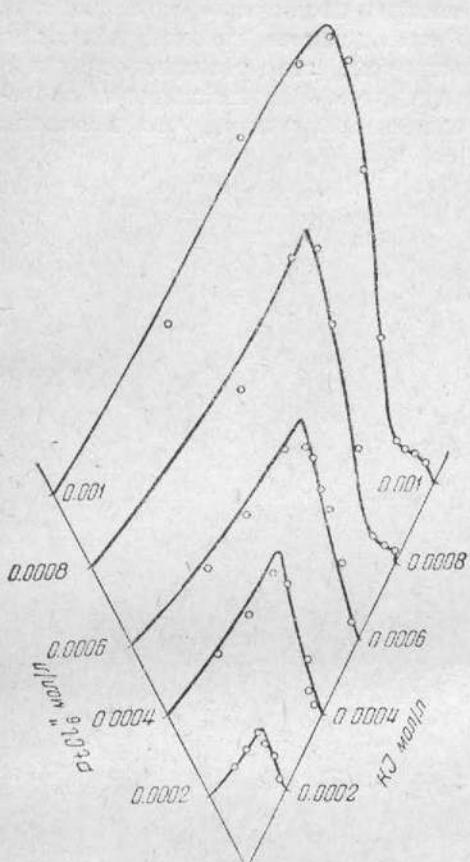


Фиг. 7.

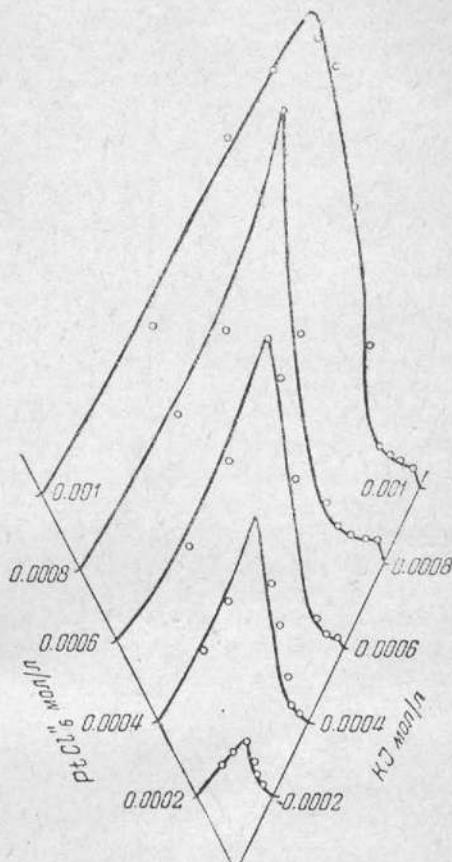
Окраска большинства проб осталась почти неизменной, в продолжении же 6 часов все пробы были окрашены в красный цвет.

Замечательно то, что в своем развитии, в зависимости от времени, красная окраска показала те же закономерности, что и коричневая окраска, т. е. прежде всего максимум светопоглощения при значении $\text{KJ}/\text{Pt} = 2$. Этот максимум был заметен визуально, одновременно во всех разрезах. Полученная таким образом картина изображена на фиг. 11 (при масштабе в четыре раза большем, чем во всех других случаях). Через несколько дней в состоянии смесей произошли резкие изменения; в некоторых из них выделился осадок, многие растворы в связи с этим обесцветились и изменились настолько, что фиксирование светопоглощения ими в значительной степени утратило смысл.

В связи с описанными явлениями справедливо заключить, что стремление J' -ионов к замещению Cl' -ионов в $PtCl_6^{4-}$ -ионе настолько сильно выражено, что избыток Cl' -ионов почти не оказывает того тормозящего действия, законное право на которое у Cl' -ионов казалось бы логичным признать. Вследствие этого система не потеряла характерных, ранее наблюдавшихся особенностей, сохраняющихся по крайней мере до 0.1 молярного содержания $NaCl$ в системе. Из этого следует, что реакция замещения Cl' -ионов хлороплатината J' -ионами протекает почти со 100% выходом соответствующего продукта реакции.



Фиг. 8.



Фиг. 9.

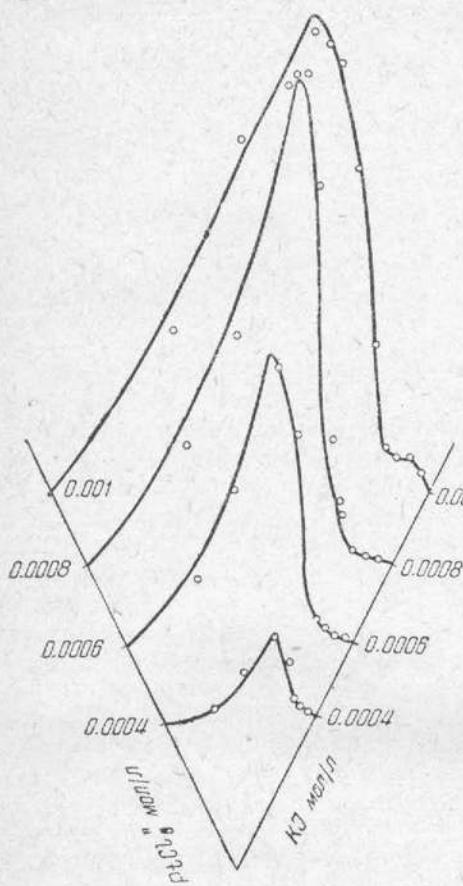
О растворимости в системе $PtJ_4 - KJ - H_2O$

При рассмотрении модели (фиг. 7) обращалось внимание на высаживание платины из раствора между двумя складками. Этим намечался предел второй фазы реакции, заключающейся в образовании PtJ_4 . В виду того, что, как нами указывалось, растворы с некоторым избытком KJ весьма стабильны и выделяют PtJ_4 полностью только при весьма долгом стоянии, а также и потому, что для удержания PtJ_4 в виде PtJ_6^{4-} -ионов все же необходим некоторый избыток KJ , дальнейшая правильная характеристика системы казалась невозможной без исследования растворимости PtJ_4 в растворах различной концентрации.

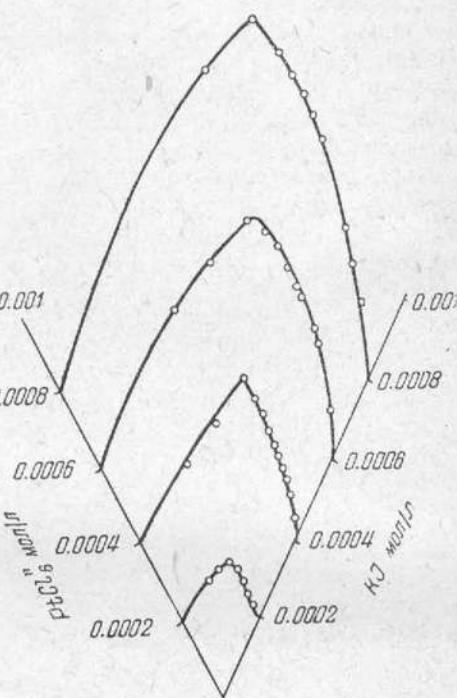
Первые же опыты получения PtJ_4 (необходимой как исходный материал для работы по растворимости) по методам, описанным в литературе

(сводка у Гмелина), не привели к вполне положительному результату, причину чего мы видели во вторичной реакции между четырехвалентной платиной и J' -ионами, сопровождающейся восстановлением Pt^{IV} в Pt^{II} и выделением J_2 . Особенно хорошо это явление замечается при употреблении растворов с более или менее значительной концентрацией платины; выделяющийся при этом J_2 (в особенности при подогревании) улетучивается в воздух. В дальнейшем мы обратили внимание на то, что выделение J_2 наблюдается преимущественно не в растворе, но в газовой фазе, что

легко доказывалось отсутствием реакции в растворе с крахмалом в то время как в газовой фазе, над раствором, эта реакция отчетливо получалась. Это наблюдение заставило нас признать, что в смесях



Фиг. 10.



Фиг. 11.

растворов PtJ''_6 -и J' -ионов имеется тенденция к взаимодействию одновременно в двух направлениях: 1) образованию PtJ_4 и 2) восстановлению Pt^{VI} в Pt^{II} . Последний процесс обратим и, пока в растворе имеется хотя бы небольшое количество J_2 , сдвинут на цело в сторону Pt^{IV} . Однако при наличии контакта раствора с воздухом часть J_2 улетучивается и раствор обогащается двухвалентной платиной, поскольку же подистая соль последней также трудно растворима, выпадающая PtJ_4 загрязняется PtJ_2 .

После многочисленных предварительных опытов нами был установлен следующий ход работы для получения чистой PtJ_4 . К определенному количеству раствора $(NH_4)_2PtCl_6$ прибавлялся, на холода, раствор KJ , из расчета 4 моля KJ на 1 моль платины. Смесь помещалась в стеклянный сосуд с притертой пробкой с таким расчетом, чтобы между пробкой и поверхностью жидкости оставалось не более 1 мл воздуха. Получен-

Таблица 5

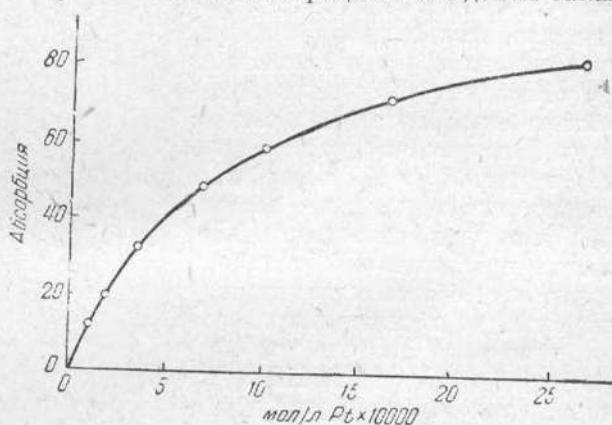
Растворимость в системе PtJ_4-KJ-H_2O (15°)

№ опыта	KJ, моль/л	PtJ_4 , г/100 мл	PtJ_4 , моль/л	Твердая фаза
25	0.05	0.0490	$2.7 \cdot 10^{-4}$	PtJ_4
26	0.1	0.1448	$2.06 \cdot 10^{-3}$	
42	0.3	0.4429	$6.3 \cdot 10^{-3}$	
43	0.4	0.4007	$5.7 \cdot 10^{-3}$	
44	0.5	0.4935	$7.02 \cdot 10^{-3}$	
45	0.6	0.9739	$1.3 \cdot 10^{-2}$	
46	0.7	0.7100	$1.01 \cdot 10^{-2}$	
47	0.8	0.5554	$7.9 \cdot 10^{-3}$	
48	0.9	0.5434	$7.73 \cdot 10^{-3}$	
49	1.0	0.4218	$6 \cdot 10^{-3}$	
30	2.0	0.2812	$4 \cdot 10^{-3}$	
31	3.0	0.1898	$2.7 \cdot 10^{-3}$	
32	4.0	0.1160	$1.65 \cdot 10^{-3}$	
33	5.0	0.0610	$8.7 \cdot 10^{-4}$	
34	~8.0	0.239 (насыщ.)	$3.4 \cdot 10^{-4}$	K_2PtJ_6

ный первоначально темный винно-красный раствор через некоторое время начинал выделять осадок PtJ_4 , но полностью процесс осаждения заканчивался через несколько дней, о чем свидетельствовало полное обесцвечивание раствора. В последнем, по осаждении PtJ_4 , были обнаружены лишь следы J_2 . Полученная таким образом PtJ_4 отфильтровывалась, многократно промывалась водой и высушивалась при 100° .

Методика исследования растворимости заключалась во взбалтывании PtJ_4 с растворами KJ известной концентра-

ции до насыщения при 15° . Концентрация перешедшей в раствор PtJ_4 определялась путем измерения (после соответствующего разбавления) интенсивности окраски с помощью фотоколориметра. Было установлено, что растворы весьма устойчивы и после разбавления, так как не изменяют интенсивности окраски в течение нескольких дней*. Соответствующая калибровочная кривая (фиг. 12) для расчета количества платины в испытуемых растворах приготовлялась заранее.



Фиг. 12.

* Это обстоятельство навело нас на мысль о возможности колориметрически определять большие количества платины, обладающие в растворе столь густой окраской, что не просматриваются на фотоколориметре. Титрование их водой до интенсивности, отвечающей известному по калибровочной кривой содержанию платины, позволяет установить концентрацию крепкого раствора платины. Эта мысль впоследствии подтвердилась на практике.

Таблица 6

Результаты колориметрического определения платины

№ опыта	Pt взято, г	Pt найдено, г	Ошиб- ка, %
1	0.000078	0.000080	+2.6
2	0.000175	0.000179	+2.3
3	0.000273	0.000280	+2.6
4	0.000331	0.000340	+1.2
5	0.000410	0.000415	+2.7
6	0.000702	0.000710	+1.1
7	0.000939	0.000950	+1.5
8	0.001268	0.001280	+0.9
9	0.001736	0.001710	-1.5

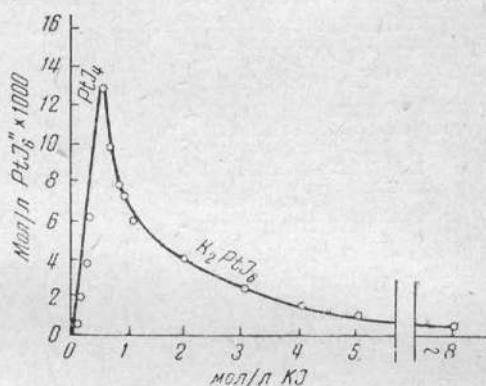
Данные по растворимости PtJ_4 в растворах КJ представлены в табл. 5. и изображены на фиг. 13.

Кривая растворимости состоит из двух ветвей. Первая из них отвечает PtJ_4 как твердой фазе. Беря свое начало лишь при определенной концентрации КJ, кривая далее круто подымается вверх, свидетельствуя о резко выраженным процессе комплексообразования. Подъем кривой растворимости прекращается по достижении концентрации $\text{KJ} = 0.6 \text{ мол/л}$, соответствующей точке превращения PtJ_4 в комплексную соль. Растворимость последней, как и следовало ожидать, уменьшается с дальнейшим увеличением концентрации КJ, доходя в насыщенном растворе КJ почти до нуля.

Как легко видеть из первой ветви кривой растворимости, отношение KJ/Pt в растворе не только не отвечает двум, но и достаточно далеко от этой величины. Таким образом, K_2PtJ_6 является типичной инконгруэнтно растворимой солью, не могущей, следовательно, существовать в растворе, не содержащем избытка J'-ионов. Этим и объясняется выпадение осадка, наблюдавшееся при изучении нашей системы при отношении KJ/Pt даже несколько более шести. Из тех же данных следует, что растворение PtJ_4 в растворах КJ происходит с некоторым трудом, что заставляет признать мало вероятным полное превращение платины в соединение, обладающее красной окраской, до достижения требуемых кривой растворимости концентраций избыточного КJ в растворе. Следовательно, есть достаточное основание говорить о третьей фазе реакции между PtCl_6^{2-} - и J'-ионами, если считать доказанным приведенными в настоящей работе данными существование первых двух фаз реакции, отвечающих образованию двуиодозамещенного хлороплатината и PtJ_4 .

Существенно добавить, что наличие точки перехода на кривой растворимости PtJ_4 в растворах КJ нами доказано и микроскопически (все твердые фазы до точки перехода выглядят в виде бесформенных черных точек, в то время как за точкой перехода ясно обнаруживаются шестигранные кристаллы) и наблюдением отношения твердых фаз к воде. До точки превращения твердые фазы при прибавлении к ним воды не окрашивают сильно раствора, оставаясь в то же время нерастворенными, после точки перехода все фазы, быстро растворяясь, сообщают раствору густой красный цвет.

Приведенная кривая растворимости показывает пути изотермического синтеза K_2PtJ_6 . Для этого достаточно получить насыщенный на ходу раствор PtJ_4 в растворе КJ, отвечающем точке перехода ($\text{KJ} = 0.6$



Фиг. 13.

мол/л), и прибавить к нему КJ до концентрации 1—2 мол/л, как выделяется более половины растворенной платины в осадке в виде K_2PtJ_6 . Промывание последнего водой (для освобождения от избытка КJ) недопустимо; полагаем, что для этой цели окажется подходящим спирт, как на это указывается в литературе [10].

Фотоколориметрическое определение платины

Условия колориметрического определения платины должны предусматривать: 1) полноту превращения $PtCl_6^{2-}$ в PtJ_6^{2-} -ионы; 2) максимальное ускорение этой реакции. И то, и другое достигается увеличением количества КJ.

Из результатов определения скорости образования PtJ_6^{2-} в растворе (которые в данной статье не приводятся) следует, что концентрация КJ в растворе = 0.04 %, как это рекомендовалось до сих пор, мало обоснована. При таком количестве и скорость взаимодействия мала, и возможны, при наличии в растворе достаточных количеств Cl^- -ионов, серьезные изменения интенсивности окраски вплоть до выпадения осадка.

Опытным путем установлено, что при прибавлении 0.5 г КJ при объеме, равном 30 мл, интенсивность окраски достигает конечной величины в течение максимум 1 часа. Желательно КJ прибавлять до разбавления испытуемого раствора и разбавлять его только перед помещением в фотоэлектрический колориметр.

Следующий ход работы нами установлен как рациональный. К испытуемому по возможности нейтральному раствору добавляют 5 мл 10% раствора КJ и дают стоять 1 час, после чего доводят объем до желаемого и помещают пробу в фотоколориметр. Калибровочную кривую получают при тех же условиях, пользуясь 0.001 мол. раствором $(NH_4)_2PtCl_4$, беря его от 0.2 до 10 мл. (фиг. 13). Таким образом возможно определение до 2 мг Pt в пробе.

Чувствительность определения может быть повышена применением синего светофильтра. В этом случае получают отдельную калибровочную кривую с максимальным содержанием = 1.5—2 мл. 0.001 мол. раствора платины.

Мы считаем целесообразным работать со светофильтром при очень малых количествах платины (не более 0.0005 г/50 мл) и без светофильтра при больших (2—3 мг/50 мл.). Мы показали также, что при содержаниях и в 10 раз больших наша методика дает удовлетворительный результат, если перед колориметрированием пробу соответственным образом разбавить. В описанных условиях погрешность не превышает 2% относительных, при любом содержании Pt в указанных пределах. Образец получаемых результатов представлен в табл. 6.

Как видно из таблицы, результаты вполне удовлетворительны.

В последнее время нами обнаружено свойство PtJ_6^{2-} -ионов реагировать с весьма разбавленными растворами $Na_2S_2O_3$, причем возникает желтая окраска с интенсивностью, пропорциональной содержанию платины. Таким образом, представляется возможным определять значительно большие, чем упомянутые выше, количества платины, если окрашенные после прибавления КJ растворы, так сказать, обесцветят $Na_2S_2O_3$. Совершенно естественно, что необходима и соответствующая калибровочная кривая. По нашим данным целесообразно и в этой методике применение синего светофильтра.

Указанная реакция с гипосульфитом сыграла большую роль в настоящей работе, так как позволила анализировать отдельные стадии взаимодействия $PtCl_6^{2-}$ -и J' -ионов с точки зрения количества коричневой и

красной окраски, если они наблюдаются одновременно в растворе. Оказалось, что $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ практически полностью обеспечивает PtJ_6^{n-} -ионы (при употреблявшихся очень малых концентрациях платины) и не затрагивает коричневой окраски. Достоинство этого приема разделения окрасок было нами в полной мере оценено в исследованиях по скоростям реакции между PtCl_6^{n-} и J^- -ионами.

ВЫВОДЫ

Проведенное исследование показало, что метод измерения абсорбции света является удобным средством исследования взаимодействия ионов в растворах, позволяющим уловить детали в химизме реакции, обычно скользящие от наблюдения.

Несмотря на медленность отдельных стадий реакции между PtCl_6^{n-} и J^- -ионами и осложнения, возникающие в связи с гетерогенистостью системы в зависимости от условий освещения, метод фотоэлектрической фотометрии позволил уловить три отдельные стадии реакции.

Первая стадия реакции, характеризующая максимум интенсивности окраски при малых количествах J^- -ионов, отвечает, повидимому, двуиодозамещенному хлороплатинату: $[\text{PtJ}_2\text{Cl}_4]^{n-}$ -иону. Коллоидальные свойства соответствующих растворов не позволяют высказываться в пользу существования этого иона с абсолютной уверенностью, хотя существование его весьма вероятно.

Вторая стадия реакции характеризуется образованием PtJ_4 , соединения в высшей степени трудно растворимого и выпадающего при концентрациях КJ ниже известного предела практически полностью из раствора.

Третья стадия реакции обусловливается образованием PtJ_6^{n-} -ионов, существующих, вследствие инконгруэнтной растворимости K_2PtJ_6 , лишь в присутствии избытка КJ. Необходимые для этого минимальные концентрации КJ видны из изученной в процессе исследования диаграммы растворимости в системе $\text{PtJ}_4 - \text{KJ} - \text{H}_2\text{O}(15^\circ)$.

На основании полученных данных рекомендована улучшенная, мотивированная в деталях, методика колориметрического определения платины с помощью фотоэлектрического колориметра.

ЛИТЕРАТУРА

1. Job P. Ann. d. Chim. IX, 113—204 (1928).
2. Бабко А. К. Ж. прикл. хим., XII, 10, 1516 (1939).
3. Бабко А. К. Тр. всесоюзн. конф. по анал. хим., II, 227 (1943).
4. Vosburgh W. C., Cooper G. R. J. Am. Chem. Soc., 63, 437 (1941).
5. Bent H. E., French C. L. Ibid., 63, 568 (1941).
6. Schlesinger, Tapley. Ibid., 46, 284 (1924).
7. Wöhler. Chem. Ztg., 31, 938 (1907).
8. Ardagh, Seaborn, Grant. Can. Chem. Met., 8, 17, 140 (1924) (цит. по Snell'у, Colorim. Meth. of Anal., 418 (1936)).
9. Карпов Б. Г. и Савченко Г. С. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 15, 125 (1938).
10. Lassaigne. Ann. Chim. Phys., [2], 51, 125 (1832).