

ты фотометрического и титриметрического определения серебра в анализируемых рассолах с использованием роданида калия [7,8].

Удовлетворительная воспроизводимость результатов определения серебра и сходимость с данными фотометрического и титриметрического анализа служат основанием для более широкого сорбционно-колористического метода в химико-аналитическом контроле микроэлементного состава природных рассолов.

1. Пролесковский Ю. А., Свириденко В. Г., Альтшулер П. Г. и др. // Проблемы экологии и природопользования в Гомельском регионе: Сб. ст. / Под ред. В. В. Валетова. Мн., 1996. С. 192.
2. Ходжамамедов А. М., Аманов К. Б., Овезова О. и др. // Изв. АН ТССР. 1978. № 20. С. 115.
3. Цзян Сяо Хун, Пролесковский Ю. А. Оценка возможностей извлечения магния и кальция из природных рассолов Припятской впадины: Тез. докл. I Междунар. науч.-практ. конф. Гомель, 1998. Т. 1. Ч 2. С. 68.
4. Мечковский С. А., Абугоффа А. А., Муравская Н. В. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 1. С. 25.
5. Анисимова Л. Г., Умарова Н. Ф. // Физико-химические методы анализа и контроля производства. Махачкала, 1976. Вып. 2. С. 12.
6. Пролесковский Ю. А., Цзян Сяо Хун, Свириденко В. Г. и др. // Влияние комплексных микроудобрений на накопление щелочноземельных элементов в растениях при техногенной нагрузке: Тез. докл. XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М., 1998. С. 214.
7. Пятницкий Н. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра М., 1975.
8. Свириденко В. Г., Пролесковский Ю. А., Мечковский С. А. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1997. № 1. С. 7.
9. Мечковский С. А., Неокладнова Л. Н., Заневская Ю. В. и др. // Национальная политика в области здорового питания в Республике Беларусь: Мат. междунар. конф. Мн., 1997. С. 164.

Поступила в редакцию 15.04.99.

УДК 542.61

Е. М. РАХМАНЬКО, Т. М. ЯКИМЕНКО, М. Я. ТАРАЗЕВИЧ

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ОБРАЗОВАНИЯ, УСТОЙЧИВОСТИ И ЭКСТРАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РОДАНИДНЫХ И ИОДИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV)

The conditions of formation, stability in aqua solutions with difference concentrations of ligand and extraction ability of thiocyanate and iodide complexes of platinum (IV) corresponding salts of triononyoctadecylammonium have been investigated.

Многие металлы хорошо экстрагируются в виде роданидных и иодидных комплексов растворами четвертичных аммонийных солей (ЧАС), что используется в аналитической химии для их экстракционно-фотометрического определения. Известна хорошая экстрагируемость роданидных комплексов кобальта и цинка состава $Me(CNS)_4^{2-}$ [1], иодидных комплексов висмута (BiI_4^-), кадмия (CdI_4^{2-}), свинца и ртути состава MeI_3 [2]. Из металлов платиновой группы в виде роданидов экстрагируют палладий и родий [3].

В данной работе изучены условия образования, устойчивости и возможности экстракции роданидных и иодидных комплексов Pt(IV). В научной литературе практически отсутствуют сведения по анионообменной экстракции роданидных и иодидных комплексов Pt(IV).

Авторами были использованы роданид калия, иодид калия, растворы платинохлористоводородной кислоты, толуол, хлороформ, хлоридные, роданидные и иодидные соли тринилоктодециламмония (ТНОДА).

В литературе описан комплекс платины(IV) с роданид-ионами состава $[Pt(CNS)_6]^{4-}$ красно-оранжевого цвета, образующийся при действии KCNS на $H_2[PtCl_6]$ [4].

Для изучения условий образования данного комплекса было исследовано 10 систем с различным соотношением исходных веществ: $H_2[PtCl_6]$ на фоне соляной кислоты и раствора KCNS. Контроль состояния систем осуществлялся



на спектрофотометре СФ-26. Избыток роданид-ионов по отношению к ионам платины составлял от трехкратного до 35000-кратного. Общий вид спектров поглощения растворов одинаков (рис. 1). Фоном во всех случаях служил раствор KCNS той же концентрации, что и в рабочих системах. Максимуму поглощения продукта реакции соответствует длина волны 287 нм. За время наблюдения (от одних суток для систем с большим избытком CNS-ионов до 50 сут для систем с небольшим избытком лиганда) все системы прошли следующие стадии:

- 1) разложение $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ с образованием $[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$;
- 2) относительно устойчивое существование $[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$;
- 3) процессы гидролиза и восстановления Pt(IV) с образованием соответствующих продуктов реакции.

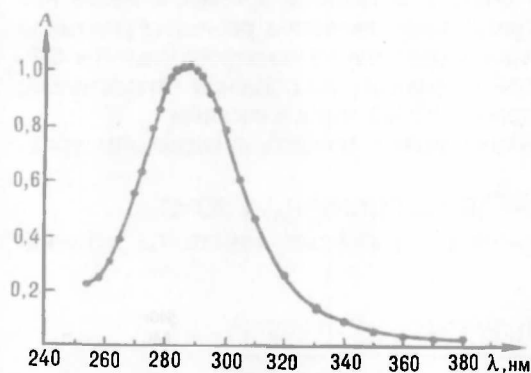


Рис. 1. Общий вид спектра поглощения водного раствора платинородановодородной кислоты

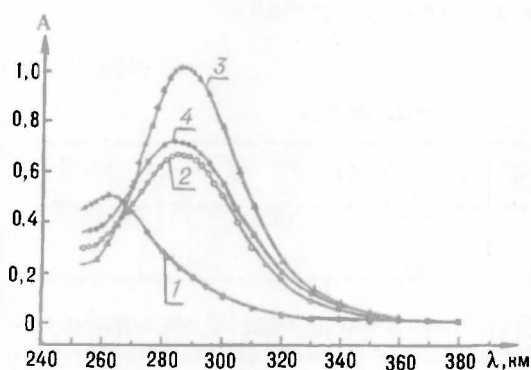


Рис. 2. Изменение спектра поглощения водного раствора платинородановодородной кислоты во времени:
1 – 0 сут, 2 – 3, 3 – 13, 4 – 21 сут

На рис. 2 представлено изменение во времени спектра поглощения системы с 1100-кратным избытком KCNS: кривая 1 характеризует начальное состояние системы, когда максимум наблюдается при длине волны 262 нм (λ_{max} для $[\text{PtCl}_6]^{2-}$), кривые 2, 3 – образование комплекса $[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 287$ нм), кривая 4 – разрушение комплекса $[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$.

Время нахождения систем в каждом из состояний зависит от соотношения концентрации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ и роданид-ионов. Оно минимально для большого избытка KCNS и максимально для малого. Так, при 35000-кратном избытке все три стадии процесса проходит за 6 ч. В результате образуется осадок красно-бурого цвета предполагаемого состава $(\text{Pt}(\text{CNS})_2)$ и выделяется сероводород.

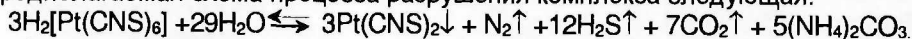
При малом избытке вторая и третья стадии процесса совпадают и платина не переводится количественно в роданидный комплекс. При 1000 – 7500-кратном избытках стадии имеют четкое разделение. Так, время образования роданидного комплекса платины в растворе с исходными

концентрациями $[\text{PtCl}_6]^{2-} 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и $0,14 \text{ M}$ KCNS составляет 13 сут. Оптическая плотность системы при длине волны, соответствующей максимуму поглощения продукта, была постоянной в течение 3 сут, а затем начала снижаться. При начальной концентрации $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, равной $1,92 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ и KCNS $0,9 \text{ M}$, максимум поглощения достигался за 19 ч. В состоянии равновесия система находилась около часа, затем начинался процесс разрушения комплекса.

В системах с большим избытком роданид-ионов оптическая плотность максимума поглощения продукта пропорциональна исходной концентрации платинохлористоводородной кислоты. Коэффициент пропорциональности во всех случаях примерно одинаков. Это дает возможность сделать вывод, что во всех случаях платинохлористоводородная кислота превращается количественно в платинороданистоводородную.

Таким образом, рассчитанный коэффициент экстинкции при длине волны, соответствующей максимуму поглощения, равен 51300. В справочной литературе значений коэффициента экстинкции для данного комплекса не найдено.

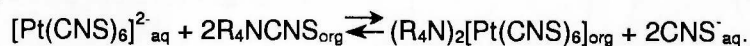
Таким образом, было установлено, что роданидный комплекс платины(IV) неустойчив во времени вследствие окисления роданид-ионов ионами Pt(IV). Предполагаемая схема процесса разрушения комплекса следующая:



Основной продукт данной реакции – осадок, нерастворимый в воде и кислотах.

Для изучения условий экстракции была выбрана система с 7000-кратным избытком роданид-ионов. Растворы 1М KCNS и $2,1 \cdot 10^{-5}$ М $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ для образования платинороданистоводородной кислоты оставляли в темном месте при температуре 20°C на сутки. Для экстракции использовали растворы роданида тринонилоктодециламмония. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-26 при длине волны, соответствующей максимуму поглощения относительно фона, содержащего такую же концентрацию KCNS, что и в системе.

Процесс анионообменной экстракции можно описать следующим уравнением:



Для описания процесса использовали условные константы обмена, рассчитанные по уравнению:

$$K_{\frac{[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}}{2\text{CNS}^{-}}} = \frac{[(\text{R}_4\text{N})_2\text{Pt}(\text{CNS})_6]_{\text{org}} \cdot [\text{CNS}^{-}]_{\text{aq}}^2}{[\text{R}_4\text{NCNS}]_{\text{org}}^2 \cdot [\text{Pt}(\text{CNS})_6]_{\text{aq}}^{2-}}$$

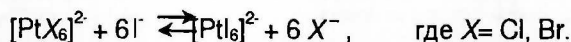
Логарифм константы экстракции практически не зависит от соотношения экстрагируемого комплекса и экстрагента и равен $5,8 \pm 0,2$ в логарифмическом выражении (в пересчете на хлорид-анион – $14,1 \pm 0,2$ (табл.1)).

Таблица 1

Зависимость $K_{\frac{[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}}{2\text{CNS}^{-}}}$ от C_0 ЧАССНС					
$C_0 [\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$ моль/л 10^{-5}	C_0 ЧАССНС _{орг} моль/л	$K_{\frac{[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}}{2\text{CNS}^{-}}} \cdot 10^5$	$\lg K_{\frac{[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}}{2\text{CNS}^{-}}}$	$K_{\frac{[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}}{2\text{Cl}^{-}}}$	$\lg K_{\frac{[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}}{2\text{Cl}^{-}}}$
1,6	1,03	6,8	5,8	$1,2 \cdot 10^{14}$	14,02
	$5,20 \cdot 10^{-3}$	7,4	5,9		
	$1,03 \cdot 10^{-2}$	4,8	5,7		

Иодидные комплексы платины (IV) описаны в литературе [4] как одни из самых термодинамически устойчивых галогенидных комплексов этого металла.

Процесс образования гексаиодоплатината можно представить следующим образом:



Приведенные в литературе полные термодинамические характеристики указанного равновесия свидетельствуют о том, что оно сдвинуто в сторону образования гексаиодоплатината.

Для изучения условий образования комплекса были выбраны системы с различным соотношением концентраций KI и $[\text{PtCl}_6]^{2-}$. Избыток иодида калия составлял от трехкратного до 4000-кратного.

Измерения проводились на спектрофотометре СФ-26 относительно фона, содержащего такую же концентрацию иодид-ионов, что и в исследуемой системе. Во всех случаях общий вид спектров одинаков (рис. 3).

Экспериментально установлено, что максимуму поглощения комплекса состава $[\text{PtI}_6]^{2-}$ соответствует $\lambda=490$ нм. Максимум поглощения при $\lambda=350$ нм соответствует молекулярному йоду I_2 , при $\lambda=445$ нм – $[\text{PtI}_4]^{2-}$. В системах устанавливается окислительно-восстановительное равновесие, описываемое схемой:



Следовательно, количественного перевода платины в гексаиодоплатинат-ион не наблюдается.

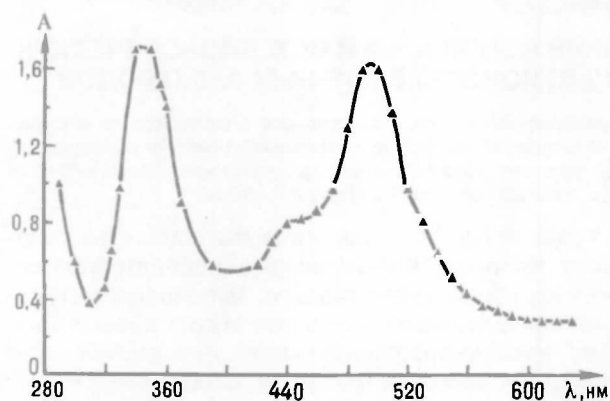


Рис. 3. Общий вид спектра поглощения водного раствора платиноклороводородной кислоты

Таблица 2

Средние значения логарифма константы экстракции хлоридных, бромидных и роданидных комплексов платины(IV) солями тринонилоктадециламмония

Галогенидный комплекс платины(IV)	$\lg K_{\text{эк}}^{\text{[PtHal}_6\text{]}^{2-}}_{2\text{Cl}}$
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	8,8 0,2
$[\text{PtBr}_6]^{2-}$	11,6 0,2
$[\text{Pt}(\text{CNS})_6]^{2-}$	14,1 0,2

закономерностями анионообменной экстракции: при увеличении размера иона экстракционная способность увеличивается [2].

1). Изучены условия образования роданидных и иодидных комплексов Pt(IV).

Установлено, что роданидные комплексы платины(IV) при определенных условиях образуются количественно и относительно устойчивы; иодидные комплексы неустойчивы вследствие протекания процессов внутримолекулярного окисления-восстановления.

2). Установлена возможность экстракционного выделения роданидных комплексов платины(IV) из водных растворов роданидом тринонилоктадециламмония. Логарифм условной константы обмена на хлорид-ион равен $14,1 \pm 0,2$ и мало зависит от соотношения экстрагируемого комплекса и экстрагента. Количественное описание процесса экстракции иодидных комплексов Pt(IV) затруднительно.

1. Мазовка Е.Р., Рахманько Е.М., Ломако В.Л. и др. // Изв. АН БССР. 1981. № 3. С. 9.

2. Рахманько Е.М., Полищук С.В., Старобинец Г.Л. // ЖНХ. 1988. Т. 33. № 10. С. 2506.

3. Гиндин Л.М. Экстракционные процессы и их применение. М., 1984. С. 144.

4. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М., 1972. С. 616.

Поступила в редакцию 28.05.99.