

УДК 541.49:541.183.2:546.98

К. Б. Яцимирский, Г. Г. Таланова,
А. Н. Козачкова, О. В. Кравченко, А. Х. ЗицманисКОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНИТА (II) КАЛИЯ
С ПОЛИМЕРНОСВЯЗАННЫМИ КРАУН-ЭФИРАМИ *

Показано, что полимерный материал, содержащий иммобилизованный краун-эфир ДБ18К6, способен связывать Pt (II) из хлоридных водных растворов. Процесс осуществляется путем образования комплексных ионных пар и тройников иммобилизованного катиона $[K(ДБ18К6)]^+$ с платиносодержащим анионом $[PtCl_4]^{2-}$. Проведено сравнение взаимодействия растворов K_2PtCl_4 и K_2PdCl_4 с полимерносвязанным ДБ18К6. В отличие от Pd (II), Pt (II) не образует полиядерных мостиковых структур. Получены значения констант сорбции Pd (II) и Pt (II) полимерносвязанным ДБ18К6, которые свидетельствуют о более прочном связывании платиносодержащих анионов по сравнению с палладийсодержащими.

Металлы платиновой группы образуют ряд комплексных анионов, простейшими из которых являются тетрахлороплатинит и тетрахлоропалладат. Подобного рода анионы можно извлечь из растворов, используя взаимодействие их калиевых солей с краун-эфиром ДБ18К6, иммобилизованным на сополимере стирола и дивинилбензола (ПДБ18К6). Комплексы калия с ДБ18К6 являются достаточно прочными [1] и они в свою очередь взаимодействуют с анионами, образуя при этом ионные пары. Одним из факторов, влияющим на способность краун-эфиров связывать ионы натрия или калия, является природа аниона соли [2]. В предыдущей работе нами изучено взаимодействие иммобилизованного на полимерной матрице краун-эфира ДБ18К6 с тетрахлоропалладатом (II) калия [3]. Показано, что в процессе взаимодействия образуются ионные пары иммобилизованного комплексного катиона $[K(ДБ18К6)]^+$ с палладийсодержащими анионами. Связывание Pd (II) в нестехиометрических количествах при большом избытке K_2PdCl_4 в исходных водных растворах по сравнению с общим содержанием краун-эфирных единиц в навеске полимера позволило сделать предположение об образовании полиядерных анионов типа $[Pd_nCl_{2n+2}]^{2-}$.

Цель данного исследования — изучение взаимодействия тетрахлороплатинита (II) калия с полимерносвязанным краун-эфиром ПДБ18К6, установление состава образующихся комплексных соединений, получение термодинамических характеристик гетерогенного процесса комплексообразования и сравнение полученных данных о комплексообразовании платино- и палладийсодержащих анионов с ПДБ18К6.

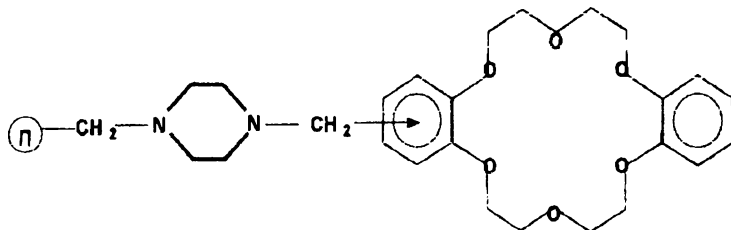
В этом случае устанавливается гетерогенное равновесие при образовании координационных соединений типа полимер—краун-эфир—ион калия—комплексный анион. Методика изучения и описания таких процессов недостаточно разработана.

Платиносодержащие анионы $PtCl_4^{2-}$ и $PtCl_3H_2O^-$ являются аналогами соответствующих палладийсодержащих анионов. Сравнение величин констант образования [4] указывает на то, что платиносодержащие анионы более устойчивы, чем палладийсодержащие ($\lg \beta_{PtCl_4^{2-}} - \lg \beta_{PdCl_4^{2-}} = 2,5$,

* Работа частично финансирована Международной Соросовской программой поддержки образования в области точных наук (гранты EPU 043006 и PSU 063132).

$\lg \beta \text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}^- - \lg \beta \text{PdCl}_3\text{H}_2\text{O}^- = 1.7$). Большая прочность связи Pt—Cl хорошо коррелирует с меньшей (приблизительно в 10^5 раз [5]) реакционной способностью платиносодержащих анионов по сравнению с палладийсодержащими. Из приведенных в литературе стандартных потенциалов восстановления их до металлов [6] следует, что PtCl_4^{2-} ($E^0 = 0.758$ В) более сильный окислитель, чем PdCl_4^{2-} ($E^0 = 0.62$ В).

Полимерносвязанный краун-эфир ПДБ18К6 синтезирован в НПО "Биолар" (Олайне, Латвия) [7]. Содержание краун-эфирных единиц в полимерном материале составляет $0.79 \cdot 10^{-3}$ моль/г.



ПДБ18К6, П — сополимер стирола и дивинилбензола.

Изучение комплексообразования K_2PtCl_4 с ПДБ18К6 проводили так же, как и в случае K_2PdCl_4 [3]. Соответствующие навески ПДБ18К6 смешивали с 5 мл водного раствора K_2PtCl_4 . Время контакта фаз, необходимое для установления равновесия, составляло 4.5 ч, как и в случае с Pd (II). Равновесную концентрацию Pt (II) в водных растворах определяли спектрофотометрически при помощи SnCl_2 [8] ($\lambda = 403$ нм) и роданидным методом [9] ($\lambda = 408$ нм). Количество сорбировавшейся Pt (II) определяли по разности между количеством Pt (II) в растворе до и после сорбции.

Известно, что гидролиз соединений Pt (II) в растворе можно предотвратить добавлением избытка хлорид-ионов. При этом в растворе преимущественно образуются устойчивые анионы PtCl_4^{2-} и частично $\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}^-$.

Было проведено изучение зависимости поглощения Pt (II) из водного раствора от исходной концентрации хлорид-ионов в системе при постоянной концентрации K^+ (рис. 1). Постоянную концентрацию K^+ создавали при

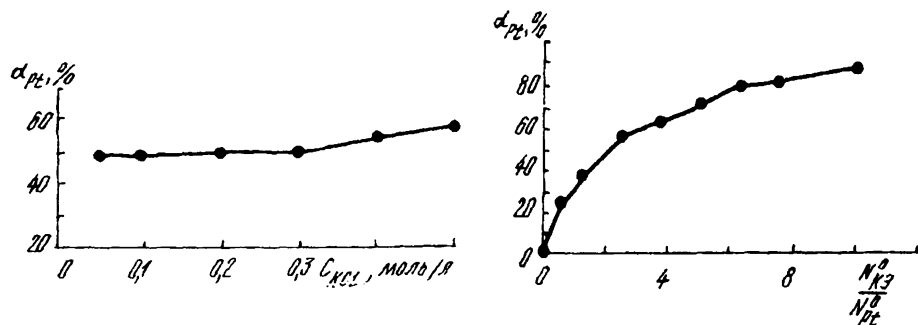


Рис. 1. Зависимость степени связывания Pt (II) из водных растворов ПДБ18К6 от общей концентрации хлорид-ионов ($C_{\text{K}_2\text{PtCl}_4} = 2 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{K}^+} = \text{const} = 0.5$ моль/л; $N_{\text{КЭ}} = 4.0 \cdot 10^{-5}$ моль).

Рис. 2. Зависимость степени связывания Pt (II) из водных растворов ПДБ18К6 от соотношения общего количества молей краун-эфира в навеске полимера и K_2PtCl_4 в исходном водном растворе ($C_{\text{K}_2\text{PtCl}_4} = 3.08 \cdot 10^{-3}$, $C_{\text{KCl}} = 0.5$ моль/л).

помощи KNO_3 . Из рис. 1 видно, что степень связывания Pt (II) практически не зависит от исходной концентрации хлорид-ионов, как и в случае сорбции Pd (II), что указывает на то, что $\text{PtCl}_3\text{H}_2\text{O}^-$ и PtCl_4^{2-} связываются с иммобилизованными комплексными катионами $[\text{K}(\text{ДБ18К6})]^+$ значительно прочнее, чем хлорид-ионы и, следовательно, конкуренцией между этими

ионами и хлорид-ионами можно пренебречь, а схемы сорбции хлоридных комплексов Pt (II) можно представить в виде:



В дальнейших экспериментах по изучению связывания Pt (II) из водных растворов при помощи ПДБ18К6 поддерживали концентрацию хлорид-ионов равной 0.5 моль/л, при которой 96.8 % Pt (II) находится в виде $PtCl_4^{2-}$.

Была изучена зависимость количества связываемой платины от соотношения общего количества молей краун-эфира в навеске полимера и K_2PtCl_4 в исходном водном растворе (рис. 2). Для этого к водным растворам с постоянной исходной концентрацией K_2PtCl_4 ($4 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и концентрацией KCl 0.5 моль/л прибавляли различные навески ПДБ18К6 ($N^0_{кэ} = 1.0 \cdot 10^{-5} - 2.0 \cdot 10^{-4}$ моль). Как видно из рис. 2, с увеличением количества краун-эфирных единиц в навеске полимера связывание Pt (II) увеличивается и при 10-кратном избытке ДБ18К6 по отношению к исходному количеству Pt (II) степень ее извлечения из раствора составляет 89.9 %.

Проведено исследование зависимости количества связанной Pt (II) (а) от исходной концентрации K_2PtCl_4 ($1.2 \cdot 10^{-3} - 11.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при постоянном значении $N_{кэ}$ ($4.0 \cdot 10^{-5}$ моль) (таблица). При этом получены изотермы сорбции K_2PtCl_4 иммобилизованным ДБ18К6. При дальнейшем увеличении исходной концентрации K_2PtCl_4 в растворе за время проведения эксперимента наблюдалось восстановление Pt (II) до металлической, по-видимому, полимерной матрицей.

Полученные данные по поглощению K_2PtCl_4 (см. таблицу) и K_2PdCl_4 [3] иммобилизованным ДБ18К6 мы попытались описать уравнением типа Лэнгмюра*

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K C_{K_2MCl_4} \quad (3)$$

где $\theta = \frac{a}{a_\infty}$ — относительная сорбция M (II) (M = Pd, Pt), a и a_∞ — текущее и предельное количество сорбированного M (II), $C_{K_2MCl_4}$ — равновесная концентрация соли, моль/л, K — константа сорбции.

Подставив в уравнение (3) значение θ , после некоторых преобразований получаем:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_\infty} \left(1 + \frac{1}{K C_{K_2MCl_4}} \right) \quad (4)$$

Как видно из рис. 3, полученные данные действительно линейризуются в координатах $\frac{1}{a} - \frac{1}{C_{K_2MCl_4}}$. Коэффициент корреляции при этом составляет 0.994 в случае Pt (II) и 0.999 — в случае Pd (II). При экстраполяции полученной прямой на ось $1/a$ получили предельное количество сорбируемой платины (II) $a_\infty = 2.06 \cdot 10^{-5}$ моль и палладия (II) $a_\infty = 7.9 \cdot 10^{-5}$ моль.

* Для расчета были взяты точки, для которых соотношение количества сорбированного палладия (II) к количеству краун-эфирных групп ($a/N^0_{кэ}$) не превышало 1.

Максимальное соотношение количества сорбированной Pt (II) к содержанию краун-эфирных единиц в навеске полимера, которое удалось достигнуть при избытке K_2PtCl_4 в исходном растворе в 1,47 раз, составило 0,51. Такое соотношение дает возможность предположить, что платиносодержа-

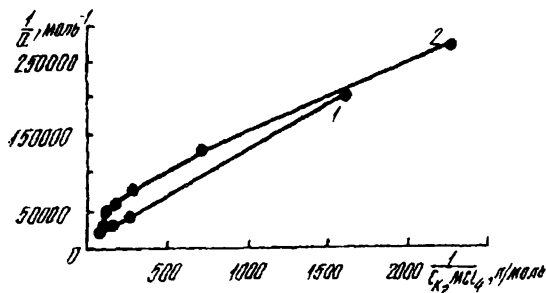


Рис. 3. Зависимость величины $\frac{1}{a}$ от $\frac{1}{C_{K_2PtCl_4}}$ для систем K_2PtCl_4 -ПДБ18К6 (1) и K_2PdCl_4 -ПДБ18К6 (2) ($N_{K_2}^0 = 4,0 \cdot 10^{-5}$ моль, $C_{KCl} = 0,5$ моль/л).

щие анионы присоединяются к комплексным катионам $[K(ДБ18К6)^+]_{lim}$ преимущественно в соотношении 1:2 с образованием $[K(ДБ18К6)^+_2PtCl_4^{2-}]_{lim}$, что вполне логично, поскольку в растворе 96,8 % Pt (II) находится в виде аниона $[PtCl_4]^{2-}$, который достаточно кинетически инертен.

При взаимодействии ПДБ18К6 с K_2PtCl_4 не наблюдается образования полиядерных частиц, как в случае комплексообразования с K_2PdCl_4 , для которого максимальная величина соотношения $a/N_{K_2}^0$ составляла 1,97 [3].

Рассчитанные с использованием величины a_∞ константы сорбции составили 476 ± 92 моль⁻¹·л (таблица) для Pt (II) и 121 ± 21 моль⁻¹·л для Pd (II).

Большее значение величины константы сорбции в случае Pt (II) свидетельствует об организации более прочной связи между $[PtCl_4]^{2-}$ и $[K(ДБ18К6)^+]_2$, чем в случае $[PdCl_4]^{2-}$. Это вполне объяснимо с точки зрения взаимодействия электростатических зарядов ионов. В случае образования $[K(ДБ18К6)^+]_2PtCl_4$ имеет место взаимодействие двух катионов со сравнительно небольшим двухзарядным анионом. Такое взаимодействие является более сильным, чем взаимодействие двух катионов с намного большим по размеру анионом (отрицательный заряд более размазан) в случае $[K(ДБ18К6)^+]_2Pd_nCl_{2n+2}$ и гораздо более сильным, чем взаимодействие одного катиона с одним большим анионом в случае $[K(ДБ18К6)^+]Pd_nCl_{2n+1}$. Константа сорбции в данном гетерогенном равновесии является аналогом константы устойчивости.

Отсутствие изменений в ИК-спектрах ПДБ18К6 до и после сорбции Pt (II) может свидетельствовать об отсутствии непосредственного взаимодействия платиносодержащего аниона с полимерносвязанным краун-эфиром. Это тоже является отличительной чертой взаимодействия платиносодержащих анионов с ПДБ18К6 по сравнению с палладийсодержащими анионами, для которых наблюдаемые изменения в ИК-спектрах лиганда до и после сорбции свидетельствовали об образовании аддуктов с ароматическими заместителями ДБ18К6 или же полимерной матрицы.

В результате проведенного исследования взаимодействия водных растворов тетрахлороплатинита калия с полимерносвязанным краун-эфиром ПДБ18К6 установлена принципиальная возможность эффективного связывания K_2PtCl_4 иммобилизованными на поверхности ДБ18К6, обусловленная образованием комплексных ионных пар и тройников при взаимодействии катиона $[K(ДБ18К6)^+]_2$ с платиносодержащим анионом $[PtCl_4]^{2-}$. Сравнение количественных характеристик связывания палладий- и платиносодержащих анионов с ПДБ18К6 показало, что в случае взаимодействия платиносодержащих анионов не происходит образования полиядерных частиц, как в случае палладия (II). Платиносодержащие анионы связываются $[K(ДБ18К6)^+]_2$ прочнее, чем палладийсодержащие.

РЕЗЮМЕ. Показано, що полімерний матеріал, який містить іммобілізований краун-ефір DB18C6, здатний зв'язувати Pt (II) з хлоридних водних розчинів. Процес протікає шляхом утворення комплексних іонних пар і трійників катіону іммобілізованого $[K(DB18C6)]^+$ з платиновмісним аніоном $[PtCl_4]^{2-}$. Проведено порівняння взаємодії розчинів K_2PtCl_4 і K_2PdCl_4 з полімернозв'язаним DB18C6. На відміну від Pd (II), Pt (II) не утворює поліядерних місткових структур. Отримані значення констант сорбції Pd (II) і Pt (II), які свідчать про більш міцне зв'язування платиновмісних аніонів у порівнянні з паладійвмісними.

SUMMARY. It has been shown that polymeric material containing immobilized crownether DB18C6 can bind Pt (II) from chloride aqueous solutions forming the complex ion pairs and triads of $[K(DB18C6)]^+$ cation with platinum containing anion $[PtCl_4]^{2-}$. The interaction of K_2PtCl_4 and K_2PdCl_4 solutions with polymer bound DB18C6 has been compared. Unlike Pd (II), Pt (II) does not form polynuclear bridge structures. The obtained constants of Pd (II) and Pt (II) sorption with polymer bound DB18C6 are indicative of more strong bond of platinum containing anions in comparison with those palladium containing.

1. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применение. -М.: Мир, 1986.
2. Таланова Г. Г., Яцимирский К. Б., Зицманис А. Х. // Докл. АН СССР. -1991. -319, № 5. -С. 1145—1148.
3. Таланова Г. Г., Козачкова А. Н., Яцимирский К. Б. и др. // Координац. химия. -1996. -22, № 4. -С. 273—278.
4. Smith K. M., Martell A. F. Critical Stability Constants. Vol. 5. -N.Y.: Plenum Press, 1982. -P. 419.
5. Басоло Ф., Пирсон Р. Механизмы неорганических реакций. -М.: Мир, 1971. -С. 362.
6. Standard potentials in aqueous solution. / Ed. A. I. Bard, R. Parsons, Y. Jordan. -N. Y., Basel: Marcel Dekker, 1985. -P. 834.
7. Ас. 1288186 СССР // А. Х. Зицманис, М. К. Клявиниш, А. С. Роска и др. -Открытия. Изобрет. -1987, № 5. -С. 86.
8. Билмиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов. -М.: Мир, 1969. -Ч. 2. - С. 242.
9. Гинзбург С. И., Гладышевская К. А., Езерская Н. А. и др. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота. -М.: Наука, 1965. -С. 163.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
НАН Украины, Киев

Поступила 20.06.97

УДК 541.135 + 546.56

И. А. Шека, Л. Ф. Козин, А. А. Никитин, Ю. В. Неделькин

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ РАФИНИРОВАНИЯ ТАЛЛИЯ ДО ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ С ТВЕРДЫМИ И ЖИДКИМИ ЭЛЕКТРОДАМИ

Исследованы условия электролитического рафинирования таллия до высокой чистоты с твердыми и жидкими амальгамными электродами в электролитах, обеспечивающих глубокое удаление примесей. Изучено электрохимическое поведение таллия и сопутствующих примесей в хлорноокислом, аммонийно-фторидном и аммонийно-кремнефторидном растворах на твердых таллиевых электродах и в фосфорноокислом, аммонийно-азотноокислом и аммонийно-хлорноокислом электролитах на жидких амальгамных электродах. Обсуждены результаты глубокой очистки таллия. Особое внимание уделено одностадийным и многостадийным электрохимическим процессам рафинирования, позволяющим получать в промышленных условиях высокочистый таллий, содержащий 99.9999—99.999994 % (мас.) основного вещества.

Научно-технический прогресс многих отраслей науки, техники и промышленности тесно связан с достижениями в разработке технологий получения сверхчистых металлов и металлоидов, которые используют для синтеза материалов и сплавов с заданными свойствами, применяемых в полупроводниковых квантовых генераторах, электронной технике, атомной энергетике, магнитометрах, низкотемпературных термоэлементах, фотоэлектросопротивлениях, счетно-решающих устройствах, электронно-вычислительных машинах новых поколений и др. К стеклообразным полупровод-

© И. А. Шека, Л. Ф. Козин, А. А. Никитин, Ю. В. Неделькин, 1997