

ВЫТЕСНЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ ИХ СОЛЕЙ
ВОДОРОДОМ ПРИ АТМОСФЕРНОМ И ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ. СООБЩ. IIВЫТЕСНЕНИЕ Pt ИЗ РАСТВОРОВ H_2PtCl_6

В. В. Ипатьев и В. Г. Тронеv

Лаборатория общей химии Академии наук

В первой статье о восстановлении Pd из $PdCl_2$ водородом были указаны те задачи, которые мы ставили в наших работах. Коротко эти задачи можно формулировать как выяснение механизма реакций между растворами благородных металлов и водородом при различных условиях.

Имеющиеся в литературе данные о вытеснении Pt водородом из водных растворов ее солей совершенно не затрагивали вопросов о механизме.

Так, Вилльег,¹ действуя водородом на „возможно более нейтральные“ растворы $PtCl_4$, полностью осаждал Pt-чернь и рекомендовал этот метод для аналитической практики при отделении платины от примесей, которые остаются при этом в растворе. Но какие примеси были взяты Вилльегом, как они влияют на ход восстановления Pt, об этом Вилльег ничего не сообщает. Далее, Филлипс² применял 2 метода восстановления Pt водородом: или пропускал газ через капиллярную трубку в раствор $PtCl_4$ (неизвестной концентрации и чистоты), или держал жидкость с H_2 в закрытом сосуде, встряхивая его время от времени. Выводы Филлипса сводятся к тому, что очень медленно, но целиком можно вытеснить Pt-чернь водородом из растворов $PtCl_4$ как при комнатной температуре, так и при 100° . Несмотря на медленный ход реакции, Филлипс не замечал образования промежуточных соединений, например H_2PtCl_4 , так как ставил себе другую цель — исследование явлений окисления и химических свойств газов с точки зрения возможности разделения последних при адсорбции растворами.

Работы по восстановлению растворов $PtCl_4$ водородом под давлением В. Н. Ипатьева и И. А. Андриевского³ проводились в обычных бомбах Ипатьева без размешивания. Хотя в задачу указанных авторов входило изучение влияния различных факторов — температуры, давления, концентрации растворов, добавок кислот и солей, — все же выводы о влиянии этих факторов носят слишком общий характер.

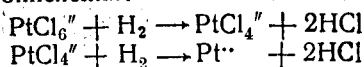
Таким образом по интересующим нас вопросам о роли диффузии H_2 в жидкости при взаимодействии раствора с H_2 , о промежуточных стадиях реакции с образованием низших степеней окисления Pt и об очередности восстановления смесей хлоридов, имеющих различные потенциалы, ни одна из указанных работ не дает материала.

С другой стороны, в работах, не занимавшихся непосредственно восстановлением Pt водородом из растворов ее солей, можно найти ряд ценных указаний по интересующим нас вопросам. Так, Юсти и Кауко⁴ показали на примере восстановления водородом при атмосферном давлении растворов $KMnO_4$, как трудно добиться условий гомогенности в системе жидкость — газ при очень малой растворимости последнего. Например, константа скорости реакции между раствором $KMnO_4$ и H_2

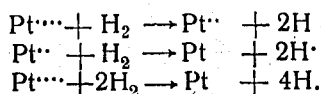
меняется хотя и незначительно при увеличении числа оборотов мешалки даже до 5000 об/мин.: при 500 об/мин. K скорости — 0,001047, при 1000 — 0,001187, при 5000 — 0,001270. Just и Кауко, добившиеся все же достаточной гомогенности реакции между жидкостью и газом и установившие, что эти реакции являются реакциями первого порядка, между прочим замечают, что было бы интересно изучить действие H_2 на соли с образованием металла с точки зрения выяснения затронутых ими вопросов о соотношении скорости диффузии газа в жидкость и скорости самого химического процесса. Кроме того представляют собой большой интерес работы Grube⁵, Stelling'a⁶ об электрическом поведении Pt в солянокислых растворах. Во избежание гидролиза в водных растворах $PtCl_4$, ведущего к образованию, на ряду с H_2PtCl_6 , ряда гидроксисоединений типа $H_2Pt(OH)_2Cl_4$ и т. д., все наши опыты проводились в солянокислой среде. Естественно, вставал перед нами вопрос о том, являются ли процессы восстановления водородом растворов платиновых солей ионными процессами, при которых происходит разряд ионов благородных металлов за счет электронов водородного атома, или же процесс восстановления проходит через различные стадии гидролиза до металла. В качестве рабочей гипотезы в работе по восстановлению H_2PtCl_6 водородом при низких температурах и в присутствии свободной HCl, когда до минимума сведена возможность гидролиза, мы придерживались следующей схемы процесса восстановления:

I. Диффузия H_2 в раствор H_2PtCl_6 .

II. Разряд ионов в последовательности, соответствующей потенциалам перехода их в низшую степень окисления:

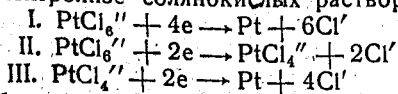


или

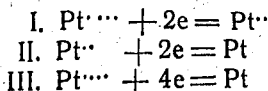


III. Переход из жидкой фазы в твердую — осаждение черни с последующим каталитическим действием.

Возможны ли указанные нами процессы разряда ионов и в какой последовательности они будут происходить при пропускании H_2 в раствор H_2PtCl_6 ? На основании аналогий с процессами, протекающими при электролизе H_2PtCl_6 , можно сказать, что все эти процессы возможны, но последовательность их очень трудно предсказать, так как по словам авторитетного электрохимика Grube⁵, несмотря на большое теоретическое и практическое значение платиновых металлов, наши знания об их электрохимическом поведении до сих пор совершенно недостаточны. Все же некоторые указания о возможной последовательности отдельных стадий разряда ионов Pt можно найти в работах Grube и Stelling'a. Установлено, например, что при электролизе солянокислых растворов на катоде происходят следующие процессы:



или благодаря частичной диссоциации



причем в цитированной уже нами работе Grube указывается, что во время электролиза H_2PtCl_6 желто-оранжевый цвет электролита изменяется в темнокрасный, что говорит об образовании промежуточного соединения H_2PtCl_4 . Факт образования H_2PtCl_4 при электролизе указывает на возможность промежуточного процесса: $PtCl_6'' + H_2 \rightarrow PtCl_4'' + 2HCl$ и при восстановлении H_2PtCl_6 водородом. Но будет ли

этот процесс протекать до или одновременно с образованием черни по равенствам: $\text{PtCl}_6'' + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 6\text{HCl}$ и $\text{PtCl}_4'' + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Pt} + 4\text{HCl}$? При электролизе, по мнению Stelling'a, благодаря близости нормальных процентов $\text{PtCl}_6''/\text{PtCl}_4'' = 0,74$ $\text{PtCl}_6''/\text{Pt} = 0,76$ и $\text{PtCl}_4''/\text{Pt} = 0,78$, имеет место одновременное течение всех указанных процессов.

Эти данные о потенциалах в особенности в отношении процессов Pt'''/Pt и Pt''/Pt являются очень приближенными и определены лишь косвенным путем, так как при погружении Pt электрода в растворы H_2PtCl_6 или H_2PtCl_4 хотя и устанавливается определенный потенциал, но его величина зависит не только от концентрации раствора, но прежде всего от природы электрода. Это говорит о том, что измеряемые потенциалы не определяются процессами $\text{Pt}''' + 4\text{e} \rightarrow \text{Pt}$ или $\text{Pt}'' + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt}$. Так, например, по опытам Stelling'a потенциал гладкого платинового электрода в 0,1 н. H_2PtCl_6 в присутствии 2,5 н. HCl колебался от 0,947 до 0,756; с платинированным же Pt электродом в этих же условиях получались Eh от 0,758 V до 0,78 V. В наших опытах с гладким Pt-электродом в растворах 0,1 н. H_2PtCl_6 в 2 н. HCl Eh колебался от 0,84 до +0,86; в растворах 0,1 н. H_2PtCl_4 с 2 н. HCl от +0,69 до 0,705.

Более или менее установленным признается только нормальный потенциал $\text{PtCl}_6''/\text{PtCl}_4'' = +0,72$ V. Таким образом, на основании имеющихся данных о потенциалах очень трудно предусмотреть последовательность отдельных стадий при восстановлении H_2PtCl_6 водородом.

Наши опыты ставили следующие задачи:

I. Создать условия, при которых скорость восстановления раствора H_2PtCl_6 водородом не зависела бы от скорости диффузии H_2 в жидкость.

II. Выяснить, является ли реакция восстановления Pt автокаталитической.

III. Выяснить, какова последовательность стадий при восстановлении H_2PtCl_6 водородом до металлической черни и не имеется ли связи между этой последовательностью и потенциалами переходов Pt'''/Pt'' , Pt'''/Pt и Pt''/Pt .

Для создания условий гомогенности реакции между раствором H_2PtCl_6 и H_2 мы шли теми же путями, как и в опытах с PdCl_2 , а именно или пропускали H_2 под атмосферным давлением через распылитель при размешивании в 1000 об/мин., или применяли повышенное давление H_2 также при размешивании раствора со скоростью 500—600 об/мин.

Методика опытов описана в предыдущей статье.

Для опытов брался раствор 0,1 н. H_2PtCl_6 , содержащий 4,88 г Pt в 1 л, который готовился или растворением кристаллической H_2PtCl_6 в HCl различной концентрации или многократным выпариванием раствора Pt в царской водке с последующим разбавлением и анализом на Pt и Cl и затем разбавлением соляной кислотой до нужной концентрации H_2PtCl_6 и свободной HCl .

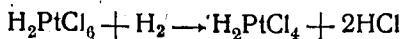
Анализ продуктов после опыта проводился следующим образом: если получалась Pt-чернь, то она отфильтровывалась, промывалась водой и высушивалась или прокаливалась в токе H_2 до постоянного веса и взвешивалась. Фильтрат с промывными водами доводился до определенного объема, и в отдельных пробах определялось, во-первых, количество H_2PtCl_4 потенциометрическим титрованием KMnO_4 по методу Гринберга и Птицына, во-вторых, общее количество Pt в растворе или титрованием KMnO_4 после восстановления H_2PtCl_6 раствором подхлористой меди или осаждением в виде черни формалином, или в виде хлороплатината аммония, с последующим прокаливанием в токе H_2 и взвешиванием Pt.

1. Зависимость скорости реакции от диффузии H_2 и создание условий „гомогенности“

Если опыты восстановления растворов благородных металлов водородом проводятся в бомбе Ипатьева, без размешивания, то оказывается, что как с PdCl_2 , так и с H_2PtCl_6 происходит неравномерное течение реакции по объему жидкости,

благодаря медленной диффузии H_2 в жидкость даже под давлением H_2 . В результате этого при наличии бесцветного раствора в верхних слоях и Pt-черни на дне реакционного сосуда можно наблюдать градиции цветов в промежуточных слоях от красно-бурого до исходного оранжево-желтого. Следовательно, ни о какой гомогенности в опытах без размешивания не может быть речи, а тем самым исключается возможность иметь суждение о последовательности отдельных стадий восстановления, так как в разных слоях жидкости по мере насыщения их водородом могут происходить различные процессы и с разной скоростью в зависимости от наличной концентрации раствора Pt.

В опытах под давлением H_2 в автоклаве с размешиванием получаются гораздо лучшие условия для равномерного течения реакции, хотя и здесь скорость реакции пропорциональна не только давлению H_2 , но и числу оборотов мешалки в минуту. Так например, константа скорости реакции



при 500 об/мин. при 25° и атмосферном давлении H_2 равна 0,000346, а при 1000 об/мин. и тех же прочих условиях 0,000688. При увеличении давления H_2 до 10 атмосфер при прочих равных условиях и при 500 об. мешалки константа скорости увеличивается примерно в 10 раз (0,00344). На основании этих данных мы не считали возможным говорить о полной равномерности течения реакции между H_2PtCl_6 и H_2 , но вынуждены были ограничиться опытами с определенной скоростью размешивания из-за технических трудностей, связанных с невозможностью значительно увеличить число оборотов мешалки в автоклаве при повышенном давлении H_2 .

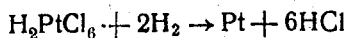
2. Механизм восстановления раствора H_2PtCl_6 водородом

Уже из первых ориентировочных опытов восстановления 0,1 н. растворов H_2PtCl_6 в присутствии 0,01 н. свободной HCl выяснилось, что водород при атмосферном давлении и комнатной температуре очень медленно взаимодействует с H_2PtCl_6 по сравнению с $PdCl_2$. Так, если из 0,01 н. раствора $PdCl_2$ можно полностью вытеснить за 15 мин. Pd-чернь, в условиях хорошего распыления H_2 при 1000 об/мин., то из 0,01 н. раствора H_2PtCl_6 в этих же условиях Pt-чернь не появляется свыше 10 часов, причем происходит лишь постепенное побурение раствора. Полное же вытеснение Pt-черни было достигнуто только за 19 часов. Этими же предварительными опытами было установлено, что добавленная в начале опыта к раствору H_2PtCl_6 Pt-чернь значительно ускоряет реакцию, в результате чего полное осаждение Pt из 0,01 н. раствора H_2PtCl_6 достигается в течение 2—3 часов в зависимости от количества добавленного катализатора. В виду очень малой скорости реакции при атмосферном давлении дальнейшие опыты проводились при повышенном давлении H_2 (от 10 атм.). В табл. 1 даны результаты этих опытов, проведенных при температуре 25° , с 50 см³ 0,1 н. раствора H_2PtCl_6 в присутствии 0,1 н. свободный HCl, при скорости размешивания от 500 до 600 об/мин.

ТАБЛИЦА 1

№ оп.	Давлен. H_2 в атм.	Продолж. оп. в час.	Результаты
1	10	1	Черни нет. Восстановилось 19,3% Pt ^{IV} в Pt ^{II}
2	10	2	" " " 34,4% Pt ^{IV} в Pt ^{II}
3	10	4	" " " 56,6% Pt ^{IV} в Pt ^{II}
4	10	5	Следы черни. 62% Pt ^{IV} в Pt ^{II}
5	10	6	Выпало 35% Pt-черни. В растворе только Pt ^{IV}
6	10	6,10	Выпало 81% Pt-черни. В растворе только Pt ^{IV}
7	10	10	Выпало 100% Pt-черни. В растворе следы Pt ^{IV}
8	10	20	Выпало 100% Pt-черни.
9	100	2	Выпало 100% Pt-черни.

Из табл. 1 видно, что в первую очередь происходит восстановление H_2PtCl_6 до H_2PtCl_4 без образования черни. Как видно из наших данных, Pt-чернь не образуется даже при наличии в смеси 56% H_2PtCl_4 . По достижении 60—62% H_2PtCl_4 в смеси появляется Pt-чернь на 5-м часу реакции и быстро при автокаталитическом действии выделившейся Pt проходит до конца как восстановление до двухвалентной платины, так и одновременно до металлической. Происходит ли при восстановлении H_2PtCl_6 водородом процесс



Если он и протекает, то во всяком случае после того, как предварительно большая часть H_2PtCl_6 превратится в H_2PtCl_4 , после чего не исключена возможность уравнивания всех трех потенциалов в ходе реакции:

$$\frac{\text{PtCl}_6''}{\text{PtCl}_4''} = \frac{\text{Pt}'''}{\text{Pt}} = \frac{\text{Pt}''}{\text{Pt}}$$

и возможность определенного равновесия между всеми компонентами раствора с передвижением этого равновесия в сторону образования Pt-черни по мере пропускания H_2 *.

3. Влияние добавок кислот и солей на восстановление H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 водородом

Интересно было проверить влияние добавок кислот HCl , HNO_3 , а также FeCl_3 на ход восстановления H_2PtCl_6 и H_2PtCl_4 и сравнить данные с результатами, имеющимися в 1 нашей статье по восстановлению PdCl_2 .

Раствор H_2PtCl_4 был приготовлен восстановлением 1 н. раствора H_2PtCl_6 при 60 атм. давления и 25° в автоклаве с мешалкой. При этом оказалось, что в течение 1 часа этот раствор восстанавливается полностью до H_2PtCl_4 и образуется уже некоторое количество (10—15%) Pt-черни и затем уже идет восстановление H_2PtCl_4 , за 2 часа выпадает 32% Pt, за 4 часа — 66% и т. д. Если остановить процесс через 1 час, отфильтровать Pt-чернь, то в красно-буром фильтрате будет содержаться только H_2PtCl_4 . Эти свежес приготовленные растворы H_2PtCl_4 были использованы для изучения влияния добавок.

Результаты даны в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

№ оп.	Концентр. раств. Pt	Концентр. добавки	Давлен. H_2	Т-ра	Скорость разм. об/мин.	Продолж. опыта час	Результаты	
							% Pt в осадке	% Pt ^{..}
1	0,1 н. H_2PtCl_6	0,1 н. HCl	10	25°	500	2	0	31
2	То же	1 н. HCl	10	25°	500	2	0	20,7
3	" "	6 н. HCl	10	25°	500	2	0	9,6
4	" "	Без доб.	30	25°	500	2	31	69
5	" "	1 н. HCl	30	25°	500	2	0	62
6	0,1 н. H_2PtCl_4	0,1 н. HCl	30	25°	500	2	12,4	87,6
7	То же	1 н. HCl	30	25°	500	2	6,7	93,3
8	" "	1 н. HNO_3	30	25°	500	2	70	30
9	0,1 н. H_2PtCl_6	1 н. HNO_3	30	25°	500	2	100	
10	0,1 н. PdCl_2	1 н. HNO_3	30	25°	500	10 мин.	100	

Как видно из первых 7 опытов, при увеличении концентрации HCl процесс восстановления водородом как H_2PtCl_6 до H_2PtCl_4 , так и H_2PtCl_4 до Pt-черни замедляется. Это замедление, по аналогии с таким же явлением при восстановлении

* Вопрос о связи между последовательностью реакций и потенциалами четырех- и двухвалентной платины будет освещен в следующей статье по разделению благородных металлов друг от друга в смеси.

PtCl_2 водородом, мы объясняем смещением равновесий: $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{PtCl}_6''$, $\text{PtCl}_6'' \rightleftharpoons \text{Pt}^{\cdots\cdots} + 6\text{Cl}'$ и $\text{H}_2\text{PtCl}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{PtCl}_4''$, $\text{PtCl}_4'' \rightleftharpoons \text{Pt}^{\cdots\cdots} + 4\text{Cl}'$ справа влево, в сторону уменьшения концентраций $\text{Pt}^{\cdots\cdots}$ и $\text{Pt}^{\cdots}$ при добавке HCl .

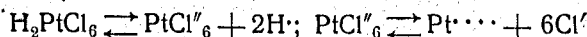
Иное ускоряющее действие, гораздо труднее объяснимое, оказывает HNO_3 на процесс восстановления растворов Pt. Как видно из опытов 8 и 9, повидимому, ускоряющее действие HNO_3 на процесс восстановления сводится к образованию HNO_2 или NH_2OH , которые и ускоряют восстановление Pt. Как показали Manchot и Gall⁶, восстановление HNO_3 водородом идет даже при атмосферном давлении в присутствии Pt-катализатора. Поэтому мы допускаем, что в наших опытах в первую очередь образуется Pt, ускоряющая затем процесс $\text{HNO}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, а затем HNO_2 в свою очередь способствует восстановлению Pt. Если допустить, что возможно образование нитросоединений Pt, легче восстанавливающихся водородом, тогда трудно объяснить тот факт, что при добавке к H_2PtCl_6 более конц. HNO_3 (3 н.) происходит сильное замедление процесса восстановления Pt. При нашем предположении этот факт объясняется тем, что при более высоких концентрациях HNO_3 в первую очередь H_2 взаимодействует с нею, поэтому Pt не образуется и нет взаимного каталитического действия. Такая же картина наблюдается при добавке к раствору H_2PtCl_6 другого окислителя FeCl_3 . При низких концентрациях FeCl_3 (0,05 н.) FeCl_3 не задерживает осаждения Pt водородом (за 2 часа выпадает 100% Pt-черни), но при более высоких концентрациях FeCl_3 сперва не получается ни черни ни H_2PtCl_4 , а идет восстановление FeCl_3 до FeCl_2 , через 10—15 час, при 100 атм. давления можно добиться полного осаждения Pt-черни.

Выводы

1. Скорость восстановления растворов H_2PtCl_6 водородом как при атмосферном, так и повышенном давлении (10—60 атм.) зависит от скорости размешивания, т. е. от диффузии H_2 в жидкость.

2. Восстановление H_2PtCl_6 водородом в солянокислой среде идет в первую очередь до H_2PtCl_4 и затем до Pt-черни, причем последняя действует автокаталитически на дальнейший процесс.

3. При увеличении концентрации свободной HCl происходит обеднение раствора H_2PtCl_6 ионами $\text{Pt}^{\cdots\cdots}$ и $\text{Pt}^{\cdots}$, благодаря смещению равновесия справа налево



и замедление реакции вытеснения Pt-черни.

4. При добавке окислителей HNO_3 и FeCl_3 в значительной концентрации к раствору H_2PtCl_6 происходит в первую очередь взаимодействие H_2 с более сильным окислителем, в результате чего восстановление Pt может сильно задержаться.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunner, Pogg. Ann. 122, 153 (1864).—2. Phillips, Am. Chem. Journ. 16, 255 (1894).—3. В. Н. Ипатьев и Андреевский, С. р. 103, 51 (1926).—4. Just и Kauko, Z. phys. Ch. 76, 615 (1911).—5. Grube и Reinhardt, Z. Elektroch. 37, 307 (1931).—6. Stelling, Z. Elektroch. 37, 321 (1931).—7. Ferrey, J. Chem. Soc. 202 (1928).—8. Manchot и Gall, Ber. 58, 483 (1925).

Поступило в Редакцию
26 июля 1934 г.