

УДК 541.49+543.432+546.97

ХИМИЯ

Ю. М. ДЕДКОВ, А. Н. ЕРМАКОВ, М. Г. СЛОТИНЦЕВА

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ РОДИЯ(I)

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 17 VII 1972)

Родий в его наиболее устойчивой степени окисления III является весьма инертным. Вследствие этого для него предложено сравнительно мало цветных реакций ⁽¹⁾. В то же время известно, что соединения родия (I), особенно карбонилгалогениды, весьма лабильны и принимают участие в реакциях разного типа ⁽²⁾. Поэтому в ⁽³⁾ высказано предположение, что поиски аналитически ценных реакций для родия будут более перспективными среди процессов, протекающих с участием его в состоянии окисления I. Эта гипотеза нашла свое подтверждение в создании новых реагентов

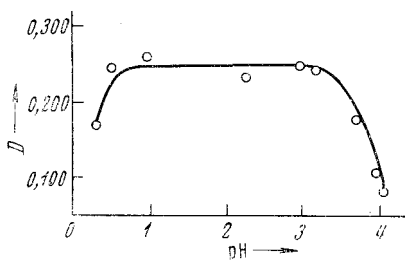


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора комплекса родия (I) с хинолипазо Ф от кислотности среды

для фотометрического определения родия — алттиокса и его 5-сульфопр-изводного ⁽⁴⁾, наиболее избирательных в настоящее время. Однако дальнейший поиск новых органических реагентов на родий в этом направлении в значительной мере затруднен отсутствием информации о характерных для родия (I) функционально-аналитических группировках. В этой связи представляло интерес исследовать взаимодействие родия (I) с лигандами разных типов.

В качестве лабильного соединения родия (I) использовали его карбонилхлорид, который получали обычным способом — нагреванием солянокислых

растворов родия(III) либо с HCOOH, либо с диметилформамидом. Для полного перевода родия в лабильный комплекс было достаточно прогрева при 105–115° в течение 2 час. Полученный таким образом родий (I) сохраняет свою химическую активность неизменной в течение 3 час., после чего наблюдается заметное окисление его до трехвалентного. Аликвотную часть полученного раствора, содержащую 25 мкг родия, переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, приливали необходимое количество 10 N H₂SO₄ или универсальной буферной смеси с требуемым pH, разбавляли до ~20 мл и приливали раствор реагента. Содержимое колбы доливали водой до метки, перемешивали, проверяли pH среды (если работа велась в области pH > 2) и, если было необходимо для полного развития окраски, нагревали на водяной бане. После охлаждения измеряли оптическую плотность раствора относительно раствора одного реагента при той же кислотности. Таким образом определяли наличие цветной реакции и оптимальные условия ее выполнения, а также оценивали чувствительность. Было обнаружено, что переведенный в карбонилхлорид родий (I) дает цветные реакции с органическими реагентами любого типа. Для более подробного изучения были выбраны реакции, дававшие в описанном выше опыте оптическую плотность не ниже 0,1 (в пересчете на кювету 10 мм).

В найденных оптимальных условиях (кислотность среды и режим прогрева) методом изомолярных серий определяли соотношение компо-

нентов в комплексе и затем снимали электронные спектры растворов реагента и комплекса. По полученным данным (типичные зависимости показаны на рис. 1—3) рассчитывали спектрофотометрические характеристики реакций. Результаты приведены в табл. 1, из данных которой следует, что цветные реакции родия с рассматриваемыми реагентами далеко не равноценны. Все изученные соединения, кроме азопроизводных роданина, образуют с родием комплексы с отношением металл:реагент = 1:2. Контрастность реакций хорошая, но молярные коэффициенты погашения, как правило, невысоки. В результате чувствительность реакций

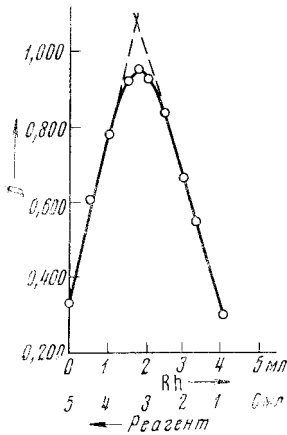


Рис. 2

Рис. 2. Определение соотношения компонентов в комплексе родия (I) с хинолиназо Ф

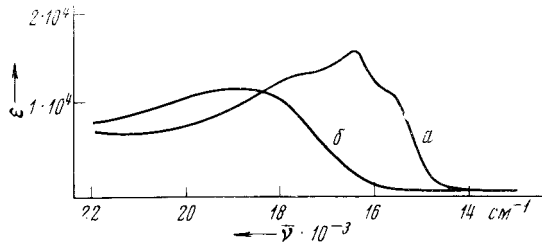


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения растворов хинолиназо Ф (б) и его комплексов с родием (I) (а)

невелика. Для большинства реагентов гаммовый показатель чувствительности (г.п.ч.) лежит в пределах 0,1—0,2. Значительно выделяется только реакция родия (I) с пиридилазорезорцином, являющаяся по классификации (5) высокочувствительной.

В сильноокислых средах с родием (I) взаимодействуют преимущественно реагенты, содержащие в функциональной группе атом серы: тиольный

Таблица 1

Условия выполнения и спектрофотометрические характеристики цветных реакций родия (I)

№№ п.	Реагент	Условия реакции	Состав комплекса	λ _{max} , мμ		ε · 10³		Гаммовый показат. чувствит.
				комп-лекс	реа-гент	комп-лекс	реа-гент	
1	Пиридил-азо-резорцин	pH 8,3±0,2	1:2	515	425	41,4	30,0	0,60
2	Хинолиназо Ф	pH 3; 0,4 N H ₂ SO ₄	1:2	610 630	520 —	16,2 11,0	14,5 —	0,20
3	Сульфаниловый ТБ	0,1; 0,3 N H ₂ SO ₄	1:2	Спектры размыты				0,15
4	5-Сульфо-8-меркаптохинолин	0,1; 5,0 N H ₂ SO ₄	1:2	430	335	10,0	4,0	0,13
5	Арсеназо III	pH 4,0±0,5	1:2	640	540	18,0	34,0	0,13
6	Сульфониловый РД	0,1; 5,0 N H ₂ SO ₄	1:1	Спектры размыты				0,12
7	Сульфохлорфенол-азороданин	0,1; 5,0 N H ₂ SO ₄	1:1	То же				0,10
8	5-Сульфоаллтиокс	0,1; 1,5 N H ₂ SO ₄	1:2	430	315	7,0	7,4	0,10

Примечания. № 2—8-хинолиназо-2-нафтил-1-амин-3,8-дисульфокислота; № 3—4-сульфобензолазтиобарбитуровая кислота; № 6—4-сульфобензолазороданин. Остальные реагенты описаны в литературе. Кроме приведенных родий (I) дает цветные реакции с реагентами нитроксминазо, пикамин-эпсилон, сульфохлорфенол С, антралиловый С, ксиленоловый оранжевый, 2,2-дипиридил. Величины λ и ε приведены для наиболее длинноволновой полосы поглощения.

(5-сульфо-8-меркаптохинолин), тиоамидный (азопроизводные роданина и тиобарбитуровой кислоты, в которых азогруппа, видимо, непосредственного участия в комплексообразовании не принимает) или тиоэфирной (5-сульфоаллтиокс). Азосоединения, в которых азогруппа, по-видимому, координируется с центральным ионом (за исключением хинолиназо Ф), взаимодействуют с родием (I) лишь в слабокислых или нейтральных средах (цветные реакции нитроксаминазо, никрамина-эпсилон, сульфохлорофенола С, антрапилового С и других аналогичных реагентов также развиваются при pH 4–6).

С целью более полного сравнения изучаемых реакций были оценены допустимые (вызывающие ошибку $\leq 10\%$) количества маскирующих агентов и затем в терминах факторов селективности (максимально допустимое количество вещества, в присутствии которого ошибка определения родия не превышает 10%) — избирательность определения родия по отношению к наиболее часто сопутствующим ему элементам. При оценке избирательности реакций все испытываемые металлы проводили через соответствующую схему карбонилирования. Определение факторов селективности вели в присутствии маскирующих агентов. Найденные характеристики цветных реакций показаны в табл. 2.

Таблица 2

Избирательность цветных реакций родия (I)

Реагент	Условия реакции	Факторы селективности *							
		Pt	Au	Ir	Ni	Co	Fe	Cu	Zn
1	pH 8,3; 2% цитрат Na; 2% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	2	3	2	0,05	0,01	0,2	0,1	3
2	0,4 N H_2SO_4 ; 0,01% комплексон III, 0,2% цитрат NH_4 ; 2% NaH_2PO_4	0,5	2	0,5	150	50	10	2	1
3	3 N H_2SO_4 ; 20% H_3PO_4 ; 1% комплексон III	0,25	1	2	75	300	10	0,5	5
4	5 N H_2SO_4 ; 20% H_3PO_4 ; 2% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0,4	0,7	20	400	160	10	0,05	5
5	pH 4; 0,01% комплексон III; 0,2% тартрат Na; 2% NaH_2PO_4	0,5	0,1	5	50	20	1	5	100
6	5,0 N H_2SO_4 ; 20% H_3PO_4	0,05	1	0,5	40	200	10	0,2	40
7	То же	0,05	1	1	40	250	2	0,1	3
8	1,0 N H_2SO_4 ; 0,4% комплексон III	1	30	30	1500	800	10	15	$3 \cdot 10^3$

* Факторы селективности по палладию для всех реагентов $\leq 0,01$.

Данные табл. 2 показывают, что факторы селективности большинства изученных цветных реакций по отношению ко многим металлам < 10 , что указывает на сравнительно невысокую избирательность соответствующих реакций. Наиболее удачны в этом смысле реакции родия (I) с 5-сульфо-8-меркаптохинолином и особенно с 5-сульфоаллтиоксом. Последняя реакция вообще является вполне избирательной. При этом наиболее ценной представляется возможность определения родия в присутствии иридия, обычно сопутствующего ему в схемах выделения и разделения благородных металлов.

Таким образом, родий, будучи переведенным в карбонилхлорид, дает цветные реакции с реагентами разных типов. При этом наиболее чувствительные реакции развиваются с реагентами, содержащими 2-пиридилазо-

группу, а наиболее избирательные — с реагентами, содержащими тиоолефиновую группировку.

По сумме аналитических характеристик наиболее удачным реагентом для родия является 5-сульфоаллтиокс. В пользу этого мнения говорят не только удобные оптимальные условия выполнения реакции и ее избирательность (практически определению родия мешают только палладий и платина), но и то обстоятельство, что получение реакционноспособного карбонила родия в случае этого реагента достигается наиболее простым и надежным способом — прогреванием системы родий(III) — 5-сульфоаллтиокс — аскорбиновая кислота (⁴). Однако в некоторых случаях, например после отделения родия от других элементов, оправданным может оказаться применение существенно более чувствительного реагента пиридилазорезорцина.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР
Москва

Поступило
7 VII 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Ф. Бимиш, Аналитическая химия благородных металлов, М., 1969. ² И. А. Федоров, Родий, «Наука», 1966. ³ Ю. М. Дедков, А. Н. Ермаков и др., ЖАХ, 27, 1312 (1972). ⁴ Ю. М. Дедков, Л. В. Лозовская, М. Г. Слотинцева, ЖАХ, 27, 512 (1969). ⁵ В. И. Кузнецов, Л. М. Буданова, Л. А. Ненашева, Сборн. тр. Всесоюз. заочн. политехнич. инст., 39, 650 (1967).