

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

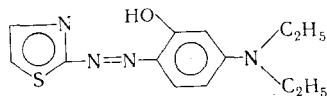
НОВЫЕ ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ ИРИДИЯ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 20 XI 1974)

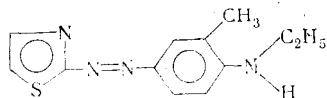
Для иридия известно мало цветных реакций, ценных в аналитическом аспекте (¹, ²). С целью отыскания таких реагентов мы изучили его взаимодействие с хелатообразующими соединениями практически всех известных типов. Поскольку для основных состояний окисления иридия III и IV характерна крайняя инертность (³), работу помимо с K_2IrCl_6 вели также и с карбонилхлоридом иридия. Последний получали нагреванием раствора хлорида иридия (III, IV) с муравьиной кислотой при 105–115° С в течение 3 час. Аликвотную часть раствора, содержащую 25 мкг иридия, переносили в мерную колбу емкостью 25 мл, приливали 5 мл пропилового спирта и для создания среды с определенной кислотностью вносили необходимое количество концентрированной HCl или универсальную буферную смесь с заданным значением pH (⁴). Раствор перемешивали, приливали 0,2–0,5 мл 0,1% раствора реагента, доводили до метки и нагревали в течение 3 час. на водяной бане при 90–100° С. После охлаждения измеряли оптическую плотность относительно раствора реагента. Таким образом фиксировали наличие цветной реакции, оценивали ее возможную чувствительность и находили оптимальные условия выполнения реакции. Типичная зависимость показана на рис. 1.

Было найдено, что, как и в случае родия (⁵), иридий, переведенный в карбонилхлорид, взаимодействует с лигандами многих типов. Однако в отличие от родия, цветные реакции иридия с большинством реагентов мало чувствительны и не могут иметь практической ценности. Лучшими для иридия оказались реагенты группы пиридилазоафта (ПАН) — пиридилазорезорцина (ПАР), реакции которых были изучены более подробно.

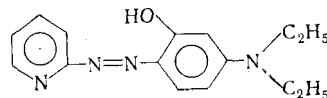
Цветные реакции иридия с пиридил- и тиазолилазосоединениями развиваются и без предварительного карбонилирования иридия. Видимо, уже в присутствии пропанола образуются достаточно лабильные соединения иридия для взаимодействия с этими реагентами. Наиболее интересные реакции наблюдались в случае следующих реагентов:



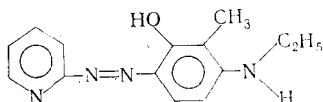
6-(2-Тиазолилазо)-3-диэтилметааминофенол (ТААФ),



5-(2-Тиазолилазо)-2-моноэтиламинопаракрезол (ТААК),



2-(2-Пиридилазо)-5-диэтилметааминофенол (ПААФ),



5-(2-Пиридилазо)-2-моноэтиламинопаракрезол (ПААК);

они были предоставлены в наше распоряжение проф. С. И. Гусевым. Для сравнения изучалась реакция иридия с ПАР.

Таблица 1

Аналитические характеристики реакций иридия с изучаемыми реагентами

Реагент	рН оптим.	Отношение Ir : HR	$\epsilon \cdot 10^4$ комплекса	λ_{max} , нм *		Г.п.ч. ** реакции
				реагент	комплекс	
ПАР	5,8	1 : 2	2,4	410	520	0,18
ПААК	4,4	1 : 2	3,8	430	530	0,23
ПААФ	5,6	1 : 2	4,3	450	560	0,18
ТААФ	5,0	1 : 2	4,8	520	570	0,25
ТААК	5,4	1 : 2	4,0	490	510	0,10

* Для наиболее длинноволновой полосы, имеющей аналитическое значение (%).

** Гаммовый показатель чувствительности.

При оптимальном значении рН уточняли режим нагревания, количество пропанола, концентрации металла и реагента, необходимые для полного развития окраски комплекса. В найденных условиях методом изомолярной серии определяли отношение компонентов в комплексе, снимали электронные спектры поглощения растворов реагента и комплекса (рис. 2, 3). По полученным данным рассчитывали спектрофотометрические характеристики реакций.

Результаты приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 следует, что реагенты изучаемого типа взаимодействуют с иридием в слабокислых средах, образуя комплексные соединения с отношением Ir : лиганд = 1 : 2. Контрастность реакции выше в случае пиридилазосоединений. Однако наиболее чувствительную реакцию с иридием дает ТААФ, который наряду с ПААК был выбран для более подробного изучения.

Исследование селективности реакций с ПААК и ТААФ показало, что даже в присутствии маскирующих агентов (щавелевая, аскорбиновая, лимонная, фосфорная и винная кислоты, КВг, ЭДТА, натрий фтористый) практически все цветные и платиновые металлы дают с этими реагентами интенсивно окрашенные соединения, поглощающие в области поглощения комплекса иридия, и, таким образом, мешающие его определению. Следовательно, определение иридия с помощью пиридил- и тиазолилазосоединений возможно только после его отделения от всех металлов. После предварительного отделения аликвотную часть полученного раствора, содержащую 1–30 мкг иридия, помещают в мерную колбу емкостью 25 мл, приливают 20 мл смеси, которую получают нагреванием ацетатного буфера раствора с рН 5,0 и пропилового спирта в отношении 4 : 1 на водяной бане при 90–100° С в течение 2 час. Затем приливают 0,3 мл 0,1% раствора реагента в пропиловом спирте, доводят до метки той же смесью, нагревают на водяной бане при 90–95° С в течение 2 час., охлаждают и фотометрируют при 570 нм. Содержание иридия находят по калибровочному графику.

Интересной особенностью комплексных соединений иридия с пиридил- и тиазолилазосоединений является их инертность. Поскольку в случае переходных металлов инертность комплексов характерна, в частности, для систем d^6 , в данном примере она свидетельствует о том, что в комплексах с изучаемыми лигандами иридий скорее всего находится в состоянии окисления III. С другой стороны, инертность комплексов иридия с ТААФ и ПААК приводит к тому, что, будучи образованными в слабокислых средах, эти комплексы не разрушаются при значительном под-

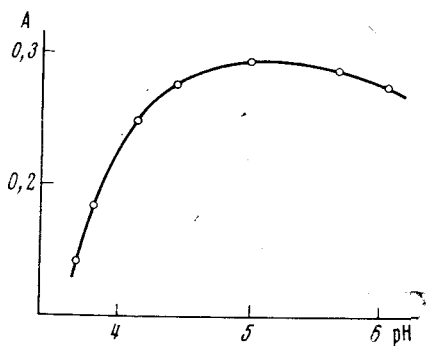


Рис. 1. Зависимость оптической плотности (A) раствора комплекса иридия с ТААФ от кислотности среды

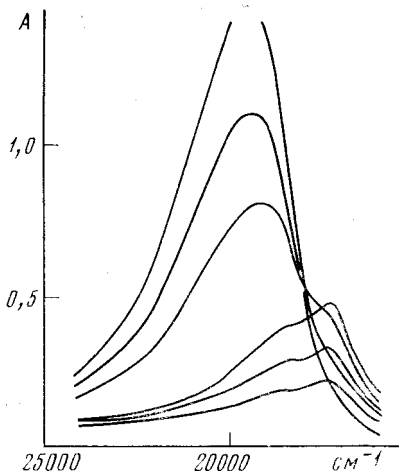


Рис. 2. Определение состава комплекса Ir с ТААФ методом изомольной серии

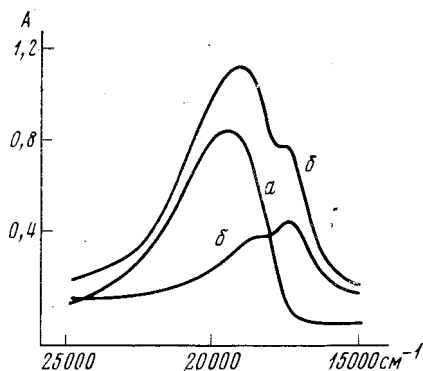


Рис. 3. Спектры поглощения растворов ТААФ (a) и его комплексов с иридием в соотношении 1:1 (b) и 1:2 (c)

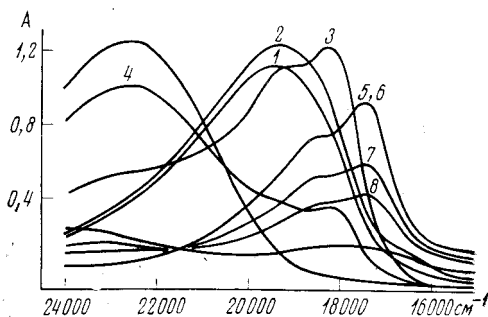


Рис. 4. Спектры поглощения растворов ТААФ (1-4) и его комплексов с иридием (5-8) в зависимости от кислотности среды. 1, 5 - pH 5,2; 2, 6 - pH 2,3; 3, 7 - 1,0 N HCl; 4, 8 - 2,5 N HCl

кислению раствора (рис. 4). Некоторые изменения в спектрах, наблюдающиеся в сильнокислых средах, объясняются протонизацией органической части комплекса, но не его распадом. Об этом свидетельствует независимость светопоглощения подкисленного раствора от времени. Инертность комплексов иридия обнаруживает определенные перспективы в плане повышения избирательности реакции, поскольку комплексы большинства цветных металлов лабильны. Аналогичные свойства комплексов $Co(III)$ с нитрозонафталами позволили разработать наиболее избирательные методы его определения (⁷). Перспективной и до сих пор

неизученной возможностью использования инертности комплексных соединений для повышения избирательности соответствующих реакций является введение в систему после образования комплекса активных маскирующих агентов (вместо или наряду с подкислением). Можно ожидать, что лабильные комплексы при этом разрушатся. Эта гипотеза была нами проверена на примере изучаемых реакций. Оказалось, что комплексные соединения иридия с ТААФ не разрушаются при насыщении раствором комплексона III или при введении примерно 0,5–1,0 г тиомочевины или щавелевой кислоты. В этих условиях комплексные соединения ТААФ с медью, цинком, никелем, железом (соотношение иридия и металлов 1:1) полностью разрушаются и становится возможным определение иридия в присутствии этих металлов.

Другой важной особенностью комплексов иридия с изучаемыми реагентами является их экстрагируемость полярными и малополярными растворителями. Это также является существенным резервом повышения избирательности, особенно, совместно с инертностью комплекса. Возможная при этом схема анализа: образование комплекса, введение маскирующих агентов или подкисление раствора, экстракция комплекса и фотометрирование экстракта.

Таким образом, систематическое изучение реакций иридия с органическими лигандами разных типов позволило выявить перспективную группу реагентов — пиридил- и тиазолилазосоединения алкиламинофенолов. Лучшим по чувствительности реагентом является ТААФ. Обнаружена инертность комплексов иридия с пиридил- и тиазолилазосоединениями. Показана экстрагируемость комплексов полярными и малополярными растворителями. Разработан фотометрический метод определения иридия.

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

Поступило
4 XI 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Бимиш, Аналитическая химия благородных металлов, М., 1969. ² С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская и др., Аналитическая химия благородных металлов, «Наука», 1972. ³ Дж. Кендлин, К. Тейлор, Д. Томсон, Реакции координационных соединений переходных металлов, М., 1970. ⁴ Ю. Ю. Лурье, Справочник по аналитической химии, М., 1971. ⁵ Ю. М. Дедков, А. Н. Ермаков, М. Г. Слотинцева, ДАН, т. 209, 858 (1973). ⁶ Ю. М. Дедков, А. В. Котов, ЖАХ, т. 25, 650 (1970). ⁷ Е. Сендел, Определение следов металлов, М., 1964.