

ТОРОПЧЕНОВА ЕЛЕНА СТАНИСЛАВОВНА

**РАЗРАБОТКА КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МИКРОВОЛНОВОЙ ПРОБОПОДГОТОВКИ**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2005

Работа выполнена в лаборатории проблем аналитической химии
Института общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук

Научный руководитель: кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
Езерская Наталья Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Кузнецов Владимир Витальевич
(Российский химико-технологический
университет им. Д.И. Менделеева)
кандидат химических наук, доцент
Прохорова Галина Васильевна
(Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова, химический факультет)

Ведущая организация: Санкт-Петербургский государственный
технологический институт (технический
университет)

Защита состоится « 07 » декабря 2005 г. в 15 час. 00 мин. на засе-
дании диссертационного Совета Д 002.021.01 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН по адресу: 119991, Мо-
сква, ГСП-1, Ленинский просп., 31

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова, РАН.

Автореферат разослан « 07 » ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного Совета
Кандидат химических наук



Н.Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. По запасам и производству металлов платиновой группы (МПП) Россия (наряду с ЮАР) занимает лидирующее положение в мире. Уникальные свойства МПП делают их незаменимыми в самых разных областях современной техники, в медицине и ювелирной промышленности. Спрос на них и увеличение объемов их производства в мире неизменно растет, и для постоянного аналитического контроля необходимо совершенствовать методики подготовки проб к анализу и количественного определения МПП.

Одна из основных задач аналитической химии МПП – определение с высокой точностью относительно больших количеств платиновых металлов, например, в концентратах, технологических растворах, во вторичном сырье, реактивах и других “богатых продуктах”, материалах и изделиях, а также в соединениях, синтезированных впервые.

В этой связи важно изучать электрохимические свойства ацидокомплексов платиновых металлов для установления влияния на них лигандного окружения, природы центрирующего атома и фонового электролита. Удобным методом исследования является циклическая вольтамперометрия (ЦВА).

Выбор кулонометрии с контролируемым потенциалом (ККП) для определения макроколичеств МПП обусловлен его метрологическими характеристиками (метод позволяет достигнуть точности измерений с относительным стандартным отклонением на уровне 0,001-0,005 с погрешностью < 0,5 %). Кроме того, не нужны стандартные образцы и построение градуировочных графиков, а также возможно проводить многократные измерения из одной аликвоты раствора.

Аналитическая химия располагает большими инструментальными возможностями, обеспечивающими экспрессность, воспроизводимость, чувствительность, правильность, автоматизацию собственно определения. Однако не меньшее значение имеет использование современных подходов и на стадии пробоподготовки. Традиционные способы подготовки пробы к анализу часто длительны и многооперационны, особенно при получении аналитических форм из кинетически инертных комплексов платиновых металлов. Использование акустических, электрических и магнитных полей, а также повышенных температур при проведении процессов в закрытых системах, стало в последние десятилетия основными путями воздействия на физико-химические процессы. Появление в конце 1980-х гг. коммерческих микроволновых (МВ) систем позволило сочетать преимущества быстрого нагрева (увеличение скорости реакции) с достоинствами закрытых систем (отсутствие потерь летучих компонентов и минимизация возможных загрязнений). По литературным данным, в настоящее время МВ излучение активно используют для органического и неорганического синтеза, разложения объектов, перевода твердых проб в раствор. Для дальнейшего расширения аналитического применения МВ излучения, важно изучение особенностей физико-химических процессов, таких как растворение, гидролиз, комплексобразование, поли- и деполимеризация, окислительно-восстановительные процессы.

БИБЛИОТЕКА

С.Петербург

09 100 экз.

В большинстве аналитических методик используют водные растворы соединений МПГ. Определение МПГ в таких растворах в значительной степени зависит от форм существования этих элементов. Платиновые металлы могут присутствовать в растворах в различных степенях окисления, иметь разное лигандное окружение, их соединения могут быть моно- и/или полиядерными. МВ системы с датчиками контроля температуры и давления, позволяющие изменять время и мощность облучения, дают возможность строго фиксировать и контролировать параметры пробоподготовки. Это позволяет обеспечить воспроизводимость и предсказуемость состава получаемых растворов и использовать МВ поле для получения индивидуальных комплексных форм МПГ, а также проводить пробоподготовку на высоком уровне технического оформления этой стадии.

Настоящая работа выполнялась с 1997 по 2004 гг. в соответствии с координационным планом научно-исследовательских работ ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова РАН (тема 316: "Создание методов анализа веществ и материалов, содержащих платиновые металлы, золото, другие редкие и сопутствующие элементы", № гос. регистрации 01.2000.1.13648), а также в рамках проекта ИНТАС 94-2496 "Перенос электронов в смешанновалентных материалах", проекта РФФИ № 00-03-32572а "Полиядерные комплексы платиновых металлов в электроаналитической химии: кулонометрическое определение родия" и программы ОХНМ РАН "Создание эффективных методов химического анализа и исследование структуры веществ".

Цель работы. Разработка кулонометрических методов определения платиновых металлов с использованием МВ пробоподготовки. Для решения этой задачи необходимо:

- ✓ изучение электрохимических свойств соединений МПГ, образующихся при переработке Pt-содержащих соединений, для поиска электроактивных комплексов,
- ✓ превращение инертных и неэлектроактивных комплексов МПГ в электроактивные с помощью МВ излучения,
- ✓ выбор оптимальных условий определения иридия, родия и рутения методом потенциостатической кулонометрии в полученных комплексах.

Научная новизна. Методами вольтамперометрии, полярографии, потенциостатической кулонометрии изучены процессы окисления-восстановления трехъядерных оксо- и нитридоцентрированных мостиковых гексасульфатов иридия, нитридоцентрированных гексаацетатов иридия и биядерного диоксосульфата осмия (IV). Найдено, что осмий в сульфатном комплексе $Os_2(IV, IV)$ значительно труднее восстанавливается до состояния окисления (III, III), чем аналогичный комплекс $Ru_2(IV, IV)$, что можно использовать для определения этих элементов при совместном присутствии.

Предложен подход, сочетающий синтез в растворе электроактивных комплексных форм МПГ при действии МВ излучения с последующим их ККП определением. Данный подход применен для превращения:

- ✓ устойчивых полиядерных оксоцентрированных сульфатных комплексов иридия и гексанитроиридата (III) в хлоридные комплексы иридия (IV),
- ✓ промышленного препарата Ru(OH)Cl_3 , представляющего собой гетерогенную смесь оксо- и гидроксополимеров и мономеров Ru(III), Ru(IV) и Ru(VI), в пентахлорокарбонилорутенат (III),
- ✓ трихлорида родия $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в биядерный тетраацетат родия (III).

Практическая значимость. Результаты исследования электропревращений в растворах трехядерных оксо- и нитридоцентрированных мостиковых гексасульфатов иридия, нитридоцентрированных гексаацетатов иридия и биядерного диоксосульфата осмия (IV) имеют значение для промышленной переработки платиносодержащих объектов.

Сочетание синтеза в растворе электроактивных комплексных форм МПГ под действием МВ излучения и последующее их ККП определение использовано в анализе платиносодержащих объектов и промышленных препаратов. Практическим выходом является разработка методик электрохимического определения иридия и рутения в объектах, содержащих металл в электрохимически неактивной форме, и резкое сокращение времени, требуемого для превращения таких комплексов в электроактивные формы. В дальнейшем полученные соединения могут быть использованы для количественного определения любым инструментальным методом. Так, в ЦЗА горнометаллургической компании "Норильский никель" титриметрическим потенциометрическим методом определяют иридий в форме гексахлороиридата (IV), получаемого при МВ излучении из концентратов МПГ.

На защиту выносятся:

1. результаты изучения методами циклической вольтамперометрии, полярографии и кулонометрии с контролируемым потенциалом электрохимические свойства:
 - ✓ трехядерных оксо- и нитридоцентрированных мостиковых гексаацетидокомплексов иридия;
 - ✓ биядерного мостикового диоксосульфата осмия (IV) с двойной связью $\text{Os}=\text{Os}$.
2. результаты применения МВ излучения для превращения в растворе:
 - ✓ устойчивых полиядерных оксоцентрированных сульфатных комплексов иридия и гексанитроиридата (III) в хлоридные комплексы иридия (IV),
 - ✓ промышленного препарата Ru(OH)Cl_3 , представляющего собой гетерогенную смесь оксо- и гидроксополимеров и мономеров Ru(III), Ru(IV) и Ru(VI), в пентахлорокарбонилорутенат (III),
 - ✓ трихлорида родия $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в биядерный тетраацетат родия (III).
3. методики ККП определения иридия в нитро- и сульфатоконкомпексах, и рутения в промышленном препарате Ru(OH)Cl_3 .

Апробация работы. Результаты диссертации доложены на 2й Международной конференции "Благородные и редкие металлы (БРМ-97)" (Донецк, Украина, 1997), Питсбургской конференции по аналитической химии и прикладной спектроскопии "Pittcon'98" (Новый Орлеан, США, 1998), IV Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа "ЭМА-99" (Москва, 1999), Московском семинаре по аналитической химии (ГЕОХИ РАН, Москва, 1998, 2004), X Российско-Японском симпозиуме по аналитической химии "RJSAC'2000" (Москва, 2000), XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001), Всероссийской конференции "Актуальные проблемы аналитической химии" (Москва, 2002), V Всероссийской конференции по электрохимическим методам анализа "ЭМА-2004" (Уфа, 2004), Всероссийской конференции "Аналитика России" (Москва, 2004), Тенденции пробоподготовки (Штирия, Австрия, 2004), Европейской конференции по аналитической химии "Euroanalysis XIII" (Саламанка, Испания, 2004), Московском семинаре фирмы SEM Corp. (ГЕОХИ РАН, Москва, 2004).

Публикации. Основное содержание работы изложено в 8 статьях и 11 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы (главы 1 и 2), экспериментальной части (главы 3-9), выводов, библиографического списка (184 литературных источника). Работа изложена на 178 страницах машинописного текста, содержит 6 схем, 10 таблиц и 28 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Обзор литературы состоит из двух глав. В первой главе рассмотрены работы по электрохимии трехъядерных оксо- и нитридосульфатов и оксокарбоксилатов иридия, биядерных карбоксилатных комплексов родия и оксосульфата рутения со связью металл-металл, хлоридных комплексов иридия и рутения и хлорокарбонилорутенатных комплексов рутения. Обобщены электрохимические характеристики трехъядерных оксо- и нитридосульфатов иридия, биядерных карбоксилатных комплексов родия, хлоридных и хлорокарбонилорутенатных комплексов рутения, полученные в различных фоновых электролитах и на различных рабочих электродах. Дано сравнение электрохимического поведения трехъядерных оксо- и нитридосульфатов иридия.

Во второй главе обзора рассмотрены работы по применению микроволнового облучения для синтеза металлоорганических и координационных соединений иридия, родия и рутения и для пробоподготовки к определению металлов платиновой группы. Показано, что возможность контролировать и управлять параметрами излучения, выделять тепловую и нетепловую составляющие излучения позволяет следить за ходом реакций и получать заданные комплексные формы элементов. Высокая

воспроизводимость условий протекания реакций позволяет повысить точность определения. Микроволновая пробоподготовка, согласно литературным данным, предшествует различным инструментальным методам определения МПГ, главным образом, атомно-абсорбционному (ААС) или атомно-эмиссионному с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), спектрофотометрическому, люминесцентному. Методик, сочетающих МВ пробоподготовку с электрохимическими методами определения, в литературе не найдено.

Экспериментальная часть

Исследуемые соединения, реагенты и аппаратура

Исходными соединениями в электрохимических исследованиях служили $K_3[Ir_3(\mu_3-O)(\mu-SO_4)_6(SO_4)_3]$ ("соль Бубодрана"), $(NH_4)_4[Ir_3(\mu_3-N)(\mu-SO_4)_6(H_2O)_3]$ ("соль Делегина"), $[Ir_3(\mu_3-N)(\mu-CH_3COO)_6\mu_3]ClO_4$ и $K_8[Os_2(\mu-O)_2(\mu-SO_4)_2(SO_4)_4]$, синтезированные по известным методикам¹. В качестве фоновых электролитов использовали 0,1 М водные растворы Na_2SO_4 , $NaClO_4$, 0,1-1,0 М H_2SO_4 и 0,1 М растворы Bu_4NPF_6 в ацетонитриле.

Микроволновая пробоподготовка. При определении иридия в качестве объектов исследования использовали: сернокислые растворы трехъядерных оксогексасульфатов типа $[Ir_3(\mu_3-O)(\mu-SO_4)_6L_3]^x$, где L – терминальные лиганды SO_4^{2-} , SO_3H^- , H_2O , растворы сульфатов, полученные при кипячении H_2IrCl_6 с серной кислотой, и растворы, образовавшиеся в условиях, имитирующих используемые на практике при получении иридиевого концентрата, содержащие моноядерный комплекс иридия² $[Ir(SO_4)_2(H_2O)_4]^-$. Исследуемые растворы перед МВ облучением выпаривали до прекращения выделения паров H_2SO_4 . Фоновым раствором служила 6 М HCl . Для осаждения $IrO_2 \cdot xH_2O$ использовали 5% раствор $NaHCO_3$.

Для превращения $Ir(NO_2)_6^3$ в $IrCl_6^{2-}$ использовали препарат³ $K_3Ir(NO_2)_6$, который растворяли в HCl .

При определении рутения в качестве объекта исследования использовали промышленный препарат " $Ru(OH)Cl_3$ "⁴. Для приготовления рабочих растворов использовали KOH , $NaHCO_3$, HCl и $HCOOH$.

Исходным соединением при синтезе биядерного тетраацетата родия (II) служил $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (%Rh=34,0). Для приготовления рабочих растворов использовали ледяную уксусную кислоту и этанол (98 %). В качестве модельных растворов использовали уксуснокислые растворы $[Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]^3$ (%C=20,69, %H=3,29).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) растворов регистрировали на спектрофотометре SPECORD UV-VIS (Германия) в диапазоне длин волн 200–800 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 и 5 см.

¹ Соединения синтезированы Т.А. Фоминой и А.Н. Жиляевым (ИОНХ РАН)

² Растворы предоставлены Н.М. Боднарь (МГАТХТ им. М.В. Ломоносова)

³ Соединение синтезировано Т.А. Фоминой (ИОНХ РАН)

⁴ Препарат предоставлен ОАО «Аурат»

Полярограммы регистрировали в диапазоне потенциалов от 0,00 до -2,0 В (отн. нас. к. э.) на полярографе LP-7 (Чехия).

Регистрацию **циклических вольтамперограмм** проводили на полярографе РА-4 (Чехия) со скоростью развертки потенциалов от 2 до 200 мВ/с на платиновых проволочном и дисковом ($d=0,2$ мм) электродах при потенциалах от -0,20 до 1,20 В (нас. к. э.) и стеклоуглеродном (СУ) дисковом ($d=2$ мм) электроде при потенциалах от -0,40 до 1,00 В (нас. к. э.). Вспомогательный электрод – спираль из Pt фольги (5 см^2).

Кулонометрические измерения проводили на потенциостатах ПИ-50-1 (СССР) с интегратором тока ИП-12 класса точности 0,1 (СССР, ГЕОХИ РАН) и ПИК-200 (Россия, ПО «Маяк»). Использовали трехкамерный электролизер, две боковые камеры которого сообщаются с центральной рабочей камерой через пористые перегородки, залитые агаровыми пробками для уменьшения диффузного взаимопроникновения растворов. Объем рабочей камеры – 10 мл. В рабочую камеру помещали исследуемый раствор; в камеру вспомогательного электрода – фоновый электролит; в камеру электрода сравнения – насыщенный раствор KCl. В ячейке предусмотрен патрубок для подвода инертного газа.

Использовали электроды: рабочий – платиновая сетка (100 см^2), стеклоуглеродная пластина (20 см^2) или донная ртуть (1250 см^2), электрод сравнения – нас. к. э., вспомогательный – спираль из Pt фольги (5 см^2).

Для вытеснения растворенного кислорода и для перемешивания растворов в ходе электролиза использовали аргон.

Микроволновое облучение проводили в лабораторных микроволновых системах MDS-2000 и MARS5 (CEM Corp., USA).

В системе MDS-2000 использовали закрытые сосуды типа ACV (Advanced Composite Vessel) емкостью 100 мл, рассчитанные на максимальные температуру $200\text{ }^\circ\text{C}$ и давление 13,6 атм. Температуру растворов контролировали оптоволоконным зондом.

Система MARS5 оборудована оптоволоконным датчиком контроля температуры EST-300 Plus и датчиком контроля давления ESP-1500 Plus. Пробы облучали в закрытых фторопластовых сосудах HP-500 Plus, емкостью 100 мл, рассчитанных на максимальные температуру $260\text{ }^\circ\text{C}$ и давление 33 атм.

Сравнительное изучение электрохимического поведения трехъядерных оксо- и нитридогексасульфатов иридия

Методами полярографии и ККП изучено электровосстановление растворов трехъядерных мостиковых оксо- и нитридоцентрированных гексасульфатов иридия типа $[\text{Ir}_3^{3+}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-SO}_4)_6\text{L}_3]^{m-}$ и $[\text{Ir}_3^{3+}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-SO}_4)_6\text{L}_3]^{m-}$ ($n=10-12$, $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$, SO_4^{2-}) в диапазоне потенциалов от 0,00 до -1,50 В на р.к.э.

$\text{K}_8[\text{Ir}_3^{\text{IV,IV,IV}}(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-SO}_4)_6(\text{SO}_4)_3]$ (соль Буободрана) при растворении в 0,1 М Na_2SO_4 при нагревании восстанавливается водой до комплексов $\text{Ir}_3(\text{III, IV, IV})$ с лигандным окружением, отличающимся от установленно-

го для твердой соли. При 0,10 В на платиновом электроде этот комплекс восстанавливается до оксогексасульфата $\text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$, сохраняя оксоцентрированную структуру. Полярграмма оксогексасульфата $\text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$ на р. к. э. содержит три небольшие пологие волны с $E_s = -0,12$; $-0,42$ и $-0,83$ В (рис. 1, кривая 1).

Количество электричества, израсходованное на восстановление при $-0,50$ и $-1,20$ В на Hg электроде оксосульфатоконплекса $\text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$, соответствовало лишь десятым долям электрона. Это означает, что дальнейшего восстановления оксогексасульфата $\text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$ не происходит, вероятно, из-за адсорбции комплекса на поверхности электрода и образования соединения ртутн.

Электрохимические свойства трехъядерного нитридоцентрированного гексасульфата $(\text{NH}_4)_4[\text{Ir}_3^{\text{III}, \text{IV}, \text{IV}}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-SO}_4)_6(\text{H}_2\text{O})_3]$ (соль Делепина) существенно отличаются от свойств его оксоцентрированного аналога. На фоне 0,1 М NaClO_4 комплекс сохраняется в качестве концевых лигандов молекулы H_2O . Полярграмма содержит две четкие катодные волны с $E_s = -0,44$ и $-0,72$ В (рис. 1, кривая 2). Установлено, что первая волна является диффузионно-кинетической, вторая – диффузионной. В обоих случаях восстановление протекает обратимо с участием одного электрона.

Нитридогексасульфат иридия при электролизе на Hg электроде при $-0,55$ В последовательно восстанавливается: $\text{Ir}_3(\text{III}, \text{IV}, \text{IV}) \rightarrow \text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{IV}) \rightarrow \text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$, что проявляется на полярграмме в виде двух волн и подтверждающееся найденным количеством электричества, эквивалентным двум электронам. Получить количественные результаты при электролизе при $E_a = -0,90$ В, соответствующем предельному току второй волны восстановления, не удастся, так как при электролизе фонового раствора NaClO_4 увеличивается pH раствора до 10-11 и одновременно образуются трехъядерные комплексы с концевыми OH^- лигандами и выделяется темный осадок, идентичный, судя по его ИК спектру¹, гидратированному оксиду $\text{Ir}(\text{IV})$.

Трехъядерные нитридогексасульфаты иридия восстанавливаются труднее, чем оксогексасульфаты. Это можно объяснить увеличением электронной плотности на атомах иридия при замене атома кислорода на менее электроотрицательный атом азота, что затрудняет дополнительное присоединение электронов к атомам иридия и, следовательно,

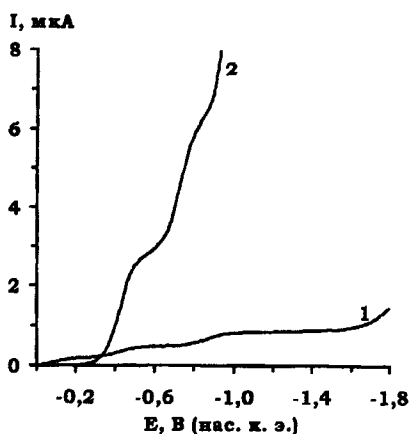


Рис 1. Полярграммы растворов трехъядерных оксо- (1) и нитридо- (2) гексасульфатов иридия (р. к. э., нас. к. э.)

¹ ИК спектроскопические исследования выполнены в ИОНХ РАН Н. А. Минаевой

приводит к сдвигу потенциалов восстановления в область отрицательных значений.

Таким образом, при электровосстановлении трехъядерные комплексы с тремя атомами иридия в степени окисления ниже (III), не удалось получить как для оксо-, так и для нитридоцентрированного гекса-сульфатов.

Электрохимическое поведение трехъядерного нитридоцентрированного гексаацетата иридия

Методами ЦВА и ККП изучено электрохимическое поведение ацетонитрильных растворов $[\text{Ir}_3^{\text{III,III,IV}}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6\mu_3]\text{ClO}_4$ на фоне 0,1 М Bu_4NPF_6 . В диапазоне потенциалов от -0,80 до 0,20 В ЦВА раствора $[\text{Ir}_3^{\text{III,III,IV}}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6\mu_3]\text{ClO}_4$ на СУ электроде содержит две пары редокс пиков: $E_{\text{в1}} = -0,14$ В, $E_{\text{о1}} = -0,07$ В, и $E_{\text{в2}} = -0,37$ В, $E_{\text{о2}} = -0,30$ В, ($\Delta E_{1,2} = 0,07$ В). Вторая стадия процесса осложнена предшествующей химической реакцией, которой может быть частичное замещение аксиальных молекул пиридина на молекулы ацетонитрила. Поэтому, вероятно, исследуемый раствор является равновесной смесью двух трехъядерных нитридогексаацетатов иридия, в первом из которых аксиальными лигандами являются молекулы пиридина, а во втором – молекулы пиридина и ацетонитрила. Известно, что раздвоения пиков на ЦВА, связанного с замещением аксиальных лигандов в оксоцентрированном гексаацетате, не наблюдалось.

В указанном диапазоне потенциалов происходит обратимый одноэлектронный процесс $\text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{IV}) \rightleftharpoons \text{Ir}_3(\text{III}, \text{III}, \text{III})$ без разрушения трехъядерного остова исходного соединения. Это подтверждается найденным количеством электричества, соответствующим одному электрону, и совпадением ЦВА, зарегистрированной после цикла окисления-восстановления изучаемого комплекса, с исходной ЦВА.

Смещение к более отрицательным потенциалам волн восстановления $\text{Ir}(\text{IV})$ до $\text{Ir}(\text{III})$ в растворах нитридоцентрированных комплексов по сравнению с их оксоцентрированными аналогами, вероятно, обусловлено повышением электронной плотности на атомах иридия, вследствие усиления σ -донорных свойств азота по сравнению с кислородом, что затрудняет дополнительное присоединение электронов к атомам иридия. Это предположение подтверждается гипсохромным сдвигом полос переноса заряда в ЭСП нитридоцентрированных комплексов.

Электрохимическое поведение биядерного диоксосульфата осмия (IV)

Осмий, как и остальные металлы платиновой группы (кроме палладия), в условиях жидкостной сульфатизации промышленных продуктов в растворах концентрированной H_2SO_4 находится в форме термодинамически устойчивых сложных оксосульфатов полиядерного строения.

Методами ЦВА, полярографии и ККП охарактеризованы редокс процессы в 0,1 М водных растворах Na_2SO_4 и в 0,1 и 1,0 М H_2SO_4 биядерного диоксосульфата осмия со связью $\text{Os}=\text{Os}$, $\text{K}_8[\text{Os}_2^{\text{IV,IV}}(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{SO}_4)_4]$, в диапазоне потенциалов -0,40–1,00 В на Pt и Cu электродах.

Растворы комплекса осмия, в отличие от растворов его рутениевого аналога, достаточно устойчивы во времени. При замене 1 М H_2SO_4 на 0,1 М растворы H_2SO_4 и Na_2SO_4 концевые сульфатные группы в комплексе постепенно замещаются молекулами воды, что вызывает небольшое смещение полос поглощения и изменение их интенсивности в ЭСП растворов и появлении размытости волн окисления и восстановления на ЦВА комплекса. Наиболее четкие кривые получены в растворах 1 М H_2SO_4 , которые и использовали в дальнейшем.

ЦВА на Cu электроде приведены на рис. 2. Они позволяют выявить два редокс процесса: при потенциалах 0,5–1,0 В и -0,4–0,2 В.

В диапазоне потенциалов от 0,5 до 1,0 В происходит редокс реакция $\text{Os}_2(\text{IV, IV}) \rightleftharpoons \text{Os}_2(\text{IV, V})$ без изменения структуры биядерного диоксосульфата осмия. Процесс является диффузионно-кинетическим, квазиобратимым, в котором химическая стадия (вероятно, замещение сульфатных групп на молекулы воды), следующая за переносом заряда, проявляется преимущественно при малых скоростях сканирования, т.е. во времени.

Смешанновалентный комплекс $\text{Os}_2(\text{IV, V})$ неустойчив, и восстанавливается на воздухе до исходного комплекса $\text{Os}_2(\text{IV, IV})$, что под-

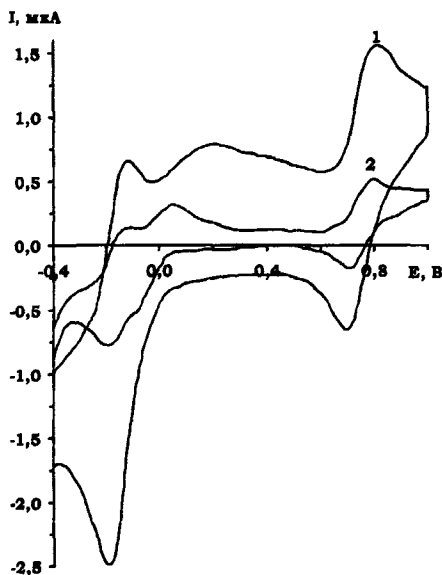


Рис. 2. ЦВА раствора $\text{K}_8[\text{Os}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{SO}_4)_4]$ в 1 М H_2SO_4 (Cu диск, нас. к. э., спираль из Pt фольги): 1 – 50 мВ/с; 2 – 5 мВ/с

тверждается совпадением их спектров.

В диапазоне от -0,4 до 0,2 В комплекс $\text{Os}_2(\text{IV, IV})$ обратимо восстанавливается до $\text{Os}_2(\text{III, III})$. $\text{Os}_2(\text{III, III})$ окисляется до $\text{Os}_2(\text{IV, IV})$ и без наложения напряжения при выдерживании раствора на воздухе. При 0,80 В его можно окислить сразу до $\text{Os}_2(\text{IV, V})$, минуя образование $\text{Os}_2(\text{IV, IV})$.

Наличие одноэлектронного (0,5–1,0 В) и двухэлектронного (-0,4–0,2 В) редокс процессов подтверждается результатами ККП определения осмия и дифференциально-импульсной ЦВА (рис. 3): высота катод-

ного пика при -0,18 В вдвое выше пика при 0,8 В. Редокс процесс $\text{Os}_2(\text{III}, \text{III}) \rightleftharpoons \text{Os}_2(\text{IV}, \text{IV})$ протекает в две стадии через образование неустойчивых промежуточных соединений, на что указывает наличие на анодной ветви ЦВА пика при -0,1 В и плато от 0,1 до 0,6 В, и раздвоения волны восстановления при малой величине $\nu=5$ мВ/с (рис. 2, кривые 1 и 2), т.е. в условиях, когда скорость химической реакции становится соизмеримой со скоростью переноса заряда. При высоких скоростях развертки потенциала на СУ электроде раздвоения волны восстановления не наблюдается, т.к. скорость переноса заряда значительно выше скорости химической реакции (рис. 2, кривая 3).

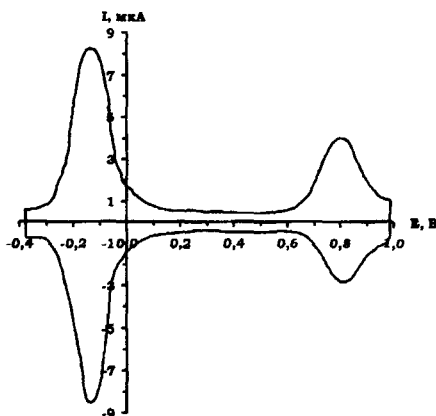
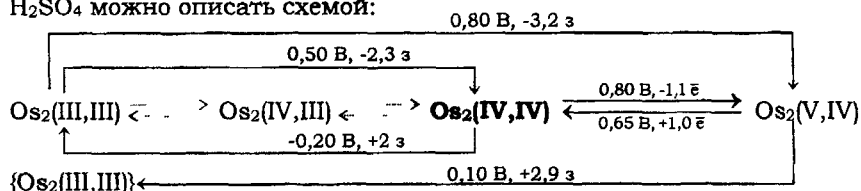


Рис. 3. Дифференциально-импульсная ЦВА раствора $\text{K}_3[\text{Os}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{SO}_4)_4]$ в 1 М H_2SO_4 (СУ диск, нас. к. э., спираль из Pt фольги)

При восстановлении комплекса $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{V})$ при 0,10 В расходуется около 3-х электронов ($n=2,9$), но образующийся комплекс, судя по его ЭСП, сильно отличается от комплекса $\text{Os}_2(\text{III}, \text{III})$, о котором говорилось выше.

На основании результатов изучения $[\text{Os}_2(\mu\text{-O})_2(\mu\text{-SO}_4)_2(\text{SO}_4)_4]^{8-}$ методами ЦВА, ККП и ЭСП, редокс превращения этого комплекса в 1 М H_2SO_4 можно описать схемой:



Сравнение электрохимического поведения серноокислых растворов биядерных диоксосульфатов осмия (IV) и рутения (IV)¹ показало, что:

1. комплекс $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{IV})$ восстанавливается значительно труднее, чем его аналог $\text{Ru}_2(\text{IV}, \text{IV})$,
2. при окислении комплекса $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{IV})$ образуется смешанновалентный $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{V})$, чего не происходит при окислении подобного ему комплекса $\text{Ru}_2(\text{IV}, \text{IV})$,
3. комплекс $\text{Os}_2(\text{III}, \text{IV})$, в отличие от соответствующего комплекса $\text{Ru}_2(\text{III}, \text{IV})$, очень неустойчив.

¹ Езерская Н.А., Киселева И.Н., Жияев А.Н., Фомина Т.А. Изучение электрохимического поведения биядерного диоксосульфата рутения(IV) // Журн. неорг. химии 1998 Т. 43. № 6. С. 976-979

Использование микроволнового излучения для пробоподготовки к кулонометрическому определению металлов платиновой группы

Важной задачей развития инструментальных методов анализа является совершенствование пробоподготовки, необходимой для получения элементов в форме, подходящей для их определения различными физико-химическими методами. Вследствие кинетической инертности комплексов МПГ получение необходимых комплексных форм происходит очень медленно. Для ускорения такого превращения перспективно использование электромагнитного излучения МВ диапазона. Для последующего количественного определения МПГ перспективна ККП, как безэталонный метод, не требующий образцов сравнения и построения градуировочных графиков.

В настоящей работе микроволновое излучение применено для превращения:

- ✓ устойчивых полиядерных оксоцентрированных сульфатных комплексов иридия и гексанитроиридата (III) в хлоридные комплексы иридия (IV),
- ✓ промышленного препарата "Ru(OH)Cl₃", представляющего собой гетерогенную смесь оксо- и гидроксополимеров и мономеров Ru(III), Ru(IV) и Ru(VI), в пентахлорокарбонилорутенат (III),
- ✓ трихлорида родия RhCl₃·4H₂O в биядерный тетраацетат родия (II).

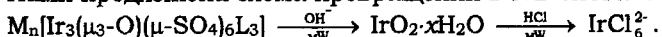
Превращение исходных комплексов в электроактивные формы качественно контролировали методами ЭСП и ЦВА. Полученные при МВ пробоподготовке ионные формы служили деполаризаторами в редокс реакциях при ККП определении иридия, рутения и родия в системах, моделирующих образующиеся в технологической и аналитической практике, а также в промышленных препаратах.

Превращение поли- и мооядерных сульфатов иридия в хлоридные комплексы иридия (IV)

В основу большинства методик ККП определения иридия положена реакция одноэлектронного восстановления IrCl_6^{3-} до IrCl_6^{2-} в солянокислых растворах на Hg, Pt или СУ электродах.

При разработке способа определения иридия в технологических сернокислых растворах исследовали модельные растворы сульфатов иридия, полученные при кипячении H_2IrCl_6 с H_2SO_4 . Такие растворы содержат смесь оксогексасульфатов иридия общей формулы $\text{M}_n[\text{Ir}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-SO}_4)_6\text{L}_3]$, что подтверждено аналогией их ЭСП и ЭСП специально синтезированных сульфатов.

Нами предложена схема превращений в МВ системе:



Упрощение вышеприведенной схемы исключением стадии осаждения гидроксида иридия (IV) приводит, по результатам ККП определения, к 70-80 % переходу исходных комплексов в форму IrCl_6^{2-} , вероят-

но, вследствие высокой прочности связей атома иридия с сульфато-группами.

На первой стадии эксперимента сухой остаток, содержащий 0,5-3,0 мг иридия, обрабатывали раствором NaHCO_3 . При этом происходило замещение SO_4^{2-} групп на H_2O , депротонирование аквалигандов и осаждение гидратированного оксида Ir(IV) . Свежеосажденный гидроксид иридия (IV) превращали в хлоридный комплекс Ir(IV) , добавляя конц. HCl и NaCl .

Растворы, полученные при такой двукратной МВ обработке, характеризуются ЭСП (370-700 нм), и ЦВА (0,40-0,85 В), совпадающими со спектром и ЦВА стандартного раствора H_2IrCl_6 , приготовленного из металлического иридия по известной методике.

Степень превращения (R) сульфатных комплексов в хлоридные на обеих стадиях МВ подготовки зависят от температуры (Т), а на первой стадии также и от рН. Найденны оптимальные условия: для первой стадии – рН=7-9, Т=150 °С, время (t) 5 мин, для второй – 6 М HCl , Т=150 °С, t=10 мин.

При электровосстановлении при 0,40 В на Pt электроде полученные растворы, также как и стандартный раствор IrCl_6^{2-} , переходят в IrCl_6^{3-} , о чем свидетельствует исчезновение полос поглощения в видимой области спектра.

В солянокислых растворах Ir(IV) после МВ облучения даже после хранения в течение нескольких лет не образуется Ir(III) , как это обычно происходит в растворах H_2IrCl_6 . Можно допустить, что такая устойчивость хлоридов Ir(IV) по отношению к восстановлению водой связана с образованием под действием МВ излучения окислителя, смещающего равновесие в растворе хлоридных комплексов Ir(IV) и Ir(III) в сторону образования Ir(IV) . Такими окислителями в присутствии переходных металлов могут быть продукты разложения воды (в частности $\text{OH}^\cdot$ -радикалы), образующиеся в микроволновом поле. Стабилизация Ir(IV) в растворе после МВ облучения упрощает кулонометрическое определение иридия, так как становится ненужным предварительное электроокисление анализируемых растворов, которое обычно требуется при использовании редокс системы $\text{IrCl}_6^{2-} \rightleftharpoons \text{IrCl}_6^{3-}$.

В табл. 1 приведены результаты кулонометрического определения Ir(IV) в сульфатных растворах после превращения их в хлориды в МВ поле.

Разработанная методика применена для превращения мооядерного сульфата иридия¹ в хлоридные комплексы в МВ поле со 100% выходом искомого комплекса.

Таблица 1
Кулонометрическое определение иридия в сульфатных растворах ($E_s=0,40$ В) после МВ обработки

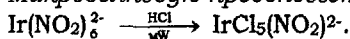
Введено Ir, мг	Найдено Ir, мг	n	S _r	R, %
1,05	1,04	6	0,033	98
1,06	1,02	3	0,015	96
2,12	2,12	2	0,051	100

¹ Растворы предоставлены Н.М. Боднар (МГАТХТ им. М.В. Ломоносова)

Превращение гексанитрокомплекса иридия (III) в хлоридные комплексы иридия (IV)

Гексанитроиридат (III) образуется в процессах отделения МПГ от неблагородных металлов в технологии и анализе Pt-содержащих объектов, а также служит исходным соединением при отделении иридия от родия, осаждающегося из нитритных растворов в виде сульфида. Непосредственное определение иридия (III) в $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6^3$ электрохимическими методами (вольтамперометрией, кулонометрией с твердыми электродами) невозможно, так как он не окисляется до Ir(IV) в кислых средах, а до низших степеней окисления он восстанавливается при отрицательных потенциалах, недоступных для использования платинового или углеродного электрода. Поэтому для определения иридия методом ККП, нужно превратить $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6^3$ в IrCl_6^2 . Обычно этого достигают кипячением растворов нитрокомплексов Ir(III) с HCl, но из-за инертности $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6^3$ процесс происходит очень медленно. Так, по данным исследования методами ЯМР ^{15}N и ЭСП, для полного превращения в хлорокомплекс раствор $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6^3$ кипятят с HCl 40-60 ч или 3 ч в присутствии мочевины, восстанавливающей в кислой среде NO_2^- до N_2 .

Микроволновую пробоподготовку проводили по схеме:



При выборе оптимальных условий микроволнового облучения¹ изменяли мощность (200-600 Вт), время облучения (5-15 мин) и концентрацию HCl (3-12 М). Навеску $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ варьировали от 1 до 30 мг. Оптимальные условия МВ облучения, при которых определяемое количество иридия близко к теоретическому, – 300 Вт, 10 мин и 6 М HCl. При мощности выше 500 Вт несколько уменьшается выход хлорокомплекса Ir(IV), а при $t > 10$ мин результаты не меняются.

При сравнении ЭСП и ЦВА полученных растворов и стандартных растворов IrCl_6^2 обнаружены некоторые различия их характеристик.

В ЭСП растворов, полученных в ходе МВ пробоподготовки, оптическая плотность в диапазоне 370-580 нм значительно ниже, чем в спектре IrCl_6^2 , и наблюдается очень сильное отличие положения полос в УФ области спектра. Это нельзя объяснить ни присутствием $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6^3$, так как раствор этого комплекса не поглощает в области 270-370 нм, ни образованием $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_6^3$ наряду с $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_6^2$.

На ЦВА растворов анодные и катодные пики тока сдвинуты к более отрицательным потенциалам на 0,05-0,10 В и анодный пик выражен менее четко по сравнению с ЦВА IrCl_6^2 . Разность потенциалов анодного и катодного пиков тока на ЦВА для раствора после МВ облучения 0,09-0,10 В, а для системы $\text{IrCl}_6^2 / \text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})_2^-$ $\Delta E = 0,05-0,06$ В. Это указывает на меньшую электрохимическую обратимость системы, полученной в МВ поле.

¹ Данный экземпляр МВ системы MDS-2000 не оснащен датчиком контроля температуры

Отмеченные выше различия в ЭСП и ЦВА свидетельствуют о том, что в выбранных условиях в гексанитроиридате (III) не удастся полностью заместить NO_2^- на Cl^- . На основании литературных данных об образовании на конечной стадии конвекционного нагревания $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ с HCl комплекса $\text{Ir}^{\text{III}}\text{Cl}_5(\text{NO}_2)^{3-}$ мы предположили, что в ходе микроволнового облучения также образуется смешаннолигандный комплекс, а не смесь неактивного $\text{Ir}(\text{NO}_2)_6^{3-}$ и электроактивного IrCl_6^{2-} .

В солянокислых растворах хлоридных комплексов $\text{Ir}(\text{IV})$ всегда присутствует некоторое количество иридия (III). Однако эксперименты показали, что раствор после МВ облучения даже на следующий день содержал пренебрежимо малое количество иридия (III). Это же явление мы наблюдали раньше при превращении в МВ поле сульфатов иридия (IV, III, III) в хлориды $\text{Ir}(\text{IV})$.

Таким образом, поскольку полученный в МВ поле комплекс иридия не окисляется при 0,75-0,80 В (без предварительного восстановления при 0,45-0,50 В), и вероятно содержит NO_2^- и Cl^- , ему можно приписать формулу $\text{Ir}^{\text{IV}}\text{Cl}_5(\text{NO}_2)^{2-}$.

Число электронов, участвующих в восстановлении смешаннолигандного комплекса $\text{Ir}(\text{IV})$ при 0,45-0,50 В, найденное для растворов содержащих от 0,43 до 6,94 мг иридия, очень близко к единице ($n=0,98-1,02$), как и в системе $\text{IrCl}_6^{2-}/\text{IrCl}_5(\text{H}_2\text{O})^2$. Из этого следует, что одноэлектронный процесс восстановления $\text{Ir}(\text{IV})$ в растворах после МВ пробоподготовки пригоден для ККП определения иридия.

Методика опробована на образцах $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ с содержанием иридия от 0,4 до 7,0 мг (табл. 2).

Приведенные результаты получены для единичных проб, так как взять несколько одинаковых навесок данного препарата сложно из-за его гигроскопичности. При определении 0,43 и 2,99 мг иридия S_r равно, соответственно, 0,01 и 0,04 ($n=3$, $P=0,95$).

Продолжительность анализа составляет около часа, при этом на МВ пробоподготовку и последующее охлаждение раствора, требуется около 20 мин.

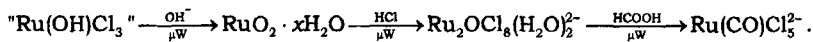
Таблица 2
Результаты определения иридия
в $\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$ (%Ir=32,83 %) методом ККП
после МВ пробоподготовки

Введено, мг		Найдено Ir		R, %
$\text{K}_3\text{Ir}(\text{NO}_2)_6$	Ir	мг	%	
1,31	0,43	0,44	33,6	102
2,61	0,86	0,84	32,2	98
3,10	1,00	1,03	33,2	103
5,18	1,70	1,67	32,2	98
9,11	2,99	2,96	32,5	99
21,31	6,94	6,95	32,6	100

$$\omega(\text{Ir})=32,7\pm0,6 \% (S_r=0,02, n=6, P=0,95)$$

Превращение гидроксохлорида рутения в электроактивный хлорокарбонилорутенат (III)

Для ККП определения рутения в препарате "Ru(OH)Cl₃", представляющем собой гетерогенную смесь оксо- и гидроксополимеров и мономеров Ru(III), Ru(IV) и Ru(VI) с содержанием рутения в различных разбавках, отличающихся на 3-4 %, в качестве деполяризатора использовали пентахлорокарбонилорутенат (III), обратимо восстанавливающийся по реакции $[Ru^{III}(CO)Cl_5]^{2-} \rightleftharpoons [Ru^{II}(CO)Cl_4(H_2O)]^{2-}$. Непосредственное взаимодействие "Ru(OH)Cl₃" со смесью HCl и HCOOH хотя и ускоряется под действием МВ поля, но приводит к неоднозначным результатам из-за сложного и неопределенного состава препарата. Поэтому мы воспользовались предложенным в предыдущем параграфе способом получения искомого соединения через стадию осаждения гидроксида. Микроволновую пробоподготовку проводили в 3 стадии:



На первой стадии препарат (1,00–7,00 мг) обрабатывали раствором NaHCO₃ или KOH для осаждения гидратированного оксида Ru(IV). К свежесозажденному RuO₂·xH₂O добавляли конц. HCl для получения димерного оксохлорида Ru(IV), и затем при взаимодействии с конц. HCOOH получали пентахлорокарбонилорутенат (III). Полная МВ подготовка занимала 50-60 мин. Полученный раствор помимо пентахлорокарбонилорутената (III) содержал очень небольшую примесь тетрахло-роаквокарбонилорутената (II).

Для каждой стадии МВ пробоподготовки найдены оптимальные условия¹. Для первой стадии – 15 мин при мощности 350 Вт (осаждение гидроксида рутения не зависит от мощности МВ излучения, оптимальным выбрано среднее значение мощности, доступное для данной модели МВ системы – MDS-2000). Методом ААС найдено, что в выбранных условиях в фильтрате после осаждения RuO₂·xH₂O остается не более 0,05 % рутения. Оптимальные условия для второй стадии – 3 мин и 600 Вт (максимальная мощность выбрана для сокращения времени растворения; степень превращения гидроксида в димерный оксохлорид рутения (IV) не зависит от времени – для полного растворения осадка достаточно 3 мин) и для третьей – 300 Вт и 5 мин.

На последней стадии – при взаимодействии с HCOOH – образуется раствор, имеющий ЭСП, характерный для $[Ru(CO)Cl_5]^{2-}$. На ЦВА наблюдаются четкие катодный (0,35 В) и анодный (0,40 В) пики, что и позволило выбрать редокс потенциалы для ККП определения рутения. Раствор, полученный в ходе электровосстановления при 0,10 В, имеет электронный спектр, характерный для $[Ru(CO)Cl_4(H_2O)_2]^{2-}$. Циклы окисления и восстановления могут быть повторены несколько раз без изменения результатов.

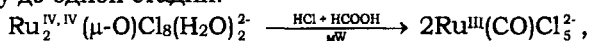
Результаты определения рутения в пробах препарата "Ru(OH)Cl₃", содержащих от 0,55 до 3,00 мг рутения, приведены в табл. 3. Некото-

¹ Данный экземпляр МВ системы MDS-2000 не оснащен датчиком контроля температуры

рый разброс результатов можно объяснить неоднородностью анализируемого материала.

Многостадийность пробоподготовки усложнила эксперимент, поэтому мы усовершенствовали предложенный выше способ путем упрощения стадии МВ пробоподготовки. Редокс система для ККП определения не изменилась.

В отличие от предыдущей методики использовали микроволновую систему MARS5, оборудованную датчиком контроля температуры. Для исключения ошибки, вносимой неоднородностью анализируемого препарата, был приготовлен концентрированный "исходный" раствор $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ в 6 М HCl , который содержал, как показали характеристики его ЭСП, димерный оксохлорид $\text{Ru}(\text{IV})$, получаемый по прежней методике только на второй стадии. Благодаря этому, удалось сократить МВ пробоподготовку до одной стадии:



"Исходный" раствор рутения (IV) в 6 М HCl готовили путем 5-кратного по 30-45 с облучения в МВ поле навески препарата $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ (250 мг) с 1-2 мл 6 М соляной кислоты. Концентрация рутения в полученном растворе, найденная методом АЭС-ИСП, составила 1,03 мг/мл ($1 \cdot 10^{-2}$ М)¹.

Для выбора оптимальных условий МВ пробоподготовки варьировали температуру от 100 до 150 °С и время от 4 до 16 мин при постоянной мощности 300 Вт. При этом максимальное давление в сосудах достигало 5,1 атм.

Исследование зависимости степени превращения исходного соединения в $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CO})\text{Cl}_5^{2-}$ от T при $t=10,5-11,5$ мин показало, что оптимальная температура превращения составляет 120 °С. При температурах 100 и 110 °С наряду с $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$ в растворе образуется небольшое количество $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, не-

Таблица 3
Результаты кулонометрического определения рутения в препарате $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, содержащем по данным изготовителя 44,35 % Ru

навеска препарата, мг	найденно Ru	
	мг	%
1,26	0,55	43,65
2,83	1,24	43,81
2,95	1,32	44,74
5,35	2,33	43,55
6,70	2,97	44,33
6,81	3,00	44,05

% $\text{Ru}_{\text{сред.}} = 44,02 \pm 0,47$ %
($s_r=0,01$, $n=6$, $P=0,95$)

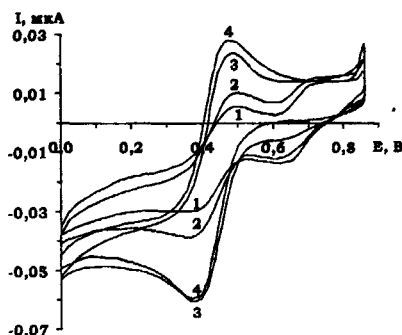


Рис. 3 ЦВА растворов рутения, полученных при различных температурах МВ пробоподготовки: 100 °С (1), 110 °С (2), 120 °С (3), 130 °С (4)

¹ Определено В.И. Жилковым (ИОНХ РАН)

устойчивого во времени. На его присутствие указывает наличие на ЦВА на Pt электроде четких пиков при 0,55-0,80 В (рис. 3, кривые 1 и 2). При 120 и 130 °С количество $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ незначительно. Поскольку оба комплекса мономерны и количество электронов, участвующих в восстановлении рутения (IV), одинаково и равно 1, наличие в смеси этих двух соединений допускает ККП определение рутения без разделения комплексов.

Дальнейшее повышение температуры синтеза, вероятно, приводит к образованию форм рутения, неэлектроактивных в рабочем диапазоне потенциалов, и димерных форм рутения, поэтому результаты ККП определения рутения снижаются.

При выбранной оптимальной температуре превращения исходного соединения в $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$, оптимальное время облучения – 11 мин. За 4-7 мин весь рутений не успевает перейти в искомую форму и в растворе присутствует значительное количество $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, а при облучении больше 11 мин соотношение комплексных форм $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-} : [\text{RuCl}_6]^{2-}$ увеличивается, а на ЦВА уменьшается высота пиков восстановления обоих комплексов.

Заниженные результаты определения рутения методом ККП при более длительном времени облучения (более 11 мин), можно объяснить следующим образом. Комплексный анион $[\text{RuCl}_6]^{2-}$, образующийся в растворе наряду с $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$, даже в сильно солянокислых растворах (>3 М) достаточно быстро подвергается акватации. Продукты акватации быстро ионизируются, образуя при этом мономерные гидроксохлоридные формы, которые димеризуются с образованием $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$, восстанавливающегося до Ru(III) только при потенциале 0,36 В, совпадающим с потенциалом восстановления $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$. Возможно, при действии МВ излучения акватация, ионизация и димеризация протекают быстрее, что может привести к более высокому содержанию иона $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$.

Таким образом, найдены оптимальные условия пробоподготовки в МВ системе следующие: $T=120^\circ\text{C}$, $t=11$ мин, 6 М HCl , конц. HCOOH . Общий объем облучаемого раствора – 6 мл.

Результаты кулонометрического с контролируемым потенциалом определения рутения в $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3]$ приведены в табл. 4.

Преимущество настоящей методики по сравнению предыдущей заключается, во-первых, в сокращении времени МВ пробоподготовки за счет исключения стадии получения гидроксида рутения (IV). Время анализа, включая МВ пробоподготовку и ККП определение рутения, не превышает 60 минут, в то время

Таблица 4
Результаты ККП определения рутения в препарате $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3]$ (%Ru по данным завода изготовителя – 45,14 %)

Навеска препарата, мг	Найдено Ru	
	мг	в пробе, %
1,12	0,51	45,54
2,41	1,10	45,64
7,66	3,53	46,08
12,88	5,92	45,96

$$\% \text{Ru}_{\text{сред}} = 45,81 \pm 0,41 \%$$

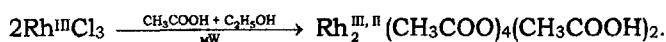
$$(S_r=0,006, n=4, P=0,95)$$

как в предыдущей методике 1 час требовался только на пробоподготовку. Во-вторых, уменьшается разброс результатов анализа, благодаря получению "исходного" раствора из большой навески препарата с последующим отбором из него аликвот.

Синтез биядерного тетраацетата родия (II) – исходного соединения для кулонометрического определения родия

Для определения родия метод ККП применяют значительно реже, чем для других МПГ. По литературным данным для ККП определения родия перспективным деполяризатором может быть биядерный тетраацетат родия (II), $[Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$, переходящий под действием сильных окислителей в смешанновалентный $Rh_2(III,II)$.

Микроволновую пробоподготовку проводили по схеме:



Смесь $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (1,5-15 мг), CH_3COOH и C_2H_5OH облучали в МВ

Таблица 5
Выбор оптимальных условий синтеза
 $[Rh_2(CH_3COO)_4(CH_3COOH)_2]$
при МВ облучении ($P=270$ Вт)

Параметр	Диапазон изменения параметра	Оптимальные условия
C_{CH_3COOH} , М	5 – 17,5	11,7
$V_{C_2H_5OH}$, мл	0 – 1	1
T , °C	110 – 150	140
t , мин	5 – 15	10
C_{Rh} , мг/мл	0,02 – 0,23	>0,10

поле, изменяя параметры облучения и состав реакционной смеси. В табл. 5 приведены оптимальные условия МВ облучения при получении биядерного тетраацетата родия. Ацетат натрия, используемый при конвекционном нагревании для лабильзации ионов Cl^- , при МВ облучении не добавляли во избежание выпадения нерастворимого осадка.

Параметры электронных спектров ($\lambda_{ла}=440-450$ и $\lambda_{макс}=590$ нм) и цикличес-

ких вольтамперограмм ($E_0=0,94$ В, $E_b=0,89$ В) полученных растворов совпадают с характеристиками растворов модельного комплекса в уксусной кислоте соответствующей концентрации и очень близки к литературным данным для растворов $[Rh_2(CH_3COO)_4(H_2O)_2]$ в H_2SO_4 и $NaClO_4$. Незначительное отличие от последних – около 10 нм в спектрах и около 0,10 В на вольтамперограммах – можно объяснить замещением в комплексе аксиальных лигандов H_2O на молекулы CH_3COOH с образованием $[Rh_2(CH_3COO)_4(CH_3COOH)_2]$.

Повышение концентраций CH_3COOH и C_2H_5OH вплоть до оптимальных значений (табл. 5) увеличивает выход комплекса. При увеличении температуры выше 140 °C выход ацетата родия убывает, возможно, вследствие его разрушения. Такой же эффект наблюдается при времени нагревания более 10 мин. Время, затрачиваемое на получение димерного ацетата родия при МВ облучении, на порядок меньше

(10 мин), чем при конвекционном нагревании (60 мин). Выход в оптимальных условиях близок к 100 %, тогда как в условиях конвекции он не выше 75 %.

Исследование характера окислительно-восстановительного процесса $Rh_2(III, II) \rightleftharpoons Rh_2(II, II)$ в растворах биядерного тетраацетата родия методом ЦВА выполнено для выяснения возможности использования этой редокс системы для ККП определения родия.

Установлено, что одноэлектронный электродный процесс $Rh_2(III, II) \rightleftharpoons Rh_2(II, II)$ контролируется диффузией и обратим при $v > 15-20$ мВ/с, а при более медленном сканировании потенциала перенос электрона сопровождается химической реакцией, возможно, акваатацией. Это следует учитывать в кулонометрических экспериментах, требующих гораздо больше времени, чем запись циклических вольтамперограмм. Таков же характер редокс процесса $Rh_2(III, II) \rightleftharpoons Rh_2(II, II)$ в уксуснокислых растворах модельного комплекса.

Формальный потенциал (E°) изучаемой системы в 17,5 М растворе CH_3COOH равен $1,18 \pm 0,02$ В (отн. НВЭ) ($s=0,02$; $n=8$; $P=0,95$). Найденная величина E° очень близка к литературным данным в растворах 0,1 М H_2SO_4 и 3 М $HClO_4$.

ЭСП раствора, полученного при концентрации CH_3COOH ниже 8,8 М, помимо основных полос с $\lambda_{\text{макс}}=440$ и 590 нм содержит дополнительную полосу с $\lambda_{\text{макс}}=350$ нм ($\epsilon=290$ л·моль⁻¹·см⁻¹). Возможно, это вызвано образованием побочного продукта, например, триацетата $[Rh_2(CH_3COO)_3]^+$, в ЭСП которого имеется плечо при 357 нм. При увеличении C_{CH_3COOH} полоса при 350 нм исчезает.

Изучение ЭСП показало, что исходный комплекс $Rh_2(II, II)$ устойчив во времени, а комплекс $Rh_2(III, II)$ при выдерживании в течение 2-х суток постепенно восстанавливается, превращаясь в исходный.

Поскольку оптимальный выход комплекса при МВ синтезе достигается в 11,7 М CH_3COOH , ККП определение родия проводили при той же ее концентрации. При электроокислении раствора комплекса $[Rh_2(CH_3COO)_4(CH_3COOH)_2]$ при 1,10 В образуется комплекс $Rh_2(III, II)$, который при электровосстановлении при 0,60-0,70 В возвращается в исходный комплекс $Rh_2(II, II)$, что подтверждается совпадением ЭСП и ЦВА исходного и восстановленного комплексов и свидетельствует о сохранении в нем димерного остова Rh-Rh при электропревращениях. Точность результатов ККП определения родия, к сожалению, недостаточна.

Причинами занижения результатов при сравнительно высоких содержаниях родия ($>1,0$ мг) в растворах могут быть образование не восстанавливающихся в области положительных потенциалов трехъядерного комплекса $[Rh_3(\mu_3-O)(\mu-CH_3COO)_6L_3]$ или биядерного диацетатного комплекса $[Rh_2(CH_3COO)_2(H_2O)_6]^{2+}$, который образуется при гидролизе тетраацетатного комплекса. Причиной завышения результатов определения родия при $C_{Rh} < 0,10$ мг/мл может быть частичное окисление второго атома Rh(II) до Rh(III).

В представленном виде быстрый способ получения комплекса $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{COOH})_2]$ при использовании микроволнового излучения может представлять интерес для химиков-синтетиков.

ВЫВОДЫ

1. При сравнительном электрохимическом исследовании смешаннолигандных полиядерных оксо- и нитридоацидокомплексов иридия, образующихся в технологии и анализе объектов МПГ, показано, что замена центрирующего атома кислорода на менее электроотрицательный атом азота в трехъядерных смешанновалентных сульфатах и ацетатах иридия приводит к смещению потенциалов восстановления иридия (IV) в область отрицательных значений. Это препятствует определению иридия в азот-центрированных полиядерных комплексах электрохимическими методами (кулонометрия с контролируемым потенциалом, вольтамперометрия) на твердых электродах (платина, стеклоуглерод).
2. Обнаружено сильное различие электрохимических свойств биядерных диоксосульфатов рутения и осмия со связью $\text{M}=\text{M}$, образующихся в ходе переработки Pt-содержащих продуктов. При окислении сульфатного комплекса $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{IV})$ образуется смешанновалентный комплекс $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{V})$, чего не происходит при окислении подобного ему комплекса $\text{Ru}_2(\text{IV}, \text{IV})$. Восстановление $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{IV})$ приводит к образованию неустойчивого комплекса $\text{Os}_2(\text{III}, \text{IV})$. Сульфатный комплекс $\text{Os}_2(\text{IV}, \text{IV})$ значительно труднее восстанавливается до состояния окисления (III, III), чем аналогичный комплекс $\text{Ru}_2(\text{IV}, \text{IV})$, что можно использовать при определении этих элементов при совместном присутствии.
3. Разработан способ быстрого превращения в микроволновом поле устойчивых трехъядерных оксогексасульфатных комплексов иридия в мономерный хлоридный комплекс иридия (IV), который может быть использован в дальнейшем для количественного определения иридия любым инструментальным методом. При определении иридия методом кулонометрии (с контролируемым потенциалом) $S_f=0,033$, $n=6$, $P=0,95$.
4. Предложена методика определения иридия в гексанитроиридате (III) ($S_f=0,02$, $n=6$, $P=0,95$). Методика сочетает облучение нитрокомплексов иридия (III) с 6 М HCl в микроволновой системе и последующее кулонометрическое (с контролируемым потенциалом) определение иридия по реакции электровосстановления (0,45-0,50 В) на Pt электроде образовавшегося при МВ облучении смешаннолигандного хлоронитрокомплекса $\text{Ir}(\text{IV})$ до $\text{Ir}(\text{III})$.
5. Разработаны способы кулонометрического определения миллиграммовых количеств рутения ($S_{f1}=0,01$, $n_1=6$, $S_{f2}=0,006$, $n_2=4$, $P=0,95$) после микроволновой пробоподготовки в промышленном препарате " $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ " с использованием редокс системы $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-} \rightleftharpoons [\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Первый способ заключается в разрушении исход-

ного комплекса путем осаждения гидроксида рутения (IV) под действием МВ излучения и дальнейшем последовательном растворении осадка в HCl и HCOOH, второй способ – в растворении образца в HCl (при кратковременном МВ облучении), с образованием $[\text{Ru}_2\text{OCl}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ и превращении последнего при МВ облучении с HCl и HCOOH в $[\text{Ru}(\text{CO})\text{Cl}_5]^{2-}$. Второй способ гораздо удобнее первого благодаря исключению стадии получения гидроксида рутения (IV), и гораздо точнее благодаря получению “исходного” раствора из большой навески препарата с последующим отбором из него аликвот.

6. Предложен быстрый способ получения под действием микроволнового излучения мостикового биядерного тетраацетата родия (II) $[\text{Rh}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{CH}_3\text{COOH})_2]$. Исследован характер редокс процесса $\text{Rh}_2(\text{III}, \text{II}) \rightleftharpoons \text{Rh}_2(\text{II}, \text{II})$. Найден формальный потенциал системы в 17,5 М CH_3COOH ($E^\circ = 1,18 \pm 0,02$ В отн. НВЭ, $S_r = 0,02$; $n = 8$; $P = 0,95$).

Автор выражает глубокую благодарность д.х.н. Ирине Витальевне Кубраковой за консультации по применению микроволнового облучения в нашей работе и за предоставление оборудования для проведения экспериментов, к.х.н. Ирине Николаевне Киселевой и Тамаре Федоровне Кудиновой за консультации и помощь в ходе выполнения работы, а также студентам-дипломникам МГАТХТ им. М.В. Ломоносова Светлане Владимировне Крашенинниковой, Дмитрию Борисовичу Пачгину и Валерию Борисовичу Каприелову за помощь в работе.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Н.А. Езерская, И.Н. Киселева, Т.А. Фомина, Е.С. Торопченко, Р.Д. Кэннон. Сравнительное изучение электровосстановления трехъядерных оксо- и нитридогексасульфатов иридия // Журн. неорганической химии. 1997. Т. 42. № 12. с. 2014-2018.
2. Н.А. Езерская, И.Н. Киселева, Е.С. Торопченко. Электрохимическое изучение полиядерных комплексных соединений платиновых металлов // В сб.: XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез. докл. Москва. 2001. с. 46.
3. Н.А. Езерская, Е.С. Торопченко, И.Н. Киселева, Р.Д. Кэннон. Электрохимические свойства трехъядерного нитридоцентрированного гексаацетата иридия $[\text{Ir}_3^{\text{IV,III,III}}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6\mu_3]\text{ClO}_4$ // Координатная химия. 2000. Т. 26. № 6. с. 462-464.
4. Н.А. Езерская, Е.С. Торопченко, И.Н. Киселева, Т.А. Фомина. Электрохимические свойства трехъядерного гексаацетата иридия $[\text{Ir}_3^{\text{IV,III,III}}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-CH}_3\text{COO})_6\mu_3]\text{ClO}_4$ // В сб.: “Электрохимические методы анализа (ЭМА-99)”. Тезисы докладов. Москва. 1999. С. 73.
5. Н.А. Езерская, Е.С. Торопченко, А.Н. Жияев, Т.А. Фомина. Окислительно-восстановительные реакции в растворах биядерного диоксо-сульфата осмия (IV) // Журн. неорганической химии. 1998. Т. 43. № 8. с. 1399-1403.

6. Н.А. Езерская, И.Н. Киселева, Е.С. Торопченко. Сравнительное изучение электрохимических свойств растворов биядерных диоксо-сульфатов рутения (IV) и осмия (IV) // В сб.: XVII Международное Чернявское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. Тез. докл. Москва. 2001. с. 45.
7. Е.С. Торопченко, Н.А. Езерская, И.В. Кубракова, Т.Ф. Кудинова, И.Н. Киселева. Превращение полиядерных сульфатных комплексов иридия в хлоридные комплексы иридия (IV) при помощи микроволнового излучения // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 5. с. 352–355.
8. N.A. Ezerskaya, E.S. Toropchenova, I.V. Kubrakova, T.F. Kudinova, I.N. Kiseleva. Controlled-potential coulometric determination of iridium coupled with microwave irradiation of its strong complexes // In book: "Pittcon'98". Abstracts. 1998.– 1680P.
9. Н.А. Езерская, И.Н. Киселева, Е.Б. Ставниненко, И.В. Кубракова, Е.С. Торопченко, Т.А. Фомина. Потенциостатическое кулонометрическое определение иридия в сульфатных растворах после их обработки в микроволновом поле // В сб.: "Благородные и редкие металлы. Сборник информ. материалов 2^{ой} Международ. конф. БРМ-97". – Донецк, 1997. – Ч. 2. – С. 88.
10. Н.А. Езерская, Е.С. Торопченко, И.В. Кубракова, С.В. Крашениникова, Т.Ф. Кудинова, Т.А. Фомина, И.Н. Киселева. Получение под действием микроволнового излучения биядерного тетраацетата родия(II) – исходного соединения для кулонометрического определения родия // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 12. с. 1260–1264.
11. N.A. Ezerskaya, E.S. Toropchenova, I.V. Kubrakova, S.V. Krasheninnikova, I.N. Kiseleva. Controlled Potential Coulometric Determination Of Rhodium Following Microwave Sample Pretreatment // In book: "10-th Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry (RJSAC'2000)". Abstracts. 2000. – P27.
12. Н.А. Езерская, Е.С. Торопченко, Д.Б. Пачгин, И.Н. Киселева. Кулонометрическое с контролируемым потенциалом определение рутения в препарате "Ru(OH)Cl₃" с предшествующей микроволновой пробоподготовкой // Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 3. С. 332–335.
13. Е.С. Торопченко, Н.А. Езерская, И.Н. Киселева, Д.Б. Пачгин. Потенциостатическое кулонометрическое определение рутения в производственных препаратах после микроволновой пробоподготовки // В сб.: Всероссийская конференция «Актуальные проблемы аналитической химии». Тез. докл. Москва. 2002. т. 2. с. 142.
14. Е.С. Торопченко, Н.А. Езерская, И.Н. Киселева. Использование микроволнового облучения для получения электроактивной формы рутения и его последующее кулонометрическое определение // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2004. Т. 70. № 9. С. 25–28.
15. E.S. Toropchenova, N.A. Ezerskaya, I.N. Kiseleva. Using the microwave irradiation for ruthenium electroactive form preparation from

- "Ru(OH)Cl₃" followed by coulometric determination of ruthenium//In book: "Euroanalysis13". Salamanka, Spain. Abstracts. 2004. PS2-97.
16. Н.А. Езерская, Е.С. Торопченова, В.Б. Каприелов, И.Н. Киселева, С.Ф. Белов. Кулонометрическое (с контролируемым потенциалом) определение иридия в гексанитроиридате (III) с предшествующей микроволновой пробоподготовкой //Журн. аналит. химии. 2004. Т. 59. № 11. С. 1213-1217.
 17. Н.А. Езерская, Е.С. Торопченова, В.Б. Каприелов, И.Н. Киселева, С.Ф. Белов. Кулонометрическое (потенциостатическое) определение иридия в гексанитроиридатах (III) с предшествующей микроволновой пробоподготовкой //В сб.: "V Всероссийская конференция по электрохимическим методам анализа (ЭМА-2004)". Тезисы докладов. Уфа. 2004. С. 18.
 18. N.A. Ezerskaya, E.S. Toropchenova, I.N. Kiseleva. The Microwave Sample Pretreatment Before Coulometric Determination of Noble Metals //In book: "Trends in Sample Preparation". Styria, Austria. Abstracts. 2004. P. 79 (P-18).
 19. Е.С. Торопченова, Н.А. Езерская, И.Н. Киселева. Использование микроволнового излучения для пробоподготовки к кулонометрическому определению металлов платиновой группы //В сб.: "Аналитика России". Тезисы докладов. Москва. 2004. С. 49 (ЗУ8).



Принято к исполнению 05/11/2005
Исполнено 06/11/2005

Заказ № 1192
Тираж: 100 экз.

ООО «11-й ФОРМАТ» ИНН 7726330900
Москва, Варшавское ш., 36
(095) 975-78-56
(095) 747-64-70
www.autoreferat.ru

Р20993

РНБ Русский фонд

2006-4

17252