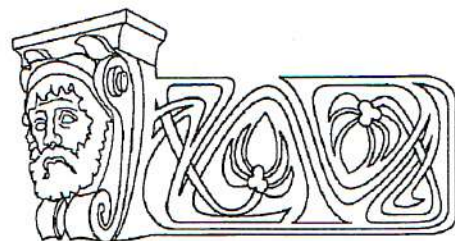


N-ЗАМЕЩЕННЫЕ АРИЛАМИНЫ В ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОМ КАТАЛИМЕТРИЧЕСКОМ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИРИДИЯ (IV) И РОДИЯ (III)

Е.В. Капустина, Н.А. Бурмистрова, С.П. Муштакова

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: kkapustina@mail.ru



Исследована кинетика реакций окисления N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) и трифениламин-4-сульфокислоты (ТФАСК) периодат-ионами в слабокислой среде в присутствии иридия (IV), родия (III) и их смесей. Определены константы скорости реакций окисления в присутствии индивидуальных катализаторов и их смесей. Установлен диапазон соотношений концентраций иридия (IV) и родия (III), в котором не наблюдается синергетического эффекта концентрации одного катализатора на скорость реакций окисления МДФАСК и ТФАСК периодат-ионами в присутствии другого. Индикаторные реакции окисления МДФАСК и ТФАСК использованы для дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) в искусственных смесях и образце сложного состава по методу пропорциональных уравнений.

**N-substituted arylamines
in differential catalytic determination
of iridium (IV) and rhodium (III)**

E.V. Kapustina, N.A. Burmistrova, S.P. Mushtakova

Kinetic of oxidation of N-methyldiphenylamine-4-sulfonic acid (MDASA) and triphenylamine-4-sulfonic acid (TPASA) by periodate ions in the weak-acidic medium is investigated at the presence of iridium (IV), rhodium (III) and their mixtures. The rate constants of MDASA and TPASA oxidation reactions by periodate ions at the presence of individual catalysts and their mixtures are determined. The range of concentration ratios iridium (IV) : rhodium (III) is determined where sinergetic effect of concentration of one catalyst on the rate of oxidation MDASA and TPASA by periodate ions at the presence of another is not observed. Indicative oxidation reactions of MDASA and TPASA are applied to differential determination of iridium (IV) and rhodium (III) in artificial mixtures and a complex industrial sample by the method of the proportional equations.

Дифференциальные кинетические методы предназначены для решения сложной задачи – анализ смесей соединений близкой природы. Они применяются в химическом анализе сравнительно недавно, однако привлекают все большее внимание исследователей как методы, не требующие предварительного разделения компонентов [1]. Вместе с тем, известно немного примеров практического применения этих методов для одновременного каталитического определения металлов редкой платиновой группы, поскольку дифференциальный анализ платиновых металлов затруднен близкими свойствами определяемых компонентов.

При каталитическом определении металлов редкой платиновой группы определенный успех достигнут при использовании окислительно-восстановительных реакций реагентов ряда дифениламина (ДФА) [2–4]. Теоретические и экспериментальные исследования пространственного и электронного строения ариламинов свидетельствует о хороших аналитических свойствах N-замещенных производных ДФА. Электронное строение молекул N-метилдифениламин-4-сульфокислоты (МДФАСК) и трифениламин-4-сульфокислоты (ТФАСК) и их геометрические особенности (конформационная жесткость) делают избирательными данные реагенты по отношению к размеру положительнозаряженных частиц. В слабокислых средах в определенных условиях в катионной форме существуют аквакомплексы металлов редкой платиновой группы. Радиус ионов уменьшается в ряду Rh(III) – Ir(IV) – Ru(VI), что сопровождается увеличением скорости каталитического окисления МДФАСК и ТФАСК. Отмеченные факты предопределяют перспективность данных реагентов для одновременного определения металлов редкой платиновой группы.

Кинетика реакций каталитического окисления МДФАСК и ТФАСК периодат-ионами в присутствии иридия и родия и их смесей изучена спектрофотометрическим методом в автоматическом режиме. Металлы-катализаторы предварительно переводились в каталитически активные формы обработкой хлорной кислотой. Скорость процесса окисления контролировали по изменению оптической плотности продуктов окисления ариламинов методом тангенсов и методом фиксированного времени.

Основная задача при разработке дифференциальных кинетических методов анализа заключается в том, чтобы найти реакцион-



ную систему, в которой скорости компонентов достаточно отличаются друг от друга [1]. Для изучения возможности совместного определения иридия (IV) и родия (III) по индикаторным реакциям окисления МДФАСК и ТФАСК периодат-ионами определены константы скорости каталитических реакций в присутствии каждого из катализаторов в системе (табл. 1). Полученные данные свидетельствуют о том, что значительное различие констант скоростей взаимодействия ариламинов с периодат-ионами в присутствии иридия (IV) и родия (III) в качестве катализаторов позволяет проводить их одновременное определение.

Таблица 1

Константы скорости реакций окисления МДФАСК и ТФАСК периодатом натрия

Катализатор	$K, c^{-1} *$	$K, c^{-1} **$
Ir (IV)	$2,4 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$
Rh (III)	$7,1 \cdot 10^3$	$8,3 \cdot 10$

* $C_{\text{МДФАСК}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{ОХ}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{Н}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

** $C_{\text{ТФАСК}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{ОХ}} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $C_{\text{Н}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

Использование ряда методов определения концентрации компонентов смеси требует, чтобы присутствие одного компонента не влияло на кинетические характеристики другого. Если для той или иной смеси это допущение не выполняется, то имеет место синергетический эффект [1]. Нами проведена оценка синергетического эффекта родия (III) и иридия (IV) на скорость изучаемых индикаторных реакций. С этой целью произведено сопоставление констант скорости в присутствии индивидуальных катализаторов и при добавлении в систему различных количеств второго компонента на стадии пробоподготовки каталитически активных форм.

Установлено, что константа скорости реакции окисления МДФАСК периодат-ионами, катализируемая иридием, не меняется практически до 40-кратного избытка родия. Константа скорости реакции окисления ТФАСК, также катализируемой иридием, не изменяется до соотношения Ir:Rh = 1:80. Дальнейшее увеличение содержания родия в смесях приводит к отрицательному синергетическому эффекту.

Константа скорости реакции окисления МДФАСК периодатом натрия в присутствии родия не изменяется до соотношения Rh:Ir = 40:1. Константа скорости каталитической реакции окисления (Rh) ТФАСК не изменяется до соотношения Rh:Ir = 20:1. Дальнейшее увеличение концентрации компонентов смеси приводит также к отрицательному синергетическому эффекту.

Для дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) использован метод пропорциональных уравнений, поскольку изучаемые системы отвечают всем требованиям этого метода [1]. В качестве варьируемых параметров использовано время (45 и 90 с с момента начала реакции), а в качестве измеряемого свойства системы – тангенс угла наклона ($\text{tg } \alpha$) прямых, построенных в координатах время – оптическая плотность. Значения постоянных величин K находили по формуле:

$$\text{tg } \alpha_t = K_{\text{кат, т}} [\text{катализатор}]_0.$$

Таким образом, для дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) необходимо решить следующие системы уравнений:

– по реакции окисления МДФАСК периодат-ионами:

$$\begin{cases} \text{tg } \alpha_{45} = 5,37 \cdot 10^{-2} C_{\text{Rh}} + 1,05 \cdot 10^{-3} C_{\text{Rh}}; \\ \text{tg } \alpha_{90} = 4,34 \cdot 10^{-2} C_{\text{Rh}} + 1,07 \cdot 10^{-3} C_{\text{Rh}}; \end{cases}$$

– по реакции окисления ТФАСК периодат-ионами:

$$\begin{cases} \text{tg } \alpha_{45} = 1,20 \cdot 10^{-2} C_{\text{Rh}} + 1,44 \cdot 10^{-5} C_{\text{Rh}}; \\ \text{tg } \alpha_{90} = 9,20 \cdot 10^{-3} C_{\text{Rh}} + 5,61 \cdot 10^{-6} C_{\text{Rh}}. \end{cases}$$

Полученные системы уравнений были использованы для совместного определения иридия (IV) и родия (III) в модельных смесях при различном соотношении металлов-катализаторов в системе (табл. 2, 3).

Таблица 2

Результаты дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) в модельных смесях ($C_{\text{МДФАСК}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, $C_{\text{ОХ}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ М}$, $C_{\text{Н}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$)

$C_{\text{Ir}}:C_{\text{Rh}}$ мкг/мл	Иридий, мкг		Родий, мкг	
	введено	найдено	введено	найдено
1:3	30	31 ± 5	95	120 ± 21
1:5	20	19 ± 1	100	92 ± 5
1:10	36	36 ± 1	365	378 ± 13
1:21	20	20 ± 1	440	420 ± 11



Таблица 3

Результаты дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) в модельных смесях ($C_{\text{ДФАСК}} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{ОХ}} = 8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

$C_{\text{Ir}}:C_{\text{Rh}}$ мкг/мл	Иридий, мкг		Родий, мкг	
	введено	найдено	введено	найдено
1:50	20	20 ± 1	1015	1330 ± 56
1:100	20	19 ± 1	2030	2150 ± 48
1:200	20	20 ± 1	4060	3991 ± 102

Методика дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) апробирована на образце сложного состава КП-5 (табл.4). Анализируемый образец КП-5 помимо элементов платиновой группы (Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os) содержит золото, серебро, медь, никель, железо, кобальт. В связи с этим изучено мешающее влияние этих элементов на скорость реакции окисления МДФАСК периодат-ионами. Определению не мешают 10^4 -кратные количества Co (II), Cu (II), Ni (II), 10^3 -кратные количества Pt (IV) и Pd (II), $5 \cdot 10^2$ -кратные количества Au (III), 10-кратные количества Fe (II). Мешающее влияние рутения (IV), обладающего каталитической активностью по отношению к изучаемой индикаторной реакции, устраняется на стадии подготовки каталитически активных форм иридия (IV) и родия (III) четырехкратной термообработкой хлорной кислотой.

Таблица 4

Результаты дифференциального определения иридия (IV) и родия (III) в образце сложного состава ($C_{\text{МДФАСК}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $C_{\text{ОХ}} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$, $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$)

Метод определения концентрации катализатора	Найдено иридия, мас. %	Найдено родия, мас. %
Предполагаемое содержание	$0,002 \div 0,010$	$0,03 \div 0,10$
Метод пропорциональных уравнений	$0,008 \div 0,010$	$0,09 \div 0,12$

Таким образом, п-метилдифениламин-4-сульфокислота и трифениламин-4-сульфокислота успешно использованы как индикаторные вещества для дифференциального каталитического определения иридия (IV) и родия (III).

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-3184.2004.3.

Библиографический список

1. Перес-Бендито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. М., 1991.
2. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Алешина В.В. // Журн. аналит. химии. 1986. Т.41, №8. С.1400–1404.
3. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Хмелев С.С., Баташева Н.А. // Журн. аналит. химии. 1993. Т.48, №7. С.1218–1225.
4. Муштакова С.П., Гуменюк А.П., Кожина Л.Ф., Штыкова С.С. // Журн. аналит. химии. 1999. Т.54, №7. С.749–751.

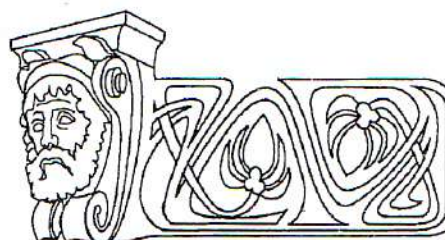
УДК [544.344.016]:[544.344.013-14+544.344.3]

ДИАГРАММА РАСТВОРИМОСТИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ВОДА – МЕТИЛОВЫЙ СПИРТ – Н.ДОДЕКАН ПРИ 25°C

К.К. Ильин, Д.Г. Черкасов

Саратовский государственный университет,
кафедра общей и неорганической химии
E-mail: ilinkk@info.sgu.ru

Методами изотермического титрования и сечений впервые изучена диаграмма растворимости системы вода – метиловый спирт – н.додекан при 25°C. Установлено, что диаграмма исследованной тройной системы характеризуется полосообразной областью расслоения и наличием двойной системы с преобладающим взаимодействием компонентов вода – метиловый спирт.



Solubility diagram of the ternary system water + methanol + n.dodecane at 25°C

K.K. Ilin, D.G. Cherkasov

Solubility diagram of the system water+methanol+n.dodecane at 25°C was studied by means of the method of isothermal titration and the method of sections for the first time. The diagram of the ternary system under study was found to be characterized by a band-like delamination region and the presence of a binary system with the predominance of water-methanol interaction.