

57
А-8

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи

В. К. АКИМОВ

**АНТИПИРИН
И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ
КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ
НА ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ**

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук
профессор А. И. БУСЕВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

1963

✓ 54
A8

ММО

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Химический факультет

На правах рукописи

В. К. АКИМОВ

АНТИПИРИН
И НЕКОТОРЫЕ ЕГО ПРОИЗВОДНЫЕ
КАК АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ
НА ПЛАТИНОВЫЕ МЕТАЛЛЫ

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук
профессор А. И. БУСЕВ

ИЗДАТЕЛЬСТВО МОСКОВСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1963

OK

Просим Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Предварительно защита назначается на 1963 г. С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химического факультета МГУ.

Дата отправки автореферата

1963 г.

Ученый секретарь
канд. хим. наук Т. Н. ЖОЛОНДКОВСКАЯ

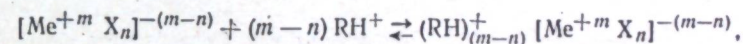
226654

Центральная научная
БИБЛИОТЕКА
Академии наук Казахской ССР

Платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) обладают рядом ценных свойств и имеют большое практическое значение. Они применяются в химической, электротехнической, приборостроительной промышленности, для создания спутников и др. Потребность в платиновых металлах увеличивается в связи с развитием новой техники.

В аналитической химии платиновых металлов, несмотря на большие успехи, еще имеется много нерешенных проблем. Так, большие трудности возникают при определении родия и иридия в присутствии друг друга, осмия в присутствии рутения, а также при разделении малых количеств платиновых металлов. Поэтому разработка новых количественных методов определения и разделения платиновых металлов является актуальной практической задачей.

В последнее время в аналитической химии широкое применение нашли благодаря работам С. И. Гусева и В. П. Живописцева антипирин и его производные. В кислых растворах они образуют, присоединяя протон, органические катионы, в форме которых взаимодействуют со многими анионными комплексами металлов:



где R — органическое основание, X — электроотрицательный адденд, Me — металл.

Образующиеся соединения в ряде случаев обладают ценными аналитическими свойствами — большим молекулярным весом, малой растворимостью в воде, способностью экстрагироваться органическими растворителями, характерной окраской и т. д.

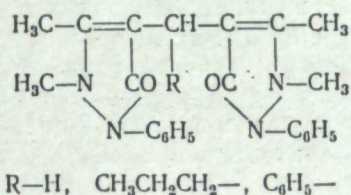
Антипирин и его производные использовались для определения и разделения многих элементов, но в аналитической

химии платиновых металлов они до сих пор, за исключением палладия, не применялись. В то же время хорошо известно, что платиновые металлы дают комплексные анионы с рядом органических и неорганических аддендов. Следовало ожидать, что в форме таких анионов они будут взаимодействовать с антипирином и его производными, образуя соединения подобные тем, которые были получены для других элементов.

В связи с этим мы считали перспективным детальное изучение комплексообразования платиновых металлов с антипирином и его производными с целью разработки, на основе полученных результатов, новых, более совершенных аналитических методов определения и разделения платиновых металлов.

Для исследования были выбраны хлоридные и бромидные анионные комплексы платиновых металлов; они обычно получают в ходе анализа.

Из производных антипирина были взяты диантипирилметан, диантипирилпропилметан и диантипирилфенилметан:



Все реагенты легко получают путем конденсации антипирина с соответствующим альдегидом.

В работе детально изучено взаимодействие осмия (IV) и иридия (IV). Взаимодействие остальных платиновых металлов рассматривалось лишь в связи с разработкой тех или иных методов определения осмия и иридия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение, состав и свойства соединений осмия (IV) и иридия (IV) с антипирином и его производными

Четырехвалентный осмий и иридий осаждаются производными антипирина из солянокислых или бромистоводороднокислых растворов в виде соединений, мало растворимых в воде, но хорошо растворимых в некоторых органических растворителях (дихлорэтан, хлороформ, ацетон, метанол).

Осадки с антипирином, наоборот, хорошо растворимы в воде и плохо растворяются в органических растворителях.

Образующиеся соединения были выделены в индивидуальном состоянии, очищены перекристаллизацией из смеси 1:1 ацетона и метанола и проанализированы на содержание металла и галогена. В табл. I приведены формулы соединений (по результатам химического анализа), а также некоторые свойства их.

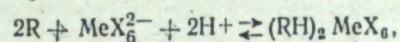
Таким образом, гексахлоро- и гексабромосоемы и иридеаты образуют с антипирином и его производными в кислых растворах соединения типа солей аммония. Механизм реакций сводится к взаимодействию органического катиона, образуемого основанием в кислой среде, и комплексного аниона OsCl_6^{2-} , OsBr_6^{2-} , IrCl_6^{2-} , IrBr_6^{2-} . Происходящие при этом

Таблица 1

Состав и некоторые свойства полученных соединений

Формула	Цвет и форма кристаллов	$\lambda_{\text{макс}}$ мкм	ϵ	Растворимость в 0,5 н. HCl (HBr) мол.л
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{H})_2\text{OsCl}_6$	желтые	346	10600	хорошо растворимо $10,7 \cdot 10^{-5}$
$(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsCl}_6$				
$(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsCl}_6$				
$(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsCl}_6$				
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{H})_2\text{OsBr}_6$	темно-красные	425	6000	хорошо растворимо $3,7 \cdot 10^{-5}$
$(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsBr}_6$				
$(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsBr}_6$				
$(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsBr}_6$				
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{H})_2\text{IrCl}_6$	темно-красные	442	4500	хорошо растворимо $14,2 \cdot 10^{-5}$
$(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{IrCl}_6$				
$(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{IrCl}_6$				
$(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{IrCl}_6$				
$(\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2 \cdot \text{H})_2\text{IrBr}_6$	темно-синие или пластинки	540	2300	—
$(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{IrBr}_6$				
$(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{IrBr}_6$				
$(\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{IrBr}_6$				
		555	2300	—
		605	4150	—
		700	2150	—

реакции можно выразить уравнением:



где R — молекулы антипирина, диантипирилметана, диантипирилпропилметана, диантипирилфенилметана; X — Cl⁻, Br⁻; Me — Os, Ir.

По мере увеличения молекулярного веса органического катиона — (C₁₁H₁₂ON₂ · H)⁺ — (C₂₃H₂₄O₂N₄ · H)⁺ — (C₂₆H₃₀O₂N₄ · H)⁺ — (C₂₉H₂₈O₂N₄ · H)⁺ уменьшается растворимость в водных растворах HCl (HBr) и возрастает растворимость в органических растворителях соответствующих соединений осмия (IV) и иридия (IV).

Бромсодержащие комплексы, как правило, менее растворимы в кислотах, чем соответствующие хлорсодержащие комплексы.

Четырехвалентный осмий и иридий хорошо экстрагируются из солянокислых и бромистоводороднокислых растворов дихлорэтаном в присутствии диантипирилметана, диантипирилпропилметана и диантипирилфенилметана. Кривые светопоглощения экстрактов и растворов чистых препаратов образующихся комплексов в дихлорэтано идентичны между собой, а молярные коэффициенты погашения практически совпадают (табл. 1).

Методом изомолярных серий было найдено, что отношение Me : реагент в экстрагирующихся соединениях равно 1 : 2, т. е. экстрагирующиеся соединения имеют тот же состав, что и выделенные в кристаллическом состоянии.

Оптическая плотность экстрактов пропорциональна концентрации в пределах 2—20 мкг/мл осмия и 4—40 мкг/мл иридия. Это позволило разработать простые фотометрические методы определения осмия и иридия.

Экстрагируемость четырехвалентного осмия и иридия зависит от кислотности водного раствора и концентрации реагента. Для соединения с диантипирилпропил- и диантипирилфенилметаном оптическая плотность экстрактов достигает максимального значения при 10-кратном избытке реагента и остается практически постоянной в широком интервале концентрации кислоты (0,5—5 н. HCl, HBr) в водной фазе. В случае соединений с диантипирилметаном интервал кислотности значительно меньше (0,5—2 н. HCl, HBr), а необходимый избыток реагента должен быть не менее 40—50-кратным. Экстрагируемость иридия (IV) из бромистоводороднокислых растворов резко падает при концентрации HBr > 2 н. Это связано, очевидно, с нестойкостью IгBr₆²⁻ в сильно кислых по

HBr растворах. Присутствие хлоридов и бромидов щелочных металлов даже в значительных концентрациях (2—2,5 мол/л) практически не сказывается на экстрагируемости осмия (IV) и иридия (IV). Также мало влияет на полноту экстракции изменение объема водной фазы от 10 до 30 мл при объеме органической фазы 10 мл.

Четырехвалентные осмий и иридий из солянокислых растворов экстрагируются соответственно на 94—96% (табл. 3) и на 98,5% (табл. 2).

Таким образом, соединения осмия (IV) и иридия (IV) с некоторыми производными антипирина характеризуются большим молекулярным весом, малой растворимостью в воде и способностью экстрагироваться некоторыми органическими растворителями (дихлорэтан, хлороформ) с образованием окрашенных экстрактов. Это позволяет использовать их для фотометрического и гравиметрического определения осмия и иридия.

Фотометрические методы

Наиболее подходящим реагентом для экстракции и последующего фотометрического определения осмия и иридия является диантипирилпропилметан, а из органических растворителей — дихлорэтан.

Для разработки фотометрических методов определения осмия и иридия необходимо было изучить поведение других платиновых металлов в условиях определения осмия и иридия.

Оказалось, что из солянокислых (0,5—5 н. по HCl) растворов хорошо экстрагируются дихлорэтаном в присутствии диантипирилпропилметана платина (II и IV) и палладий (II и IV). Процент экстракции платины (IV) и палладия (II) при 6-кратном избытке реагента составляет больше 99% (табл. 2).

Рутений (IV) в форме гидроксопентахлорорутената экстрагируется, как было найдено индикаторным методом с использованием в качестве метки изотопа Ru¹⁰⁶, на 96% (табл. 3). Для этого необходим 150-кратный избыток реагента.

Экстракты платины, палладия и рутения интенсивно окрашены и дают значительное поглощение в области максимального поглощения осмия и иридия.

Трехвалентный рутений в отличие от четырехвалентного экстрагируется плохо. Даже при экстрагировании 4%-ным раствором диантипирилпропилметана процент экстракции не превышает 6% (табл. 3). При том же небольшом избытке

Таблица 2

Экстрагируемость хлоридных комплексов платины, палладия, иридия и родия из солянокислых (1 н. HCl) растворов дихлорэтанома в присутствии диантипирилпропилметана*

Металл	Взято металла, мг	Найдено металла, мг		Процент экстракции, E	Коэффициент распределения, D**
		в водной фазе	в органической фазе		
Pt ^{IV}	5,28	0,01	5,30	99,8	—
	6,60	0,01	6,60	99,8	—
	7,92	0,01	8,00	99,8	—
Pd ^{II}	3,12	0,02	3,11	99,2	—
	6,24	0,05	6,15	99,2	—
	4,68	0,03	4,70	99,4	—
Ir ^{IV}	1,31	0,02	1,29	98,5	129
	5,24	0,08	5,15	98,5	132
	7,86	0,12	7,85	98,6	125
Rh ^{III}	5,11	4,45	0,78	15,3	0,35
	10,23	8,80	2,50	14,7	0,34
	10,23	8,80	1,54	15,0	0,35

* Экстрагировали 10 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана в дихлорэтанома.

** D = $\frac{\text{мг/мл металла в органической фазе}}{\text{мг/мл металла в водной фазе}}$

реагента (10 мл 0,1%-ного раствора в дихлорэтанома), который необходим для экстракции ~ 0,8 мг осмия, количество рутения, перешедшее в органическую фазу, столь незначительно, что не дает заметного поглощения в области максимального поглощения осмия (346 мкм и 378 мкм).

Процент экстракции родия сильно зависит от концентрации реагента и предварительной обработки раствора. Так, родий практически не экстрагируется из постоявших или прокипяченных растворов. Поскольку переведение иридия в экстрагируемую форму — гексахлороиридеат — включает операцию выпаривания растворов с конц. HCl в присутствии NaCl и пергидроля, то нами изучалась экстракция родия после предварительной обработки растворов в этих условиях.

При экстрагировании 0,2%-ным раствором диантипирилпропилметана в дихлорэтанома процент экстракции родия составляет 5—6% (объем водной фазы 20 мл, органической фазы 10 мл). Если содержание родия в водной фазе ~ 4 мг,

то количество родия, перешедшее в органическую фазу, не превышает ~ 0,2 мг. Светопоглощение экстракта, содержащего 0,2 мг родия, при $\lambda = 498$ мкм (максимум поглощения соеди-

Таблица 3

Экстрагируемость хлоридных комплексов рутения и осмия из солянокислых (1н. HCl) растворов дихлорэтанома с диантипирилпропилметанома

Концентрация раствора реагента, %*	Процент экстракции, E		
	Ru (IV) (61 мкг/мл)	Ru (III) (3,15 мкг/мл)	Os (IV) (8 мкг/мл)
0,1	33,8	0,4	96,28
0,2	41,0	0,6	94,9
1,0	80,6	1,3	—
2,0	93,5	2,8	—
3,0	95,0	3,6	—
4,0	96,5	5,6	—

* Экстрагировали 10 мл раствора реагента в дихлорэтанома указанной концентрации (объем водной фазы 20 мл).

нения иридия) незначительно. При увеличении концентрации реагента процент экстракции родия увеличивается: так, при экстрагировании 1%-ным раствором реагента E ≈ 15% (табл. 4).

Таблица 4

Экстрагируемость родия из солянокислых (1 н. HCl) растворов с диантипирилпропилметанома

Концентрация раствора реагента, %	Rh взято, мг	Rh найдено в органической фазе, мг	Процент экстракции родия, E
0,1	24,70	0,60	2,4
0,2	0,99	0,06	6,0
0,2	1,97	0,09	4,5
0,2	2,96	0,13	4,4
0,2	3,95	0,18	4,5
0,5	24,70	1,30	5,3
1,0	10,23	1,55	15,15

* Экстрагировали 10 мл раствора реагента в дихлорэтанома указанной концентрации (объем водной фазы 20 мл).

Из бромистоводороднокислых растворов хорошо экстрагируются с образованием окрашенных экстрактов платина (II и IV), палладий (II и IV), четырехвалентный рутений, а также уже и трехвалентный рутений и родий, что исключает возможность фотометрического определения осмия и иридия в присутствии других платиновых металлов в форме бромидных комплексов.

После детального изучения взаимодействия четырехвалентного осмия и иридия с производными антипирина, а также изучения поведения других платиновых металлов в условиях комплексообразования осмия и иридия, был разработан экстракционно-фотометрический метод определения осмия в присутствии рутения и иридия в присутствии родия. Методы просты в выполнении и заключаются в следующем.

Определение осмия. Солянокислый раствор (3—6 н. HCl), содержащий осмий в форме OsCl_6^{2-} и рутений, нагревается с солянокислым гидразином или гидразинсульфатом в течение 10—15 мин до перехода темно-красной окраски раствора в слабожелтую. Рутений восстанавливается при этом до трехвалентного состояния. После охлаждения раствор переносится в делительную воронку и осмий экстрагируется 10 мл 0,1%-ного раствора диантипирилпропилметана в дихлорэтане. Оптическая плотность экстракта измеряется при 346 мкм или 378 мкм, содержание осмия находится по калибровочной кривой. Метод позволяет определять 2—20 мкг/мл осмия в присутствии 40 мг рутения. Ошибка определения $\pm 10\%$ (табл. 5).

Определение иридия. Раствор, содержащий иридий и не более 4 мг родия, трижды выпаривается на водяной бане с концентрированной HCl в присутствии NaCl и пергидроля до влажных солей для перевода иридия в IrCl_6^{2-} . Остаток растворяется в воде, раствор переносится в делительную воронку и иридий экстрагируется 10 мл 0,2%-ного раствора диантипирилпропилметана в дихлорэтане. Оптическая плотность экстракта измеряется при 498 мкм, содержание иридия находится по калибровочной кривой. Метод позволяет определять 4—40 мкг/мл иридия в присутствии до 4 мг родия с точностью $\pm 10\%$ (табл. 5).

Таблица 5

Спектрофотометрическое определение осмия и иридия с диантипирилпропилметаном

Взято, мкг		Введено, мг		Найдено, мкг		Ошибка, %	
Os	Ir	Ru	Rh	Os	Ir	Os	Ir
19,0	—	6,10	—	19,0	—	0,0	—
38,0	—	30,51	—	39,7	—	4,5	—
57,0	—	27,46	—	62,5	—	9,6	—
171,2	—	18,30	—	163,0	—	-4,8	—
152,1	—	36,61	—	150,0	—	-1,3	—
133,1	—	45,76	—	141,0	—	5,9	—
114,1	—	18,30	—	110,0	—	-3,6	—
—	38,6	—	0,988	—	40,5	—	4,9
—	77,2	—	4,09	—	75,3	—	-2,5
—	347,6	—	4,09	—	351,4	—	1,1
—	38,6	—	2,04	—	36,7	—	-4,9
—	154,5	—	3,952	—	152,5	—	-1,2
—	77,2	—	1,976	—	81,1	—	5,0
—	231,7	—	1,02	—	237,5	—	2,5

Гравиметрические методы

Поскольку разработка гравиметрических методов для осмия и иридия имеет практическое значение, то нами была изучена возможность использования полученных соединений четырехвалентного осмия и иридия с производными антипирина для этой цели.

Наиболее подходящими реагентами для гравиметрического определения осмия и иридия следует считать диантипирилметан (при осаждении из бромистоводороднокислых растворов) и диантипирилпропилметан (при осаждении из солянокислых растворов). Диантипирилфенилметан непригоден вследствие малой растворимости его солянокислой и бромистоводороднокислой соли. По этой же причине нецелесообразно применять и диантипирилпропилметан при осаждении из бромистоводороднокислых растворов.

Для выбора оптимальных условий осаждения было изучено влияние на растворимость осадков концентрации кислоты, реагента и хлоридов щелочных металлов.

Растворимость гексахлороосмеата и иридеата диантипирилпропилметана и гексабромосмеата диантипирилметана возрастает при увеличении концентрации HCl (HBr) и уменьшается при добавлении реагента (рис. 1—3). Так, раствори-

мость в 2,0 н. растворе HCl (1,5 н. HBr) соответственно составляет $6,1 \cdot 10^{-5}$; $7,3 \cdot 10^{-5}$; $8,5 \cdot 10^{-5}$ мол/л; в 0,5 н. растворе HCl (HBr), содержащем $15 \cdot 10^{-5}$ мол/л реагента— $0,1 \cdot 10^{-5}$; $0,8 \cdot 10^{-5}$; $0,8 \cdot 10^{-5}$ мол/л.

В присутствии NaCl растворимость соединения иридия несколько уменьшается, растворимость соединений осмия остается

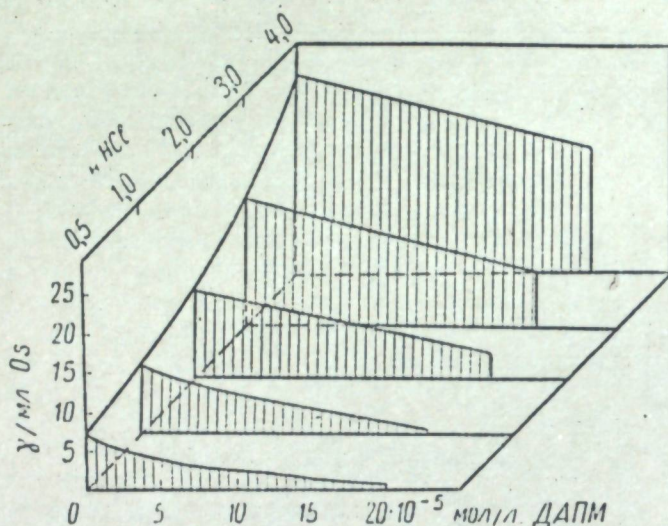


Рис. 1. Влияние на растворимость $(C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot H)_2OsCl_6$ концентрации HCl и диантипирилпропилметана (ДАПМ)

ся практически постоянной. Однако большие количества ($>2,0$ мол/л) хлоридов и бромидов нежелательны, так как приводят к осаждению самих реагентов в виде соответствующих солей.

На основании полученных данных был разработан гравиметрический метод определения осмия и иридия.

Методика определения заключается в следующем.

К 60—70 мл солянокислого (0,1—0,5 н.) или соответственно бромистоводороднокислого раствора, содержащего осмий в форме $OsCl_6^{2-}$, $OsBr_6^{2-}$ или иридий в форме $IrCl_6^{2-}$, медленно, при перемешивании добавляется 2%-ный раствор диантипирилпропилметана (диантипирилметана — при осаждении из бромистоводороднокислых растворов) в уксусной кислоте 1:1 до тех пор, пока прибавление новой порции реагента не вызывает образования осадка. Затем прибавляется еще 1 мл раствора реагента и раствор с осадком оставляется на 2—3 часа. Полученный осадок отфильтровывается через ти-

гель с фильтрующим дном № 4, промывается 4—5 раз 0,05—0,1%-ным раствором реагента в 0,5 н. HCl (HBr), высушивается до постоянного веса при 100—110° и взвешивается*.

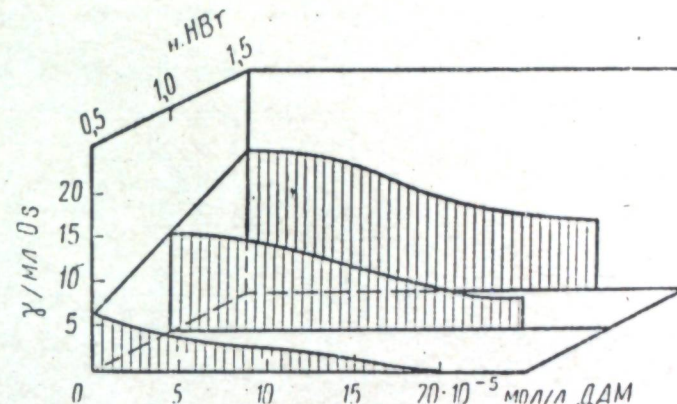


Рис. 2. Влияние на растворимость $(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)_2OsBr_6$ концентрации HBr и диантипирилметана (ДАМ)

Как видно из табл. 6, с помощью диантипирилметана и диантипирилпропилметана можно определять 5—13 мг осмия или иридия путем осаждения и взвешивания в форме $(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)_2OsBr_6$; $(C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot H)_2OsCl_6$; $(C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot H)_2IrCl_6$. Погрешность определения $\pm 3\%$.

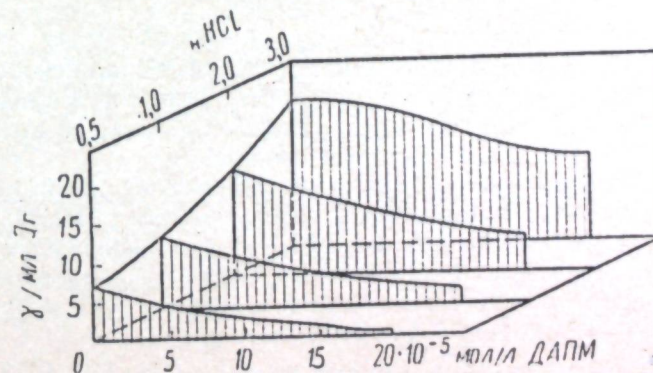


Рис. 3. Влияние на растворимость $(C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot H)_2IrCl_6$ концентрации HCl и диантипирилпропилметана (ДАПМ).

* Большой молекулярный вес получающихся соединений, а следовательно, и малый фактор пересчета на металл делает незначительной ошибку, связанную с необходимостью применения в качестве промывной жидкости раствора, содержащего некоторое количество неуглеводородных при высушивании веществ.

Таблица 6

Гравиметрическое определение осмия и иридия с помощью производных антипирина

Форма осаждения	Взято, мг		Найдено, мг		Ошибка, %	
	Os	Ir	Os	Ir	Os	Ir
$(C_{20}H_{30}O_2N_4 \cdot H)_2OsCl_6$ $F = 0,1503$	6,06	—	6,15	—	1,5	—
	8,65	—	8,55	—	-1,1	—
	4,33	—	4,47	—	3,2	—
	10,38	—	10,16	—	-2,1	—
	12,98	—	12,75	—	-1,8	—
$(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)_2OsBr_6$ $F = 0,1314$	4,11	—	4,20	—	2,2	—
	3,69	—	3,69	—	0,0	—
	5,75	—	5,66	—	-1,5	—
	8,21	—	8,03	—	-2,2	—
	7,80	—	7,88	—	1,0	—
$(C_{20}H_{30}O_2N_4 \cdot H)_2IrCl_6$ $F = 0,1523$	—	5,24	—	5,19	—	-0,9
	—	10,48	—	10,14	—	-3,2
	—	13,10	—	13,13	—	0,2
	—	8,52	—	8,68	—	1,9
	—	6,55	—	6,55	—	0,0

Определению мешают платина и палладий, образующие с производными антипирина малорастворимые соединения. Рутений и родий хотя и не дают таковых, однако заметно соосаждаются с осадками осмия и иридия.

При осаждении из солянокислых растворов, как было найдено с использованием изотопа Ru^{106} , рутений (IV и III) соосаждается в количестве 2—3%. При осаждении из бромистоводороднокислых растворов количество соосаждающегося четырехвалентного рутения увеличивается до 20% и трехвалентного рутения — до 7%.

Экстракционное разделение иридия и родия, платины и родия, палладия и родия при помощи диантипирилпропилметана

Различие в экстрагируемости иридия (IV), платины (IV), палладия (II) и родия (III) (табл. 2) было использовано нами для разработки экстракционного метода разделения малых

количеств родия и иридия, родия и платины, родия и палладия с помощью диантипирилпропилметана.

Перед разделением раствор, содержащий платиновые металлы, выпаривается с концентрированной HCl, NaCl и пергидролем до влажных солей. Для полного перевода платиновых металлов в хлоридные комплексы эта операция повто-

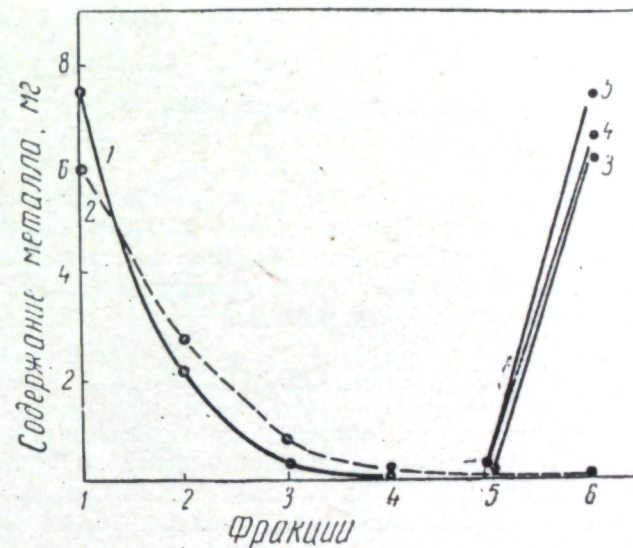


Рис. 4. Экспериментальные кривые распределения родия (1), иридия (3), платины (4) и палладия (5). Теоретические кривые распределения родия (2) и иридия (3) (практически совпадает с экспериментальной кривой)

ряется трижды. Поскольку в процессе экстракции часть четырехвалентного иридия может восстановиться до трехвалентного, то операцию выпаривания раствора необходимо повторять перед каждым очередным экстрагированием. Кроме того, было найдено, что процесс экстракции хлоридного комплекса родия необратим, так как при встряхивании экстракта с 1 н. HCl родий не переходит в заметных количествах в водную фазу. Для реэкстракции родия из органической фазы встряхивают экстракт с раствором 25%-ной HNO_3 (при этом реэкстрагируются также платина, палладий и иридий). Реэкстракт обрабатывают затем с концентрированной HCl и NaCl для перевода платиновых металлов в хлориды.

Разделение выполнялось в делительных воронках по схеме

Буша и Денсена. Для экстракции использовался 1%-ный раствор диантипирилпропилметана в дихлорэтане. Объем органической фазы равнялся 10 мл, водной — 20 мл, концентрации кислоты — 1 н. HCl.

Полученные экспериментальные кривые распределения родия и иридия оказались близкими к рассчитанным по формуле $p = \frac{k \cdot v_x}{k \cdot v_x + v_y}$ (рис. 4), где p — часть металла, оставшаяся в водной фазе после первой экстракции; v_x и v_y — объем водной и органической фазы соответственно; $k = \frac{1}{D}$; D — коэффициент распределения.

После 9-ступенчатого экстракционного разделения мы получали в 1-й фракции спектрально чистый по Ir, Pt, Pd препарат родия. Для получения же спектрально чистых препаратов Ir, Pt, Pd по родию необходимо проводить разделение с большим числом ступеней экстракции.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Соединения типа солей аммония, образующиеся при взаимодействии гексахлоро- и гексабромосмеатов и иридеатов с органическими основаниями, известны давно. Они, как правило, хуже растворимы в воде, чем гексахлоро- и гексабромосмеаты и иридеаты щелочных металлов, и, в отличие от последних, хорошо растворяются в органических растворителях.

Некоторые из органических оснований использовались для гравиметрического (стрихнин, бруцин, акридин, 2-фенилбензотиазол, хлорид тетрафениларсония) и фотометрического (хлорид тетрафениларсония, бромид тетрафенилфосфония) определения осмия и иридия, а также для экстракционного разделения платиновых металлов (хлорид тетрафениларсония, трибутилфосфат, амины жирного ряда) и отделения их от благородных металлов.

Исследования, проведенные нами, показали, что антипирин и его производные, так же как и другие органические основания, образуют в кислых растворах с гексахлоро- и гексабромосмеатами и иридеатами аммония соединения типа солей аммония. Механизм реакций заключается во взаимодействии органического катиона, образуемого основанием в кислой среде, и комплексного аниона $OsCl_6^{2-}$, $OsBr_6^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$. По мере увеличения молекулярного веса и гидрофобности катиона в ряду $(C_{11}H_{12}ON_2 \cdot H)^+$ — $(C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot H)^+$ — $(C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot H)^+$ —

— $(C_{29}H_{28}O_2N_4 \cdot H)^+$ уменьшается растворимость в воде и увеличивается растворимость соответствующих соединений осмия и иридия в органических растворителях, несмешивающихся с водой (дихлорэтан, хлороформ). Трехзарядные анионы ($RhCl_6^{3-}$) экстрагируются хуже, чем двухзарядные ($OsCl_6^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$, $PtCl_6^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$). Двухзарядные гидратированные анионы $Ru(H_2O)Cl_5^{2-}$, $Ir(H_2O)Cl_5^{2-}$ экстрагируются хуже, чем анионы $RuOHCl_5^{2-}$, $IrCl_6^{2-}$. С увеличением размера аниона резко увеличивается экстрагируемость его. Так, родий (III) и рутений (III), плохо экстрагирующиеся дихлорэтаном из солянокислых растворов, хорошо экстрагируются из бромистоводороднокислых растворов. Эти данные хорошо соответствуют существующим в настоящее время представлениям об экстракции анионов.

Соединения четырехвалентного осмия и иридия с некоторыми производными антипирина обладают ценными аналитическими свойствами: большим молекулярным весом и, следовательно, малым фактором пересчета на металл, постоянством состава и малой растворимостью осадков в воде, способностью растворяться и экстрагироваться дихлорэтаном с образованием окрашенных экстрактов. Это было использовано нами для разработки экстракционно-фотометрических и гравиметрических методов определения осмия и иридия. Различие экстрагируемости галогенидных соединений платиновых металлов с диантипирилпропилметаном было использовано для экстракционного разделения малых количеств иридия и родия, а также платины и родия, палладия и родия.

Разработанный нами экстракционно-фотометрический метод определения осмия с помощью диантипирилпропилметана не уступает по чувствительности широко распространенному тиомочевинному методу; по селективности же он превосходит все известные фотометрические методы определения осмия, позволяя определять 2—20 мкг/мл осмия в присутствии до 40 мг рутения.

Диантипирилпропилметан позволяет определять осмий в широком интервале концентрации кислоты (1—5 н. HCl) и хлоридов (до 2,5 мол/л NaCl). Таким образом, названный реагент превосходит ранее предложенный хлорид тетрафениларсония. Метод может быть применен к анализу солянокислых дистиллятов и других растворов осмия после перевода его в $OsCl_6^{2-}$.

Экстракционно-фотометрический метод определения ири-

для с помощью диантипирилпропилметана по чувствительности равен известному методу с применением смеси кислот, уступая в этом отношении большинству других фотометрических методов определения иридия. Однако по селективности он выгодно отличается от них, позволяя определять до 4 мкг/мл иридия в присутствии 4 мг родия в исходном растворе.

Определению не мешают большие концентрации хлоридов (до 2,5 моль/л NaCl) и кислоты (0,5—5 н. HCl) в отличие от метода с применением бромида тетрафенилфосфония.

Метод, вероятно, может быть применен к анализу любых растворов иридия после переведения его в IrCl_6^{2-} .

Экстракционно-фотометрические методы, по нашему мнению, перспективны для определения платиновых металлов. Платиновые металлы очень близки по своим химическим свойствам и вследствие этого очень трудно подобрать селективный реагент для каждого из них. Во-вторых, растворы всех платиновых металлов в большинстве своем ярко окрашены. Поэтому даже в тех случаях, когда удается подобрать достаточно селективный реагент, то другие платиновые металлы мешают определению в той или иной степени собственной окраской раствора.

Гравиметрические методы определения осмия и иридия при помощи диантипирилметана и диантипирилпропилметана выгодно отличаются от многих других гравиметрических методов тем, что не требуют, во-первых, прокаливании осадка до металла и, во-вторых, позволяют благодаря небольшому фактору пересчета на металл определять миллиграммовые количества осмия и иридия с большой точностью. Недостатком этих методов является их малая селективность: определению мешают все платиновые металлы.

Различие в проценте экстракции осмия (IV) и рутения (III), иридия (IV) и родия (III) было использовано нами для разработки экстракционно-фотометрического метода определения осмия в присутствии рутения и иридия в присутствии родия. Это обстоятельство может быть использовано также и для экстракционного разделения малых количеств платиновых металлов, что имеет особенно большое значение для разделения иридия и родия.

Нами было рассмотрено разделение с помощью диантипирилпропилметана иридия и родия, платины и родия, палладия и родия. Для количественного отделения Ir, Pt и Pd от Rh достаточно 9 ступеней экстракции.

Следует отметить возможность использования диантипирилпропилметана для экстракционного отделения платины и палладия от иридия (III), а также для группового отделения платины, палладия, иридия, осмия и рутения от некоторых неблагородных металлов, например никеля и селена, которые не экстрагируются дихлорэтаном в присутствии диантипирилпропилметана*.

Выводы

1. Изучено взаимодействие четырехвалентного осмия и иридия с антипирином и некоторыми его производными и при этом впервые получены гексахлороосмеаты, гексабромосмеаты, гексахлоронридеаты и гексабромонридеаты антипирина, диантипирилметана, диантипирилпропилметана и диантипирилфенилметана. Различными методами установлен состав соединений и изучены некоторые свойства их.

2. Исследованы условия экстракции четырехвалентного осмия и иридия дихлорэтаном в присутствии диантипирилметана, диантипирилпропилметана и диантипирилфенилметана. Изучены спектры поглощения экстрактов.

3. Изучены процессы экстракции галогенидных комплексов рутения, родия, платины и палладия с диантипирилпропилметаном дихлорэтаном.

4. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения осмия в присутствии рутения с помощью диантипирилпропилметана. Метод позволяет определять 2—20 мкг/мл осмия в присутствии до 40 мг рутения с погрешностью $\pm 10\%$.

5. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения 4—40 мкг/мл иридия в присутствии до 4 мг родия с помощью диантипирилпропилметана. Погрешность определения $\pm 10\%$.

6. Изучена растворимость и условия осаждения осмия (IV) и иридия (IV) производными антипирина. На основе полученных данных разработаны гравиметрические методы определения осмия и иридия в форме $(\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsBr}_6$; $(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{OsCl}_6$; $(\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H})_2\text{IrCl}_6$.

7. Показана возможность экстракционного разделения малых количеств иридия и родия, платины и родия, палладия и родия с помощью диантипирилпропилметана.

Основное содержание диссертационной работы опубликовано в следующих статьях:

* Экстракционное разделение селена и теллура является предметом отдельной работы.

- Акимов В. К. Тезисы докладов конференции молодых ученых химфака МГУ. Химич. ф-тет МГУ, 1962.
- Бусев А. И., Акимов В. К. «Журн. неорган. химии», 7, 2071, 1962.
- Бусев А. И., Акимов В. К. «Журн. аналит. химии», 17, 979, 1962.
- Бусев А. И., Акимов В. К. «Журн. неорган. химии», 8, 314, 1963.
- Бусев А. И., Акимов В. К. «Вестн. Моск. ун-та», сер. химии, 1, 43, 1963.
- Бусев А. И., Акимов В. К. «Журн. аналит. химии» (в печати).
- Бусев А. И., Акимов В. К. «Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания по анализу благородных металлов», 1963 (в печати).
-

