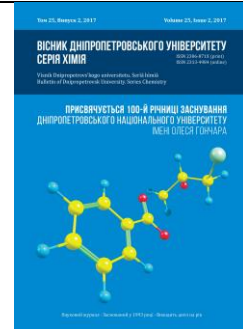




Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія
Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry

p-ISSN 2306-871X, *e*-ISSN 2313-4984
journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 543.43:54.412.2

THE FEATURES OF THE COMPLEXATION OF 3-METHYL-2,6-DIMERCAPTO-1,4-THIOPYRONE WITH THE VARIOUS CHEMICAL FORMS OF RHODIUM(III)

Svetlana N. Khudyakova*, Andriy B. Vishnikin

Oles Honchar Dnipro National University, 72 Gagarin Ave, Dnipro, 49010, Ukraine
Received 26 November 2017; revised 28 November 2017; accepted 27 December 2017

Abstract

The features of the interaction of rhodium(III) sulfate and chloride complexes with 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone (MDT) in the wide range of acidity from pH 5 to 2 M H₂SO₄ (4 M HCl) have been theoretically substantiated and described. The molar ratio of metal to the organic ligand was determined by the method of continuous variation, titration of various chemical forms of rhodium(III) by MDT solution with potentiometric or amperometric indication of the end point of titration. It was established that depending on the nature of the chemical forms of Rh(III), excess reagent, the acidity of the medium, various insoluble compounds are formed in which the molar ratio of Rh(III) to MDT varies from 1 : 1 to 1 : 2. When 1–100 μg / ml of rhodium(III) in the form of both sulfate and chloride complexes are titrated with MDT solution by potentiometric method, compounds with ratios of 1 : 1 (*S_r* < 0.06) are formed. The obtained results are the basis for the development of not only methods of electroanalytical determination of Rh(III), but also of sorption methods. The latter use solid-phase reaction of Rh(III) with MDT for quantitative sorption preconcentration of various chemical forms of rhodium(III), including its polymeric sulfate complexes.

Keywords: rhodium(III); 3-methyl-2,6-dimercapto-1,4-thiopyrone; spectrophotometry; potentiometry; amperometry

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ 3-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТІОПІРОНУ З РІЗНИМИ ХІМІЧНИМИ ФОРМАМИ РОДІЮ(III)

Світлана М. Худякова*, Андрій Б. Вишнікін

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Теоретично обґрунтовано та описано особливості взаємодії сульфатних та хлоридних комплексів родію(III) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (МДТ) у широкому інтервалі кислотності від pH 5 до 2 M H₂SO₄ (4 M HCl). Молярне співвідношення металу до органічного ліганду встановлено методом молярних відношень, титруванням різних хімічних форм родію(III) розчином МДТ з потенціометричною або амперометричною індикацією кінцевої точки титрування. Показано, що в залежності від природи хімічних форм Rh(III), надлишку реагента, кислотності середовища утворюються малорозчинні сполуки, в яких молярне співвідношення Rh(III) до МДТ складає 1 : 1 або 1 : 2. При потенціометричному титруванні розчином МДТ 1–100 мкг/мл родію(III) у вигляді сульфатних або хлоридних комплексів утворюються комплексні сполуки зі співвідношенням 1 : 1 (*S_r* < 0.06). Отримані результати є підґрунтям для розробки не тільки методик електроаналітичного визначення Rh(III), але і сорбційного. В останніх використовується твердофазна реакція Rh(III) з МДТ з метою кількісного сорбційного концентрування різних хімічних форм родію(III), включаючи його полімерні сульфатні комплекси.

Ключові слова: родій(III); 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопірон; спектрофотометрія; потенціометрія; амперометрія

*Corresponding author: e-mail address: khudyakova@i.ua

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ 3-МЕТИЛ-2,6-ДИМЕРКАПТО-1,4-ТИОПИРОНА С РАЗЛИЧНЫМИ ХИМИЧЕСКИМИ ФОРМАМИ РОДИЯ(III)

Светлана Н. Худякова*, Андрей Б. Вишник

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

Теоретически обоснованы и описаны особенности взаимодействия сульфатных и хлоридных комплексов родия(III) с 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопироном (МДТ) в широком интервале кислотности от pH 5 до 2 M H₂SO₄ (4 M HCl). Молярное соотношение металла к органическому лиганду установлено методом молярных соотношений, титрованием различных химических форм родия(III) раствором МДТ с потенциометрической или амперометрической индикацией конечной точки титрования. Показано, что в зависимости от природы химических форм Rh(III), избытка реагента, кислотности среды образуются малорастворимые соединения, в которых молярное соотношение Rh(III) к МДТ составляет 1 : 1 или 1 : 2. При потенциометрическом титровании раствором МДТ 1–100 мкг/мл родия(III) в виде сульфатных или хлоридных комплексов образуются комплексные соединения с соотношением 1 : 1 ($S_r < 0.06$). Полученные результаты являются основой для разработки не только методик электроаналитического определения Rh(III), но и сорбционного. В последних используется твердофазная реакция Rh(III) с МДТ с целью количественного сорбционного концентрирования различных химических форм родия(III), включая его полимерные сульфатные комплексы.

Ключевые слова: родий(III); 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирон; спектрофотометрия; потенциометрия; амперометрия

Вступ

Благородні метали (БМ), включаючи родій, володіють рядом унікальних хіміко-фізичних властивостей. Збільшення попиту на них пов'язано з розвитком сучасних хімічних технологій, використанням наноматеріалів у різних сферах, включаючи медицину. Родій застосовується в електроніці і електротехніці у вигляді різних сплавів, а також зносостійких і корозійностійких покриттів; у гомогенному і гетерогенному каталізі, у тому числі в каталітичних фільтрах-нейтралізаторах вихлопних газів автомобілів; при виробництві скла (сплав платина-родій – фільтри для скляних ниток) для рідкокристалічних екранів і дзеркал для потужних лазерних систем, а також для виробництва дифракційних ґраток спектральних приладів.

В Україні БМ добувають, в основному, із вторинної сировини, і найбільш складною аналітичною задачею є визначення малих і ультрамалих вмістів зазначених металів у продуктах її переробки. Незважаючи на високу чутливість сучасних методів, пряме визначення металів платинової групи (МПГ) і родію у тому числі ускладнене внаслідок впливу заважаючих матричних компонентів.

У ході визначення слідів родію у складних об'єктах використання різних прийомів попереднього концентрування сприяє розвитку різних високочутливих методів: дисперсійна рідинно-рідинна мікроекстракція [1] і твердофазна екстракція [2–8] у комбінації з полум'яною або

електротермічною атомно-абсорбційною спектрометрією; міцелярна екстракція зі спектрофотометричним детектуванням аналіта [9].

Розвиток методів концентрування, особливо в останнє десятиріччя, показав перспективність сорбційного концентрування МПГ, у тому числі із розчинів переробки вторинної сировини, що забезпечує високі коефіцієнти концентрування елементів та відрізняється найбільшою технологічністю, екобезпечністю та легкістю автоматизації [10]. Сорбційне вилучення МПГ зазвичай здійснюється з розчинів, що отримані шляхом розкладання матеріалів (розчинення в кислотах, хлорування, плавлення). Ці розчини містять різні за стійкістю і хімічною інертністю комплекси платинових металів. Крім того, розчини МПГ схильні до впливу процесів аквації та гідролізу. При цьому дуже різна кінетична активність відповідних сполук по відношенню до перетворень внутрішньої координаційної сфери металів. Сорбція йонів МПГ з таких розчинів ускладнена, і багато цінних компонентів може бути втрачено, тому важлива висока ефективність сорбентів. Майже усі сучасні методи розділення: екстракційні, йонообмінні, осадові – створені для хлоридних систем.

Згідно з [11], комплекси [RhCl₆]³⁻ домінують у хлориднокислих розчинах з концентрацією хлоридної кислоти $C \geq 6$ моль/л. У ході зниження кислотності

середовища відбуваються складні перетворення, що включають гідратацію, гідроліз, ізомеризацію та полімеризацію. У таких системах формуються аквахлорокомплекси родію(III) загальної формули $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ ($0 < n < 6$), цис- та транс- ізомери складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ та $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$. У процесі полімеризації утворюються біядерні комплекси $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$. Оптичні характеристики різноманітних хлоридних комплексів родію(III) добре вивчені та опубліковані у ряді робіт [11–13].

В афінажній практиці використовуються процеси, що приводять до сульфатних та сульфатно-хлоридних середовищ. З метою пояснення тенденцій, що відмічають у ході утворення різних аквахлорокомплексів родію(III) у випадку зміни складу розчину, досліджено взаємні перетворення хлоридних та сульфатних комплексів родію(III) у «м'яких» умовах, що наближені до протікання хімічних перетворень в аналітах. У сульфатно-хлоридних розчинах іон $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ виявляє здатність до акваатації. При цьому спочатку в таких розведених розчинах утворюється комплекс $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]^{2-}$. Кінцевою стійкою формою, що домінує вже через дві доби за умов кімнатної температури, є комплекс складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^-$ [11; 12; 14–16]. Комплекс такого ж складу ідентифікований після додавання хлоридної кислоти до свіжоприготовленого на фоні 0.01–2 М H_2SO_4 та витриманого протягом 3 місяців сульфатного розчину родію(III) [17] або у разі перетворення «жовтого» сульфату родію(III) у сульфатно-хлоридних розчинах через 8–10 год при 75 °С та через 4 міс. при 20 °С [18]. Великий вміст SO_4^{2-} -іонів у такому розчині не надає стабілізуючого впливу на сульфатокомплекс за цих умов.

У ході роботи з продуктами переробки вторинної сировини часто доводиться стикатися з сульфатними розчинами, в яких МПГ існують у вигляді кінетично інертних сульфатних комплексів. При цьому вони важко сорбуються, порівняно з відповідними хлорокомплексами, що особливо характерно для Родію. Спосіб переведення Rh(III) в реакційноздатний стан багато в чому залежить від типу реагента, що використовується у різних методах визначення даного йону і в сорбційних методах зокрема.

На сьогодні найменше вивчені комплексні сульфати родію(III), у порівнянні з його

хлоридними комплексами. Відомо, що у розчинах сульфату родію(III) в залежності від концентрації кислоти та Rh(III) останній може утворювати різноманітні хімічні форми, серед яких є як моноядерні, у тому числі аніонні, так і дуже стійкі полімерні аквагідрокосульфати [10; 17–24]. За результатами дослідів по розподілу «жовтого» сульфату родію(III) між водним слабкоокислим розчином (0.1 М HCl або 0.05 М H_2SO_4) та іоннообмінними смолами встановлено домінування катіонних форм Rh(III) і зроблено висновок про наявність досить значної домішки аніонної форми [18]. На підставі порівняння коефіцієнтів розподілу аквагідрокосульфатних форм родію(III) між розчином та іоном було доведено, що у ході підкислення розчинів до 1 М HCl за умов кімнатної температури впродовж 7 год відповідні хімічні форми не перетворюються на хлоридні [18]. На підставі результатів хроматографії та електрофорезу зроблено припущення, що у розчині «жовтого» сульфату Rh(III) в 1 М H_2SO_4 існують полімерні аквагідрокосокомплекси, що містять йони SO_4^{2-} або HSO_4^- [24]. Методами іонного обміну, електрофорезу, а також за електронними спектрами поглинання та окисно-відновними реакціями встановлено, що у ході електрохімічного розчинення сплава Cu–Rh (10 % Rh) родій у сульфатних розчинах ($C_{\text{Rh}}=1 \cdot 10^{-3}$ – $7 \cdot 10^{-3}$ М; 1.5 М H_2SO_4 – 1.4 М Na_2SO_4) знаходиться переважно у вигляді аніонних аквагідрокосульфатокомплексів родію(III), подібно до «жовтого» сульфату Rh(III), з $\lambda_{\text{max}}=407$ нм. При цьому зроблено припущення, що це комплекси з монодентатною координацією SO_4^{2-} -іонів $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$ або $[\text{Rh}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{SO}_4)_q]^{k-}$ [11]. Згідно даних [17; 22] у $2.5 \cdot 10^{-4}$ М розчинах сульфатних комплексів родію(III) існують частинки складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ та ін.

Роботи [19–22] присвячено дослідженню стану та комплексоутворенню Rh(III) у сульфатнокислих розчинах для наукового забезпечення процесів вилучення та афінажа родію. Описано механізми утворення полімерних сульфатів родію(III) у розчинах та у твердій фазі. При $\text{pH} > 1.6$ відбувається утворення комплексних форм, що містять OH-містки, а у ході подальшої конденсації утворюється суміш олігомерів з подвійними $\mu\text{-SO}_4$, $\mu\text{-OH}$ та змішаними гідрокосульфатними містками. При цьому автори [19–21] дотримуються думки, що в процесі отримання сульфатнокислового розчину Rh(III)

($pH < 1$) можна виключити можливість утворення ОН-форм та розглядають утворення олігомерних комплексів родію(III) тільки на основі сульфатних містків. У цих же роботах доведено, що в сульфатнокислих водних розчинах з концентрацією за металом $C_{Rh} = 0.2 - 2$ моль/л існують дві взаємозв'язані системи моноядерних та поліядерних комплексів. У першій системі домінує лабільна іонна пара $\{[Rh(H_2O)_6]^{3+} \cdot SO_4^{2-}\}^+$ та продукти її трансформації, а у другій домінують біядерні комплекси з подвійними $(\mu-SO_4)_2$ та $(\mu-SO_4)(\mu-OH)$ -містками. Розподіл металу поміж цими системами – $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$ і $Rh_2(\mu-SO_4)(\mu-OH)(H_2O)_8]^{3+}$ – визначається рівноважною кислотністю розчину. Збільшення концентрації H_2SO_4 при $C_{Rh} = 0.2 - 2$ моль/л приводить до утворення поліядерних комплексів. У кислих водних розчинах за умови кімнатної температури при $C_{Rh} > 0.2$ моль/л домінуючою формою родію є комплекс $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$, що утворюється з нестійкої іонної пари $\{[Rh(H_2O)_6]^{3+} \cdot SO_4^{2-}\}^+$.

Моноядерні сульфатні комплекси родію(III) $[Rh(H_2O)_4(SO_4)]^+$, транс- $[Rh(H_2O)_2(SO_4)_2]^-$ та цис- $[Rh(H_2O)_2(SO_4)_2]^-$, $[Rh(SO_4)_3]^{3-}$, що утворюється з іонної пари $\{[Rh(H_2O)_6]^{3+} \cdot SO_4^{2-}\}^+$, не є домінуючими формами у водних розчинах [22]. При цьому визначено умови їх утворення у розчині, а також концентраційні параметри та кислотність, за яких частка мономерів максимальна [16; 22].

Зазвичай для вилучення МПГ і родію зокрема з різних розчинів використовують нітроген- та сульфурвмісні сорбенти. У цьому контексті, є необхідність пошуку нових комплексоутворюючих реагентів з метою отримання на їх основі ефективних сорбентів для селективного концентрування та експресного визначення родію(III) у різних об'єктах, у тому числі у розчинах переробки вторинної сировини. Електроліт для отримання гальванопокриття являє собою розчин комплексу сульфату родію(III) з концентрацією за металом у діапазоні 1–10 г/л при $pH < 1$.

Таким чином, цікавим є дослідження комплексоутворення сульфатних форм родію(III) з 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тіопіроном (МДТ) з метою його визначення у відповідних об'єктах гальванічного виробництва, включаючи стічні і промивні води покриттів після родіювання.

Мета даної роботи – описати комплексоутворення різних хімічних форм родію(III) з МДТ у розчинах, наближених до виробничих.

Результати та їх обговорення

Хімічні форми родію(III) у вихідних розчинах. У роботі використовували розчини сульфатних та хлоридних комплексних форм Rh(III), які до початку дослідження було витримано не менше 3 місяців після їх приготування з метою отримання розчинів, наближених до виробничих. Відомо, що у «зістарених» сульфатних, хлоридних або сульфатно-хлоридних технологічних та стічних водах встановлюються певні рівноваги між хімічними формами Rh(III). Згідно [11; 14–17] з більшою імовірністю комплекс складу $[Rh(H_2O)_2Cl_4]^-$ є рівноважною формою існування Родію в промислових сульфатно-хлоридних електролітах, оскільки склад хлорокомплексів родію(III) визначається концентрацією хлорид-іонів та загальним сольовим фоном, що створює «дефіцит» води. При цьому вплив кислотності проявляється несуттєво.

Для ідентифікації хімічних форм Rh(III) проведено аналіз літературних даних та їх співставлення з експериментальними спектрами вихідних розчинів Rh(III) (рис. 1).

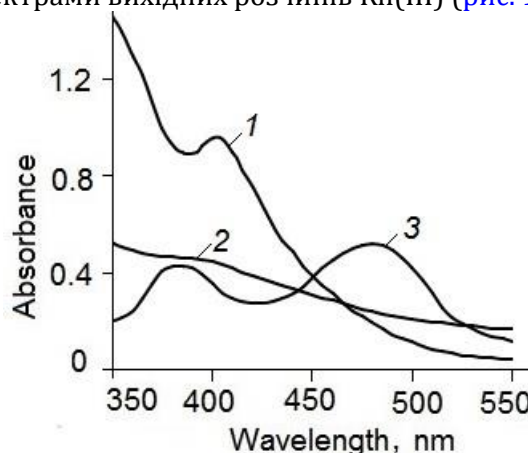


Fig. 1. Absorption spectra of freshly prepared solutions (1) and aged solutions (2, 3) of the sulfates (1, 2) of rhodium(III) complexes and aquachlorides (3) of rhodium(III) complexes; $C_{Rh(III)} = 9.7 \cdot 10^{-3}$ mol/L (1), $9.4 \cdot 10^{-3}$ mol/L (2), $4.8 \cdot 10^{-3}$ mol/L (3); $l = 1$ cm

Рис. 1. Спектри світлопоглинання свіжоприготовлених (1) та витриманих (2, 3) розчинів комплексних сульфатів (1, 2) родію(III) та аквахлоридних (3) комплексів родію(III); $C_{Rh(III)} = 9.7 \cdot 10^{-3}$ моль/л (1), $9.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2), $4.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л (3); $l = 1$ см

Спектр витриманого в 2 M HCl вихідного розчину аквахлорокомплексів Rh(III)

($C=4.8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) (рис. 1, крива 2) містить дві смуги світлопоглинання з максимумами при 380–390 нм та 484 нм. Отримані результати добре узгоджуються з оптичними характеристиками цис-ізомеру аніонного аквахлорокомплексу $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ при $C_{\text{Rh(III)}}=5 \cdot 10^{-4}$ М, що існує у хлориднокислому середовищі, оскільки для комплексу складу $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ характерним є максимум при 503–507 нм [11–13]. Слід відмітити, що концентрація Rh(III) у вихідному розчині, яку розраховали за величинами оптичної густини в максимумах згідно експериментального спектру та відповідних молярних коефіцієнтів поглинання [11], співпадає з концентрацією, встановленою у ході стандартизації вихідного розчину. При цьому можна стверджувати про домінування у вихідному розчині комплексу $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Таким чином, у даній роботі було можливим дослідити взаємодію МДТ з родієм(III) в експериментальних розчинах, наближених до розведених та витриманих промислових розчинів, у яких домінують частинки $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ [11; 14; 17].

Спектр вихідного свіжоприготовленого $9.7 \cdot 10^{-3}$ М (998 мг/л) розчину комплексного сульфату родію(III) з рН 1.3 містить смугу світлопоглинання з максимумом при 402 нм (рис. 1, крива 1), яку можна віднести до аквагідроксульфатоконкомплексів родію(III), що узгоджується з результатами

спектрального дослідження, наведеними у роботі [18] щодо розчину з концентрацією за металом не більше 0.6 г/л ($5.8 \cdot 10^{-3}$ М) у 0.05 М H_2SO_4 . Це дозволяє виключити існування комплексу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, оскільки спектр його розчину містить смугу світлопоглинання з максимумом при 393–395 нм, відповідно [12; 24]. При цьому вихідний свіжоприготовлений розчин комплексних сульфатів родію(III) може містити різні хімічні форми моноядерних комплексів складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$, $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})(\text{SO}_4)_2]^{2-}$ і $[\text{Rh}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{SO}_4)_q]^k$ [11; 17; 22]. У випадку витриманого впродовж 6 місяців такого розчину його спектр змінився (рис. 1, крива 2). Для відповідної смуги світлопоглинання характерна менша величина оптичної густини, на відміну від спектра з максимумом при 402 нм (рис. 1, крива 1), на ній присутнє широке плече в інтервалі 367–400 нм. Імовірно, що за таких умов встановилася хімічна рівновага з домінуванням моноядерних комплексів.

Вплив часу контакту реагентів та кислотності середовища. МДТ – слабка органічна кислота, у розчинах якої за умов різної кислотності встановлюються різні хімічні рівноваги за участі протонованої (H_3R^+), депротонованої (HR^- та R^{2-}) або молекулярної (H_2R) хімічної форми реагенту [25].

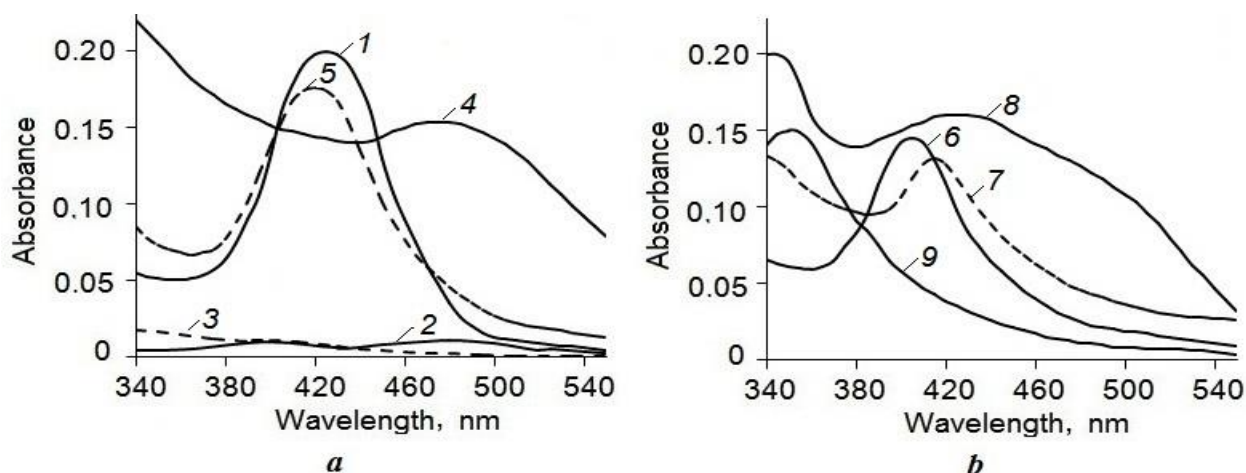


Fig. 2. Absorption spectra of various chemical speciations of MDT (1, 9), aquachloro (2) and of the sulfates (3) of rhodium(III) complexes, MDT mixtures with the chlorides (4, 8) and sulfates (5, 6, 7) of rhodium(III) complexes in aqueous solutions with different acidity: a – pH 3.8; b – 2 M HCl (8) or 1 M H_2SO_4 (6, 7, 9); $C_{\text{Rh(III)}}=6.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{\text{MDT}}=2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 0.01 % OP-10 (1, 4–9); mixture on the basis of the fresh prepared initial solution of the sulfates of rhodium(III) complexes (6); $l=0.1$ cm

Рис. 2. Спектри світлопоглинання розчинів різних хімічних форм МДТ(1, 9), аквахлоро- (2) та сульфатоконкомплексів (3) родію(III), сумішей МДТ з хлоридними (4, 8) та сульфатними (5, 6, 7) комплексами родію(III) у водних розчинах з різною кислотністю: a – рН 3.8; b – 2 М HCl (8) або 1 М H_2SO_4 (6, 7, 9); $C_{\text{Rh(III)}}=6.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{МДТ}}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0.01 % ОП-10 (1, 4–9); суміш на основі свіжоприготовленого вихідного розчину комплексних сульфатів родію(III) (6); $l=0.1$ см

За результатами попередніх дослідів встановлено, що у широкому інтервалі концентрацій HCl або H₂SO₄ до pH 5 МДТ утворює з сульфатними та хлоридними комплексами родію(III) малорозчинні сполуки, які мають різний колір – від жовтого або жовто-оранжевого кольору до жовто-коричневого. За наявності солюбілізатору залежність оптичної густини від концентрації Rh(III) у таких розчинах підпорядковується основному закону світлопоглинання. При цьому для дослідження комплексоутворення використовували як свіжоприготовлені, так і витримані протягом певного часу розчини сульфатних комплексів родію(III). Спектри світлопоглинання вихідних розчинів та їх сумішей через 1 год після зливання реагентів представлено на рис. 2. Отримані спектри суттєво відрізняються за своїм характером, не тільки залежно від кислотності середовища, але і від природи вихідної хімічної форми Rh(III).

На основі вимірювання оптичної густини при λ_{\max} для сумішей з різними вихідними хімічними формами Rh(III) (рис. 2a, крива 4, рис. 2b, криві 6,7) встановлено оптимальний час контакту компонентів системи Rh(III)–МДТ за умови їх молярного співвідношення 1 : 3 (рис. 3). У випадку систем на основі хлоро- та сульфатокомплексів Rh(III), які використовували після їх «старіння», взаємодія з МДТ відбувається практично відразу після зливання реагентів, а світлопоглинання таких розчинів практично не змінюється протягом 15–20 хв у сильноокислому середовищі (рис. 3, криві 1, 2). Під час взаємодії МДТ зі свіжоприготовленими комплексними сульфатами Rh(III) величина світлопоглинання практично не змінювалась протягом 40 хв (рис. 3, крива 3). В усіх випадках з подальшим збільшенням часу контакту реагентів аналітичний сигнал починав змінюватись, його величина досягала максимуму і потім зменшувалась. Така поведінка систем може свідчити про утворення комплексів різної стійкості.

На підставі диференційних спектрів досліджуваних систем Rh(III)–МДТ ($\Delta A=f(\lambda)$)

було встановлено оптимальні довжини хвиль для побудови залежності величини ΔA від концентрації кислоти та величини pH з метою адекватної оцінки оптимальних інтервалів кислотності, за умов якої відбувається комплексоутворення МДТ з різними хімічними формами родію(III). При цьому для усіх систем Rh(III)–МДТ оптична густина була більшою по відношенню до відповідної величини розчину МДТ у довгохвильовій ділянці спектру. Найбільша величина ΔA відповідала інтервалу 490–510 нм для систем Rh(III)–МДТ на основі аквахлоро- та сульфатокомплексів родію(III) при pH 2.8–4.2 (рис. 2a, криві 4, 5). Беручи до уваги особливості таких спектрів, побудовано відповідну залежність при 490 нм (рис. 4a) та при 425 нм (рис. 4b). В останньому випадку оптична густина для усіх інших систем, крім описаних вище, перевищувала відповідну величину контрольного дослідження.

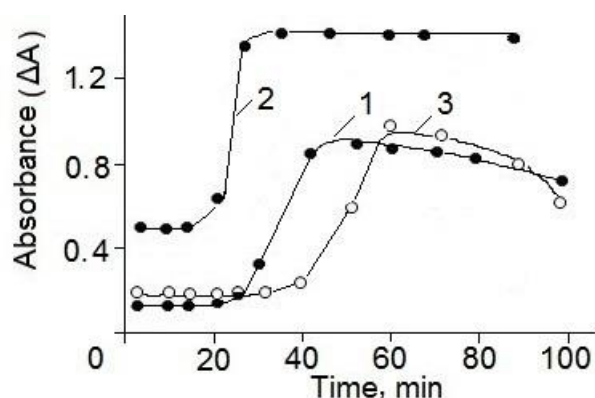


Fig. 3. The influence of time of the reaction between components in systems of Rh(III)–МДТ with mature aquachloro (1) and sulfate complexes (2) of rhodium(III) or with the freshly prepared (3) sulfate complexes of rhodium(III) on absorbance. λ_{\max} (nm): 1 – 430; 2 – 415; 3 – 405; $C_{Rh(III)}=6.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{MDT}=2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 0.01 % OP-10; pH 3.8 (1); 1 M H₂SO₄ (2, 3); $l=0.1$ cm

Рис. 3. Вплив часу контакту компонентів у системах Rh(III)–МДТ з витриманими аквахлоридними (1) та сульфатними (2) комплексами родію(III) або зі свіжоприготовленими комплексними сульфатами родію(III) (3) на величину світлопоглинання при λ_{\max} (нм): 1 – 430; 2 – 415; 3 – 405; $C_{Rh(III)}=6.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{МДТ}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0.01 % ОП-10; pH 3.8 (1); 1 М H₂SO₄ (2, 3); $l=0.1$ см

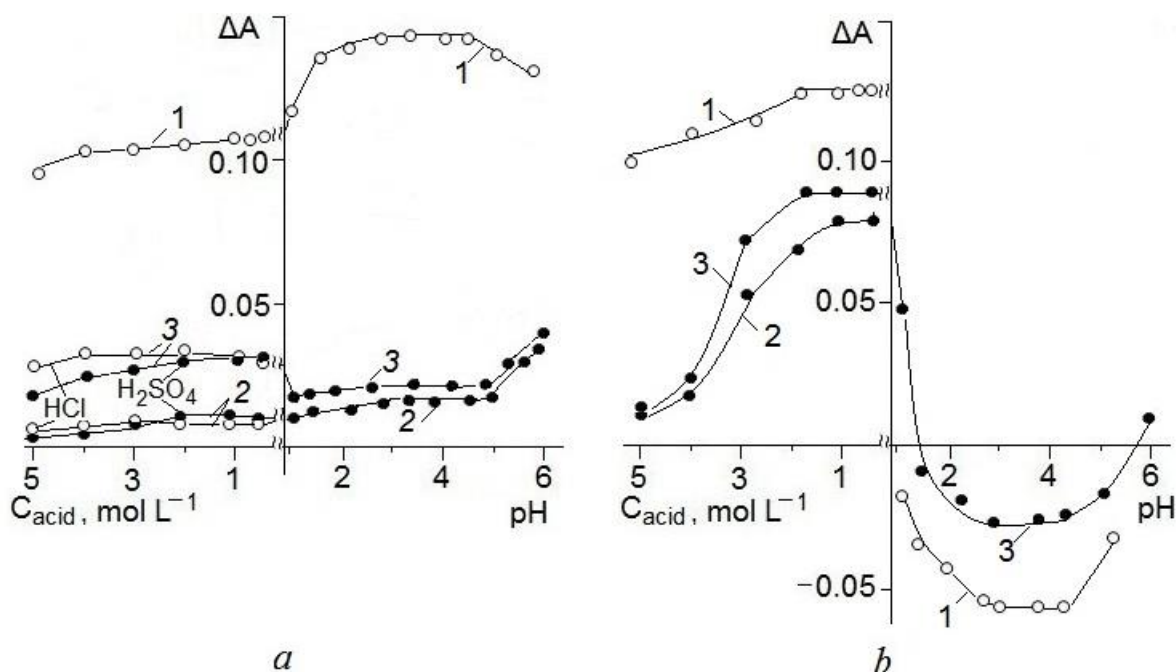


Fig. 4. The influence of the acid concentration and pH value on the absorbance of solutions of mixtures of MDT with the mature (1, 3) and freshly prepared (2) aquachloro (1) and sulfate (2, 3) complexes of rhodium(III); $C_{Rh(III)}=6.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{MDT}=2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 0.01 % OP-10; 490 nm (a), 425 nm (b); $l=0.1$ cm

Рис. 4. Вплив концентрації кислоти та величини рН на світлопоглинання розчинів сумішей МДТ з витриманими (1, 3) та свіжоприготовленими (2) аквахлоро- (1) та сульфатокомплексами родію(III) (2, 3); $C_{Rh(III)}=6.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{MDT}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; 0.01 % ОП-10; 490 нм (а), 425 нм (б); $l=0.1$ см

Наявність горизонтальних ділянок на кривих рис. 4, для яких характерна сталість аналітичного сигналу, свідчить про утворення різних сполук у системі Rh(III)–МДТ. Ці інтервали корелюють з оптимальною кислотністю існування певних хімічних форм МДТ та Rh(III). Згідно з [26; 27] в інтервалі рН 2.0–4.0 встановлено домінування катіонного комплексу складу $[RhCl_2(H_2O)_4]^+$. За цих умов у розведеному розчині МДТ співіснують його молекулярна та монодепротонована форми [25], завдяки чому стає можливим як утворення іонного асоціату, так і комплексу з органічним лігандом у внутрішній координаційній сфері Rh(III). Співставлення горизонтальних ділянок на кривих 1 (рис. 4a, 4b) дозволяє зробити висновок, що в інтервалі рН 2.8–4.2 досягається максимальний вихід описаних продуктів реакції аквахлорокомплексів родію(III) з МДТ. Середовище 0.25–0.5 М HCl є оптимальним для домінування комплексів $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ [11–13], які можуть співіснувати з комплексами складу $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$. У нашій роботі частинки $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ домінують у вихідному витриманому розчині на фоні 2 М HCl. У процесі збільшення концентрації HCl до 3 моль/л аналітичний сигнал зменшується (рис. 4b, крива 1), що

обумовлено появою у розчині кінетично інертних гексахлорокомплексів $[RhCl_6]^{3-}$ [11; 12]. Слід відмітити, що для суміші комплексів $[RhCl_4(H_2O)_2]^-$ з МДТ на фоні 0.5–2 М H_2SO_4 також отримували аналогічну залежність, і це узгоджується з літературними даними, згідно яких H_2SO_4 суттєво не впливає на стан хлоридних комплексів Rh(III) та не приводить до утворення сульфатних комплексів за цих умов навіть при нагріванні [11; 12; 14–16].

Таким чином, є всі передумови для взаємодії аніонних аквахлорокомплексів Rh(III) з протонованими частинками МДТ, при цьому оптимальний інтервал кислотності відповідає 0.25–2 М HCl (0.5–2 М H_2SO_4).

Практично однаковий хід кривих 3 (рис. 4), на яких присутня горизонтальна ділянка в інтервалі 0.5–2 М HCl (H_2SO_4) може свідчити про однаковий склад комплексів, що утворюються у суміші комплексних сульфатів родію(III) з МДТ. Це добре узгоджується з даними [18], згідно яких відповідні комплекси родію(III) не перетворюються на хлоридні за даних умов. Імовірно, що у робочих розчинах на фоні 0.5–2 М HCl або H_2SO_4 існують аніонні частинки комплексних сульфатів $[Rh(H_2O)_2(SO_4)_2]^-$ та $[Rh(OH)(H_2O)(SO_4)_2]^{2-}$ або $[Rh(OH)_n(H_2O)_m(SO_4)_q]^{k-}$ [11; 17; 22], що сприяє їх взаємодії з протонованими частинками

реагенту. У разі витриманих сульфатних розчинів Rh(III), можливо, вихід продукту реакції Rh(III) з МДТ є більшим або його склад відрізняється. Про це свідчить відмінність спектрів сумішей вихідного та витриманого розчинів комплексних сульфатів Rh(III) з МДТ з максимумами при 405 нм (рис. 2b, крива 6) та 415 нм (рис. 2b, крива 7), відповідно. При цьому відрізняється і хід кривих 2, 3 (рис. 4b). У разі збільшення концентрації H_2SO_4 ($C > 2$ моль/л) величина ΔA зменшується (рис. 4b, крива 3), що може бути обумовлено, наприклад, появою біядерних комплексів складу $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$, вірогідність утворення яких збільшується в сильнокислому середовищі [20; 21]. В умовах експерименту при $C(H_2SO_4) \geq 5$ моль/л, можливо, кінетично інертні до лігандного обміну біядерні комплекси домінують, і їх реакція з позитивно зарядженими частинками МДТ є термодинамічно невігідною.

В області меншої кислотності середовища, яку створювали додаванням HCl або ацетатного буфера у суміш МДТ з

сульфатними комплексами Rh(III), на кривій 3 (рис. 4b) також присутня горизонтальна ділянка. Інтервал рН 2.8–4.2 у даному випадку співпадає з відповідним для кривої 1 (рис. 4b). В умовах такої кислотності у розчині існують монодепротоновані частинки МДТ, які можуть достатньо легко вступати в реакцію з позитивно зарядженими частинками аналіту. Відмінність спектрів сумішей комплексних сульфатів Rh(III) з МДТ на фоні рН 2.8–4.2 (рис. 2a, крива 5) від розглянутих вище систем свідчить про інший склад сполук, що при цьому утворюються. Згідно з [17; 18] виключено перетворення сульфатних комплексів на хлоридні за даної кислотності та при кімнатній температурі в умовах проведеного дослідження. Враховуючи наявність монодепротонованих частинок МДТ за даної величини рН, можна припустити утворення інших сполук МДТ з позитивно зарядженими комплексними сульфатами Rh(III).

Відповідні результати спектрофотометричного дослідження представлено у підсумковій табл. 1.

Table 1

Spectral characteristics of the system Rh(III)–MDT

Спектральні характеристики систем Rh(III)–МДТ

Таблиця 1

Primary complexes of Rh(III)	Interval of acidity of solution	λ_{max}, nm		$\Delta\lambda_{max}, nm$	ΔA_{max}	ΔA_{490}
		MDT	Rh(III)–MDT			
Sulfate	pH 2.8–4.2	425	420	5	-0.0180	0.0145
	¹ 0.5–1 M H_2SO_4 (0.5–2 M HCl)	350	405	55	0.1012	0.0100
	² 0.5–2 M H_2SO_4 (0.5–4 M HCl)	350	415	65	0.0885	0.0301
Chloride	pH 2.8–4.2	425	475	50	0.1065	0.1290
	0.25–2.0 M HCl (H_2SO_4)	350	430	80	0.1285	0.1065

$C_{Rh(III)} = 6.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{MDT} = 2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; 0.01% OP-10; $l = 0.1$ cm

¹ at the use of the freshly prepared initial solution of the sulfates of rhodium(III) complexes;

² aged to the 6 months before an experiment

Найгірша контрастність кольорової реакції відмічена для слабкокислого середовища у разі наявності у ньому сульфатних комплексів Rh(III), але у сильнокислому – 0.5–1 M H_2SO_4 або 0.5–2 M HCl вона зростає практично у 10 разів. Для витриманих вихідних розчинів «жовтого» сульфату родію(III) чутливість фотометричної реакції у такому середовищі на 12.5 % менша, а контрастність збільшується з 55 нм до 65 нм, у порівнянні з комплексоутворенням МДТ зі свіжоприготовленим сульфатом Rh(III). Найбільший батохромний зсув встановлено у ході комплексоутворення хлорокомплексів Rh(III) з МДТ у сильнокислому середовищі ($\Delta\lambda_{max} = 80$ нм).

Визначення молярного співвідношення. Спектрофотометрично за кривими методу

молярних відношень, титруванням сульфатних та хлоридних комплексів родію(III) розчином МДТ з потенціометричною або амперометричною індикацією визначено молярне співвідношення Rh(III) до органічного ліганду у комплексах, що утворюються за умов кімнатної температури. Підвищення температури до 60 °C не сприяло комплексоутворенню у досліджуваних системах. Відомо, що не тільки підвищення концентрації кислоти, але і температури приводить до утворення полімерних форм сульфатів родію(III). При цьому у сильнокислих сульфатних розчинах (рН < 1) можуть домінувати біядерні комплекси складу $[Rh_2(\mu-SO_4)_2(H_2O)_8]^{2+}$ [19–21], що з'являються за рахунок перетворення

частинок $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{SO}_4)_2]^-$, існування яких ми припускаємо у витриманому вихідному розчині. При цьому взаємодія між позитивно зарядженими частинками відповідної хімічної форми родію(III) та МДТ є термодинамічно не вигідною. Крім цього, у хлоридному середовищі можливе перетворення комплексних сульфатів на хлоридні комплекси родію(III), і цій реакції сприяє підвищення температури, але повнота такого перетворення досягається через декілька годин [18], як було описано вище. Таким чином, згідно зазначених причин точки перегинів як на кривих «насичення», так і титрування при підвищенні температури реакційної суміші не відповідали певній стехіометрії.

Відповідні криві «насичення», що отримували через 60 хв після зливання реактантів у випадку використання витриманих сульфатних комплексів Rh(III), представлено на рис. 5. Збільшення надлишку

ліганду більше, ніж дворазового при рН 2.8–4.2, а саме депротонованої форми HR^- , приводить, на нашу думку, до збільшення його комплексоутворюючої здатності, внаслідок чого відбувається перебудова внутрішньої координаційної сфери родію(III) у ході лігандного обміну у ній. Це приводить до зменшення величини аналітичного сигналу на кривій 1 рис. 5-а, яку отримано при 340 нм, тобто в області найбільшої відмінності величини світлопоглинання системи Rh(III)–МДТ по відношенню до контрольного досліду (рис. 2а, крива 5). Утворення однієї сполуки з молярним співвідношенням 1 : 1, ілюструє крива 3 (рис. 5а). Такий же вплив має надлишок МДТ і у випадку 0.5–2 М H_2SO_4 , якщо розглядати взаємодію реактантів за цих умов як утворення асоціату зі співвідношенням 1 : 1 (рис. 5а, крива 2). Крива 5 (рис. 5б) ілюструє його наявність у розчині при $C_{\text{МДТ}} = \text{const}$.

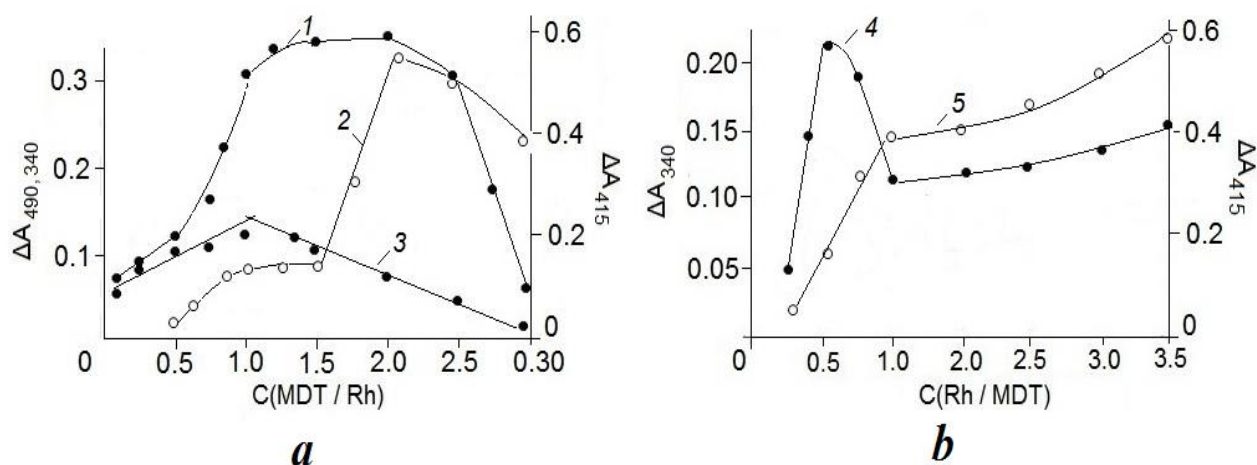


Fig. 5. Curves of the molar ratio method at $C_{\text{Rh(III)}} = \text{const}$ (a) or $C_{\text{МДТ}} = \text{const}$ (b) and at the different wavelength (nm): 1, 4 – 340; 3 – 490; 2, 5 – 415; $C_{\text{Rh(III)}} = 4.9 \cdot 10^{-4}$ mol/L (1, 3), $4.5 \cdot 10^{-5}$ mol/L (2); $C_{\text{МДТ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ mol/L (4, 5); pH 3.8 (1, 3, 4); 1 M H_2SO_4 (2, 5); $l = 1$ cm

Рис. 5. Криві методу молярних відношень при $C_{\text{Rh(III)}} = \text{const}$ (a) або $C_{\text{МДТ}} = \text{const}$ (b) та при різній довжині хвилі (нм): 1, 4 – 340; 3 – 490; 2, 5 – 415; $C_{\text{Rh(III)}} = 4.9 \cdot 10^{-4}$ моль/л (1, 3), $4.5 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2); $C_{\text{МДТ}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л (4, 5); pH 3.8 (1, 3, 4); 1 М H_2SO_4 (2, 5); $l = 1$ см

У випадку спектрофотометричного визначення молярного співвідношення Rh(III) до МДТ у системах, що містили хлорокомплекси родію(III), отримано відповідні криві «насичення» при 475 нм (рН 3.8) та 430 нм (2 М HCl), що відповідали λ_{max} на спектрах (рис. 2, криві 4, 8; табл. 1). Їх характер для середовища 2 М HCl подібний до кривих 2, 5 (рис. 5). У слабкокислому середовищі встановлено утворення сполук зі співвідношеннями 1 : 1 та 1 : 2. При цьому трьохразовий надлишок МДТ при рН 2.8–4.2 (згідно кривих «насичення») має

стабілізуючий вплив на комплекс зі співвідношенням 1 : 2. При збільшенні такого надлишку відмічається зниження оптичної густини розчину, і, таким чином, розглянута реакція не може бути використана для прямого фотометричного визначення Rh(III).

Криві потенціометричного титрування (рис. 6), демонструють титрування різних хімічних форм родію(III) у різному середовищі розчином МДТ з інтервалом додавання кожної порції титранту до розчину аналіту рівному 30 с. При цьому титрування закінчували з утворенням сполук зі

співвідношенням 1 : 1, які є достатньо стійкими у часі до 15–20 хв у невеликому надлишку МДТ, як видно з кривих 1, 2 [рис. 3](#) та [рис. 5](#). Тільки у випадку титрування хлорокомплексів родію(III) в інтервалі рН 2.8–4.2 було отримано криву з двома стрибками ([рис. 6a](#), крива 2), що відповідали стехіометричному співвідношенню 1 : 1 та 1 : 2. При цьому після відтитрування Rh(III) зі співвідношенням 1:1 при подальшому титруванні збільшували інтервал додавання кожної наступної порції МДТ з 30 с до 30 хв. Такий підхід для усіх інших систем, відтитрованих потенціометрично, не

дозволив отримати криві титрування з двома стрибками, на яких друга точка перегину відповідала б точній стехіометрії. Особливо це стосується кінетично інертних комплексних сульфатів родію(III). У той же час вихідні комплекси даної природи утворюють достатньо стійкі сполуки зі співвідношенням металу до органічного ліганду 1 : 1 ([рис. 6b](#), криві 6–7). При цьому за рівних умов титрування найбільший стрибок потенціалу отримано для хлоридного середовища, що підтверджує різну природу частинок, які беруть участь у реакції з МДТ.

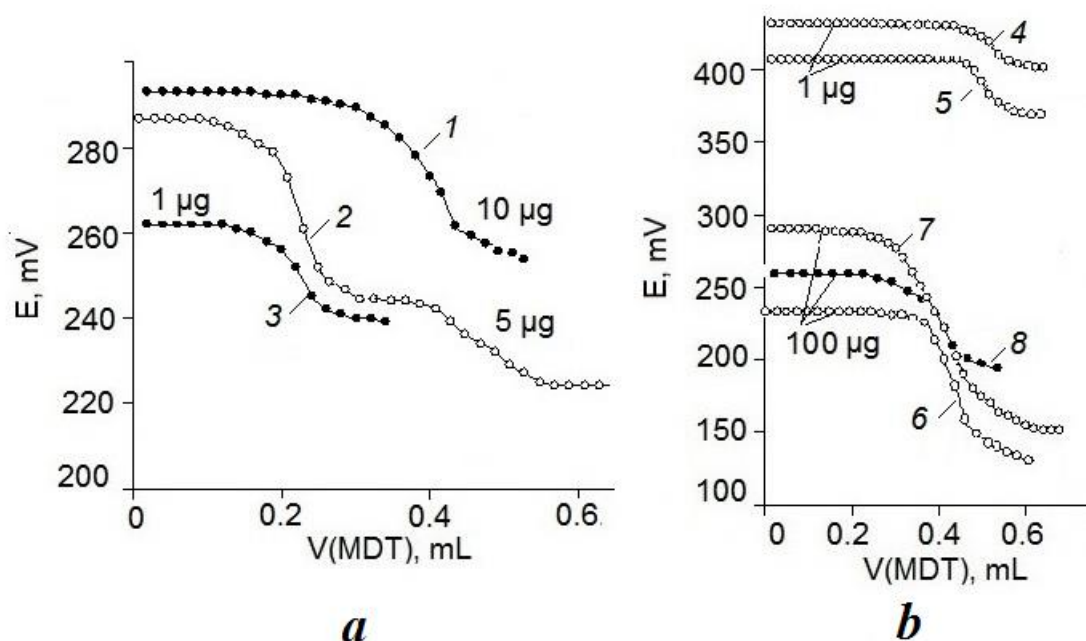


Fig. 6. Potentiometric titration curves of chloride (*a*: 1–3, *b*: 4, 5) and sulfate (*b*: 6–8) complexes of rhodium(III) with solution of MDT (mol/L): *a* – $2 \cdot 10^{-4}$ (1, 2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); *b* – $2 \cdot 10^{-5}$ (4, 5); $2 \cdot 10^{-3}$ (6–7); 2 M HCl (4, 7); 1 M H₂SO₄ (5, 6); pH 3.8 (1–3, 8); sample volume 15 mL; Pt indicator electrode and a silver–silver–chloride electrode as the reference electrode

Рис. 6. Криві потенціометричного титрування хлоридних (*a*: 1–3, *b*: 4, 5) та сульфатних комплексів (*b*: 6–8) родію(III) розчином МДТ (моль/л): *a* – $2 \cdot 10^{-4}$ (1, 2); $4 \cdot 10^{-5}$ (3); *b* – $2 \cdot 10^{-5}$ (4, 5); $2 \cdot 10^{-3}$ (6–7); 2 М НСl (4, 7); 1 М Н₂SO₄ (5, 6); рН 3.8 (1–3, 8); об'єм проби 15 мл; індикаторний Pt-вий електрод та хлоридсрібний електрод порівняння

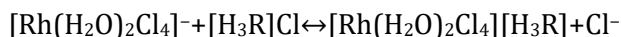
На [рис. 7](#) приведено криві амперометричного титрування з інтервалом додавання кожної порції МДТ до аналізу рівним 30 с. Отримані результати співпадають з відповідними спектрофотометричними та потенціометричними даними щодо утворення сполук з молярним співвідношенням 1 : 1. Зі співвідношенням до 1 : 2 Rh(III) амперометрично не титрується.

Механізм взаємодії Rh(III) з МДТ. Отримані результати кінетичного дослідження ([рис. 3](#)), кривих «насичення» ([рис. 5](#)) та титрування з інструментальною індикацією ([рис. 6](#), крива 8) підтверджують наше припущення щодо

утворення іонних асоціатів відразу після зливання реактантів у розглянутих системах. У разі надлишку МДТ подальші перетворення, пов'язані з комплексоутворенням, відбуваються в плином часу.

Враховуючи літературні дані щодо реакційноздатних хімічних форм МДТ за умов різної кислотності (при цьому у кислому середовищі МДТ існує у вигляді малорозчинних піронієвих солей (для солюбілізації цих частинок додавали ОП-10) та аніонних аквахлорокомплексів Rh(III), що домінують в його розведених розчинах на фоні 0.1–2 М НСl, як було зазначено вище,

утворення асоціатів зі співвідношенням 1 : 1 можна описати рівнянням:



В інтервалі рН 2.8–4.2 реакція може проходити за участі катіонних комплексних частинок Rh(III) та монодепротонованої форми реагенту:

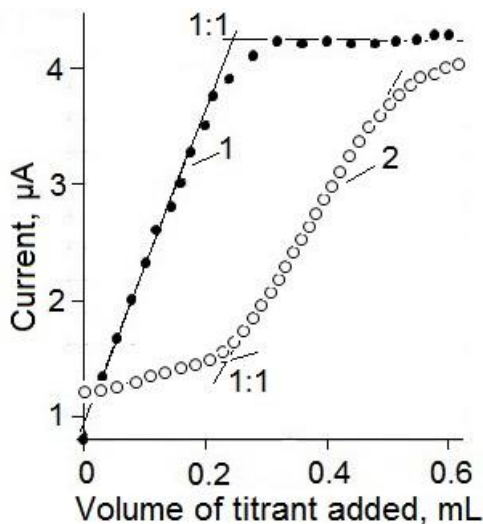
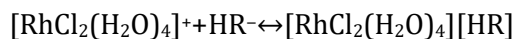


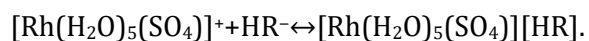
Fig. 7. Amperometric titration curves of sulfate (1) and chloride (2) complexes of rhodium(III); $m_{\text{Rh}}=25 \mu\text{g}$; $C_{\text{МДТ}}=1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$; 0.01% OP-10; 0.5 M H_2SO_4 (1); pH 3.8 (2); sample volume 15 mL; graphite microelectrode and saturated calomel electrode

Рис. 7. Криві амперометричного титрування сульфатних (1) та хлоридних (2) комплексів родію(III); $m_{\text{Rh}}=25 \text{ мкг}$; $C_{\text{МДТ}}=1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; 0.01% ОП-10; 0.5 M H_2SO_4 (1); рН 3.8 (2); об'єм проби 15 мл; графітовий мікроелектрод та насичений каломельний електрод

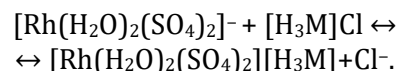
При цьому у широкому інтервалі кислотності середовища можливе подальше перетворення іонного асоціату, а саме входження органічного ліганду у внутрішню координаційну сферу металу з утворенням комплексної сполуки, для якої також можливий координаційний зв'язок родію(III) з Сульфуром тіопіронового кільця. Достатньо високі батохромні зсуви у процесі взаємодії Rh(III) з МДТ як у сильноокислому, так і слабкоокислому середовищі (табл. 1) у випадку похідних димеркаптотіопіронону, як правило, є наслідком подовження ланцюга супряження за рахунок зв'язування металу з Сульфуром тіольної групи, що приводить до поглиблення забарвлення комплексів.

Комплексні сульфати родію(III) є більш інертними. Вони не утворюють з МДТ сполук зі співвідношенням 1 : 2, на відміну від хлорокомплексів Rh(III). Враховуючи літературні та експериментальні дані щодо

домінування певних хімічних форм реагентів та інтерпретацію перегинів на експериментальних кривих, отриманих у ході спектрофотометричного та електроаналітичного дослідження, взаємодію МДТ з комплексними сульфатами родію(III) складу «жовтого» сульфату у розведених розчинах можна представити як утворення іонного асоціату. Оскільки ми припускаємо, що моноядерні аніонні комплекси складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]^-$ можуть домінувати у розведеному вихідному витриманому розчині комплексних сульфатів при рН 1.3, то з урахуванням даних [16; 22] можна припустити, що збільшення рН, найвірогідніше, приводить до появи у робочому розчині катіонного комплексу складу $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)]^+$, за участі якого при рН 2.8–4.2 утворюється іонний асоціат з МДТ згідно з рівнянням:



У більш кислому середовищі (0.5–2 M HCl або H_2SO_4) утворюється асоціат іншого складу:



Завдяки такому механізму реакцій (утворення іонного асоціату) можна пояснити достатньо високу швидкість взаємодії реагентів, що є важливим для розробки експресних методів визначення не тільки Rh(III) у вигляді його хлорокомплексів, але і у формі сульфатних комплексів, включаючи біядерні.

Потенціометричне визначення Rh(III). Для доказу кількісного протікання реакцій Rh(III) з МДТ за встановлених оптимальних умов проведено потенціометричне титрування 1–100 мкг Rh(III) у розчинах, що містили його сульфатні або хлоридні хімічні форми. На прикладі титрування 1 мкг родію(III) у вигляді його хлоридних або сульфатних комплексів у фоновому електроліті різної природи отримано криві титрування, на яких стрибок потенціалу (ΔE) складає 50 мВ та 35 мВ у 1 M H_2SO_4 або 2 M HCl відповідно, у порівнянні зі слабкоокислим середовищем (рН 3.8), для якого $\Delta E=20 \text{ мВ}$ (рис. 6а, криві 1–3), що пов'язано з утворенням сполук з різними хіміко-аналітичними властивостями. У випадку титрування 100 мкг родію(III) у складі комплексних сульфатів найбільший стрибок потенціалу ($\Delta E=130 \text{ мВ}$) відмічали для хлориднокислового середовища (рис. 6б, крива 7).

Найбільша швидкість встановлення рівноваги відмічається у середовищі 2 М HCl та 1 М H₂SO₄ для сульфатних та хлоридних комплексів родію(III) відповідно за умов кімнатної температури. Загальне падіння потенціалу змінюється від 18 до 170 мВ у ході титрування 1–50 мкг Rh(III) у вигляді таких хімічних форм з інтервалом додавання титранту до 30 с. При цьому кількісне визначення хлорокомплексів родію(III) у сульфатнокислому, а комплексних сульфатів родію(III) у хлориднокислому середовищі є більш чутливим.

Результати проведеного потенціометричного визначення Rh(III) свідчать про кількісну взаємодію Rh(III) з МДТ та характеризуються задовільною точністю та відтворюваністю результатів (табл. 2).

The determination of Rh(III) in water by the potentiometric method (n=4, P=0.95)

Table 2

Визначення Rh(III) у воді потенціометричним методом (n=4, P=0.95)

Таблиця 2

Primary complexes of Rh(III)	Acidity of solution	Rh(III) spiked, µg	Rh(III) found, µg (x±Δx)	RSD, %
Chloride	pH 3.8	1	0.98±0.05	3.3
		10	10.09±0.37	2.2
		50	49.77±0.56	0.7
		100	100.89±3.69	2.3
Sulfate	2 М HCl	1	1.01±0.12	5.6
		10	9.98±0.09	0.6
		100	98.71±3.25	2.3
Chloride	1 М H ₂ SO ₄	1	1.01±0.10	5.5
		10	9.96±0.16	1.0
		100	96.70±3.85	2.5

Експериментальна частина

МДТ синтезували та очищали згідно методики [28], використовуючи як вихідні речовини метилетилкетон та сірководень. Сирий продукт очищали переосадженням хлоридною кислотою та після висушування перекристалізували із суміші хлороформу та петролейного ефіру. 0.38 г препарату розчиняли в 0.3 М розчині NaOH при повільному нагріванні до 60 °С, фільтрували через паперовий фільтр у колбу на 200 мл і доводили об'єм до мітки розчином 0.3 М NaOH. Титр розчину встановлювали амперометрично за сіллю бісмуту(III). Для цього наважку Bi₂O₃ («ос.ч.») розчиняли в концентрованій HCl, випаровували з H₂SO₄ до появи білої пари, переносили в мірну колбу і доводили об'єм до мітки розчином 10% H₂SO₄. До аліквотної частини, що містила 1 мг/мл Bi(III), додавали 0.1 мл 1%-го розчину ОП-10,

10 мл ацетатного буферного розчину (рН 4.2) і титрували розчином 0.01 М МДТ при потенціалі графітового електроду 0.7 В, вимірюючи струми окиснення продуктів реакції і титранта. Точка перегину фіксується при співвідношенні Bi(III) : МДТ = 1 : 3. Концентрація МДТ у вихідному розчині складала 9.7·10⁻³ моль/л.

Вихідний розчин сульфатних комплексів родію(III) отримували за методикою [29] спіканням 0.15 г порошкоподібного афінованого родію (ГОСТ 12342-81, Росія) з 0.75 г барій пероксиду у корундизовому тиглі протягом 2 год при 900 °С, розпульповували з 10 мл H₂SO₄ (2 моль/л) та після охолодження до кімнатної температури додавали 1.5 мл 30% H₂O₂, перемішували протягом 4 год. Суспензію фільтрували у мірну колбу на 200 мл, осад барій сульфату на фільтрі ретельно промивали 0.5 М H₂SO₄, збираючи промивний розчин у цій же колбі, доводили об'єм до мітки дистильованою водою. Кінцева кислотність отриманого розчину відповідала рН 1.3 (потенціометричний контроль рН). Стандартизували отриманий розчин за методикою Сирокомського та Прошенкової, згідно якої певну аліквоту розпарювали з H₂SO₄, окиснювали Rh(III) за допомогою NaBiO₃ та після відфільтрування осаду титрували Rh(V) розчином солі Мора [30]. Концентрація Rh(III) у вихідному розчині складала 9.7·10⁻³ моль/л. Розчин залишали для «старіння» на 6 місяців, після чого знову його стандартизували, як описано вище. Концентрація Rh(III) у такому розчині складала 9.4·10⁻³ моль/л, і він був використаний для комплексоутворення з МДТ.

Розчин Rh(III), що був приготовлений розчиненням наважки RhCl₃·4H₂O («ч.д.а.») у 2 М HCl та витриманий 3 місяці, стандартизували як титриметрично [30], так і фотометрично за допомогою станум(II) хлориду [31]. Концентрація Rh(III) у вихідному розчині складала 4.8·10⁻³ моль/л.

Робочі розчини меншої концентрації готували безпосередньо перед початком експерименту розведенням стандартних дистильованою водою, розчинами кислот (H₂SO₄, HCl, «х.ч.») різної концентрації; величини рН створювали додаванням стандартних ацетатних буферних сумішей або доводили до рН 1–3 в загальному об'ємі проби рівному 10 мл додаванням 0.5 М HCl. При цьому величину рН контролювали потенціометрично.

Specord M-40 (Німеччина)

використовували для отримання спектрів світлопоглинання вихідних речовин та їх сумішей за умов кімнатної температури, при цьому фоновий електроліт використовували як розчин порівняння. У випадку встановлення оптимальних умов комплексоутворення отримували диференційні спектри досліджуваних систем Rh(III)–МДТ відносно розчину МДТ за відсутності Rh(III) (контрольного досліду).

Амперометричне титрування проводили з використанням установки, що включала: графітовий електрод, виготовлений з електроду для спектрального аналізу (ОСЧ-7-3) та вкритого шаром парафіну (МРТУ 6-09-5722-58), за виключенням його робочої частини; насичений каломельний електрод; гальванометр М-95 або М-2005; лінійний вирівнювач струму ЛІП-50. Потенціометричне титрування або вимірювання величини рН розчинів проводили на іономірі І-130 з індикаторним платиновим або скляним електродом відповідно та хлоридсрібним електродом порівняння. Прилад калібрували за стандартними буферними розчинами.

Бібліографічні посилання

- [1] Molaakbari E. Mostafavi A., Afzali D. Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination / E. Molaakbari, A. Mostafavi, D. Afzali // *J. Hazard Mater.* – Vol. 185. – P. 647–652.
- [2] Fontàs C. Adsorption and preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE) / C. Fontàs, M. Hidalgo, V. Salvadó // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2009. – Vol. 27, N 1. – P. 83–96.
- [3] Afzali D. Application of organo-nanoclay as a solid sorbent for rhodium complex separation and preconcentration / D. Afzali, A. Mostafavi, H. Beitollah // *Microchim. Acta.* – 2010. – Vol. 171, N 1–2. – P. 97–102.
- [4] Fayazi M. Determination of rhodium(III) ions by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with modified magnetic activated carbon / M. Fayazi, M. Ghanei-Motlagh, M. A. Taher, R. Fayazi // *Anal. Bioanal. Chem. Res.* – 2016. – Vol. 3, N 1. – P. 87–99.
- [5] Rojas F. S. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of rhodium after online ion-exchange preconcentration / F. S. Rojas, C. B. Ojeda, J. M. Cano Pavón // *Anal. Lett.* – 2004. – Vol. 37, N 13. – P. 2685–2700.
- [6] Taher M. A. Column preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of rhodium in some food and standard samples / M. A. Taher, F. Pourmohammad, H. Fazilrad // *J. Sep. Sci.* – 2015. – Vol. 38, N 23. – P. 4153–4158.

Висновки

Теоретично обґрунтовано та вперше описано особливості взаємодії сульфатних та хлоридних комплексів Rh(III) з МДТ у широкому діапазоні кислотності середовища. Методом потенціометричного титрування 1–100 мкг Rh(III) доведено кількісне протікання реакцій Rh(III) з МДТ. Згідно запропонованому механізму реакцій через утворення іонного асоціату можна пояснити достатньо високу швидкість взаємодії реагентів, що є важливим для розробки експресних методів визначення не тільки Rh(III) у вигляді його хлорокомплексів, але і у формі сульфатних комплексів, включаючи біядерні. Сполуки зі співвідношенням Rh(III) до МДТ 1 : 1, що утворюються у кислому середовищі практично відразу після зливання розчинів, можна використовувати як електроаналітичні форми для титриметричного визначення мікрокількостей Rh(III). Використання методу прямої спектрофотометрії недоцільно, оскільки у надлишку МДТ утворені сполуки швидко руйнуються.

- [7] New solid extractants for preconcentrating noble metals / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, I. V. Kubrakova [et al.] // *J. Anal. Chem.* – 2010. – Vol. 65, N 1. – P. 12–16.
- [8] Mokhodoeva O. B. Preconcentration of noble metals with the POLYORGS 4 complexing sorbent under the action of microwave irradiation / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, I. V. Kubrakova // *J. Anal. Chem.* – 2007. – Vol. 62, N 5. – P. 406–410.
- [9] Kassem M. A. Determination of rhodium in metallic alloy and water samples using cloud point extraction coupled with spectrophotometric technique / M. A. Kassem, A. S. Amin // *Spectrochim. Acta, Part A.* – 2015. – Vol. 136. – P. 1955–1961.
- [10] Radomskiy S. M. Sorption of noble metals on non-specific sorbents / S. M. Radomskiy, V. I. Radomskaya, V. G. Moiseenko // *Non-ferrous metals.* – 2006. – Vol. 6. – P. 57–61.
- [11] Аналитическая химия металлов платиновой группы / Под общ. ред. Золотова Ю. А., Варшал Г. М., Иванова В. М. – М.: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
- [12] Буслаева Т. М. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Т. М. Буслаева, Д. С. Умрейко, Г. Г. Новицкий. – Мн.: Изд-во «Университетское», 1990. – 279 с.
- [13] Синицын Н. М. Химия галогенокомплексных соединений платиновых металлов / Н. М. Синицын, Т. М. Буслаева. – М.: АО «Росвузнаука», 1992. – 79 с.
- [14] Sorption recovery of rhodium(III) from chloride and chloride-sulfate solutions / O. N. Kononova, A. S. Glebova, A. M. Melnikov [et al.] // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2010. – Vol. 83, N 10. – P. 1767–1773.
- [15] Kononova O. N. Simultaneous ion exchange recovery and subsequent separation of platinum(II, IV), rhodium(III) and nickel(II) from chloride and sulfate-chloride solutions / O. N. Kononova, A. M. Melnikov,

- D. S. Demitrichenko // *Solvent Extr. Ion Exch.* – 2013. – Vol. 31, N 3. – P. 306–319.
- [16] Melnikov A. M. Kinetics of simultaneous recovery of platinum(II,IV) and rhodium(III) from sulfate-chloride solutions on some anion exchangers / A. M. Melnikov, O. N. Kononova // *J. Siberian Federal Univ. Chem.* – 2014. – Vol. 3. – P. 207–215.
- [17] Пат. 020434 В1 Росія, МПК⁷, C22В 11/00, C22В 3/24. Способ извлечения и разделения платины и родия в сульфатных растворах / Кононова О. Н., Мельников А. М. (Росія); заявник та патентовласник ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный ун-т» (Росія). – № 201200648; заявл. 25.05.12; опубл. 28.11.14. – 3 с.
- [18] Кукушкин Ю. Н. О состоянии родия(III) в сульфатно-хлоридных электролитах / Ю. Н. Кукушкин, С. А. Симанова // *Журн. прикл. химии.* – 1969. – Т. 42, N 9. – С. 1998–1999.
- [19] Belyaev A. V. State of rhodium(III) in sulfuric acid solutions / A. V. Belyaev, M. A. Fedotov, S. N. Shagabutdinova // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – Vol. 33, N 2. – P. 136–139.
- [20] Complexation of Rh(III) in diluted sulfuric acid solutions. / A. V. Belyaev, V. D. Il'yashevich, E. I. Pavlova [et al.] // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – Vol. 33, N 6. – P. 449–453.
- [21] Shagabutdinova S. N. The Study of induced aquation of Rh(III) sulfate complexes / S. N. Shagabutdinova, M. A. Fedotov, A. V. Belyaev // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2007. – Vol. 33, N 2. – P. 140–144.
- [22] Belyaev A. V. Formation of Mononuclear Rhodium(III) Sulfates: 103Rh and 170 NMR Study / A. V. Belyaev, M. A. Fedotov, S. N. Vorob'eva // *Russ. J. Coord. Chem.* – 2009. – Vol. 35, N 8. – P. 577–581.
- [23] Пат. US6241870 В1 США, МПК⁷ C25D 3/50, C01G 55/00. Rhodium sulfate compounds and rhodium plating / Abys J. A., Dullaghan C. A., Epstein P., Maisano J. J. (США); заявник та патентовласник Lucent Technologies Inc. (США). – № US 09/306,033; заявл. 06.05.99; опубл. 05.06.01. – 6 с.
- [24] Shukla Sh. K. Etude des complexes du rhodium en solution aqueuse / Sh. K. Shukla // *Ann. de Chim.* – 1961. – Vol. 6, N 11–12. – P. 1383–1443.
- [25] Худякова С. Н. Визуально-тестовое и цветометрическое определение золота(III) с использованием индикаторной бумаги / С. Н. Худякова, Е. Л. Колесникова, Ю. А. Холодильщикова // *Вісн. Дніпропетр. ун-ту. Сер. Хім.* – 2016. – Т. 24, N 3/1. – С. 36–47.
- [26] Alekseenko S. S. Study of the speciation of rhodium(III) in a hydrochloric acid solution by capillary electrophoresis / S. S. Alekseenko, A. P. Gumenyk, S. P. Mushtakova // *J. Anal. Chem.* – 2002. – Vol. 57, N 3. – P. 215–220.
- [27] The speciation of rhodium(III) in hydrochloric acid mediaby capillary zone electrophoresis / J. M. Sánchez, M. Hidalgo, J. Havel, V. Salvado // *Talanta.* – 2002. – Vol. 56. – P. 1061–1071.
- [28] Arishkevich A. M. Synthesis of dimercaptopyrone derivatives / A. M. Arishkevich, A. I. Danilevskaya, Yu. I. Usatenko // *Chem. Heterocycl. Compd.* – 1965. – Vol. 1, N 2. – P. 151–152.
- [29] Пат. 2112063 Російська Федерація, МПК⁷ C22В 11/00, C01G 55/00. Способ получения раствора желтого сульфата / Ильяшевич В. Д., Сидоренко Ю. А. (Російська Федерація); заявник та патентовласник ВАТ«Красцветмет» (Російська Федерація). – № 97101056/02; заявл. 22.01.97; опубл. 27.05.98. – 4 с.
- [30] Сырокомский В. С. Объемный метод определения родия / В. С. Сырокомский, Н. Н. Прошенкова // *Журн. аналит. химии.* – 1947. – Т. 2, N 5. – С. 247–252.
- [31] Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота./ С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская [и др.]. – М.: Наука, 1965. – 314 с.

References

- [1] Molaakbari, E., Mostafavi, A., Afzali, D. (2011). Ionic liquid ultrasound assisted dispersive liquid-liquid microextraction method for preconcentration of trace amounts of rhodium prior to flame atomic absorption spectrometry determination. *J Hazard Mater*, 185, 647–652. <http://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.09.067>
- [2] Fontàs, C., Hidalgo, M., Salvadó, V. (2009). Adsorption and preconcentration of Pd(II), Pt(IV), and Rh(III) using anion-exchange solid-phase extraction cartridges (SPE). *Solvent Extr. Ion Exch.*, 27(1), 83–96. <http://doi.org/10.1080/07366290802544635>
- [3] Afzali, D., Mostafavi, A., Beitollah, H. (2010). Application of organo-nanoclay as a solid sorbent for rhodium complex separation and preconcentration. *Microchim. Acta*, 171(1–2), 97–102.
- [4] Fayazi, M., Ghanei-Motlagh, M., Taher, M. A., Fayazi, R. (2016). Determination of rhodium(III) ions by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with modified magnetic activated carbon. *Anal. Bioanal. Chem. Res.*, 3(1), 87–99. <http://doi.org/10.22036/abc.2016.14570>
- [5] Rojas, F. S., Ojeda, C. B., Cano Pavón, J. M. (2004). Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of rhodium after online ion-exchange preconcentration. *Anal. Lett.*, 37(13), 2685–2700. <http://doi.org/10.1081/AL-200031963>
- [6] Taher, M. A. Pourmohammad, F., Fazelirad, H. (2015). Column preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometric determination of rhodium in some food and standard samples. *J. Sep. Sci.*, 38(23), 4153–4158. <http://doi.org/10.1002/jssc.201500405>
- [7] Mokhodoeva, O. B., Myasoedova, G. V., Kubrakova, I. V., Nikulin, A. V., Artyushin, O. I., Odinets, I. L. (2010). New solid extractants for preconcentrating noble metals. *J. Analyt. Chem.*, 65(1), 12–16. <http://doi.org/10.1134/S106193481001003X>
- [8] Mokhodoeva, O. B., Myasoedova, G. V., Kubrakova, I. V. (2007). Preconcentration of noble metals with the POLYORGS 4 complexing sorbent under the action of microwave irradiation. *J. Anal. Chem.*, 62(5), 406–410. <http://doi.org/10.1134/S1061934807050024>
- [9] Kassem, M. A., Amin, A. S. (2015) Determination of rhodium in metallic alloy and water samples using cloud point extraction coupled with spectrophotometric technique. *Spectrochim. Acta, Part A*, 136, 1955–1961. <http://doi.org/10.1016/j.saa.2014.10.116>
- [10] Radomskiy, S. M., Radomskaya, V. I., Moiseenko, V. G. (2006). Sorption of noble metals on non-specific sorbents. *Non-ferrous metals*, 6, 57–61.
- [11] Zolotov, Yu. A., Varshal, G. M., Ivanov, V. M. (Eds.) (2003). *[Analytical Chemistry of Platinum Metals]*. Moscow, Russian Federation: Editorial URSS (in Russian).

- [12] Buslaeva, T. M., Umreiko, D. S., Novitskii, G. G. (1990). [Chemistry and Spectroscopy of Platinum Metal Halides]. Minsk, Belarus: Universitetskoe (in Russian).
- [13] Sinitsyn, N. M., Buslaeva, T. M. (1992). [Chemistry of Complex Halides of Platinum Metals]. Moscow, Russian Federation: AO Rosvuznauka (in Russian).
- [14] Kononova, O. N., Glebova, A. S., Melnikov, A. M., Kashirin, D. M., Konontsev, S. G. (2010). Sorption recovery of rhodium(III) from chloride and chloride-sulfate solutions. *Russ. J. Appl. Chem.*, 83(10), 1767–1773. <http://doi.org/10.1134/S1070427210100071>
- [15] Kononova, O. N., Melnikov, A. M., Demitrichenko, D. S. (2013). Simultaneous ion exchange recovery and subsequent separation of platinum(II, IV), rhodium(III) and nickel(II) from chloride and sulfate-chloride solutions. *Solvent Extr. Ion Exchange*, 31(3), 306–319. <http://doi.org/10.1080/07366299.2012.757133>
- [16] Melnikov, A. M., Kononova, O. N. (2014). Kinetics of simultaneous recovery of platinum(II,IV) and rhodium(III) from sulfate-chloride solutions on some anion exchangers. *J. Siberian Federal Univ. Chem.*, 3, 207–215.
- [17] Kononova, O. N., Melnikov, A. M. (2014). *Russian Federation Patent No. 020434 B1*. Moscow, Russian Federation. Eurasian patent organization.
- [18] Kukushkin, Yu. N., Simanova, S. A. (1969) [State of rhodium(III) in sulfate-chloride electrolytes], *Zhurnal prikladnoy himii – J. Appl. Chem.*, 42(9), 1998–1999 (in Russian).
- [19] Belyaev, A. V., Fedotov, M. A., Shagabutdinova, S. N. (2007). State of rhodium(III) in sulfuric acid solutions. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(2), 136–139. <http://doi.org/10.1134/S107032840702011X>
- [20] Belyaev, A. V., Il'yashevich, V. D., Pavlova, E. I., Fedotov, M. A., Shagabutdinova, S. N. (2007). Complexation of Rh(III) in diluted sulfuric acid solutions. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(6), 449–453. <http://doi.org/10.1134/S1070328407060103>
- [21] Shagabutdinova, S. N., Fedotov, M. A., Belyaev, A. V. (2007) The Study of Induced Aqation of Rh(III) Sulfate Complexes. *Russ. J. Coord. Chem.*, 33(2), 140–144. <http://doi.org/0.1134/S1070328407020121>
- [22] Belyaev, A.V., Fedotov, M. A., Vorob'eva, S. N. (2009). Formation of Mononuclear Rhodium(III) Sulfates: 103Rh and 170 NMR Study. *Russ. J. Coord. Chem.*, 35(8), 577–581. <http://doi.org/10.1134/S1070328409080041>
- [23] Alys, J. A., Dullaghan, C. A., Epstein, P., Maisano, J. J. (2001). *Patent No. US6241870 B1*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [24] Shukla, Sh. K. (1961). Etude des complexes du rhodium en solution. *Ann. de Chim.*, 6(11–12), 1383–1443.
- [25] Khudyakova, S. N., Kolesnikova, Ye. L., Kholodelshchikova, J. A. (2016) [Visual test and colorimetric determination of gold(III) with the use of indicator paper], *Visn. Dnipropetr. Univ.: Khim. – Bull. Dnipropetr. Univ.: Chem.*, 24, 36–47 (in Russian). <http://doi.org/10.15421/081606>
- [26] Alekseenko, S. S., Gumenyk, A. P., Mushtakova, S. P. (2002). Study of the speciation of rhodium(III) in a hydrochloric acid solution by capillary electrophoresis. *J. Anal. Chem.*, 57(3), 215–220.
- [27] Sánchez, J. M., Hidalgo, M., Havel, J., Salvado, V. (2002). The speciation of rhodium(III) in hydrochloric acid mediaby capillary zone electrophoresis. *Talanta*, 56, 1061–1071. [http://doi.org/S0039-9140\(01\)00637-3](http://doi.org/S0039-9140(01)00637-3)
- [28] Arishkevich, A. M., Danilevskaya, A. I., Usatenko, Yu. I. (1965). Synthesis of dimercaptopyrone derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 1(2), 232–234. <http://doi.org/10.1007/BF01046673>
- [29] Il'yashevich, V. D., Sidorenko, Yu. A. (1997). *Russian Federation Patent No. 2112063*. Moscow, Russian Federation. Federal Service for Intellectual Property, Patents and Trademarks.
- [30] Sirokomskiy, V. S., Proshenkova, N. N. (1947). [Method of determination of rhodium by volume], *Zhurnal analiticheskoy himii – J. Analytical. Chem.*, 2(5), 247–252 (in Russian).
- [31] Ginzburg, S. I., Gladyshevskaya, K. A., Ezerskaya, N. A., Ivonina, O. M., Prokofeva, I. V., Fedorenko, N. V., Fedorova, A. N. (1965) [Guidance on the chemical analysis of platinum metals and gold]. Moscow, Russian Federation: Nauka (in Russian).