

Киселева

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р
О Р Д Е Н А Л Е Н И Н А И Н С Т И Т У Т О Б Щ Е Й И Н Е О Р Г А Н И Ч Е С К О Й Х И М И И
И М . Н . С . К У Р Н А К О В А

На правах рукописи

К И С Е Л Е В А И р и н а Н и к о л а е в н а

ИЗУЧЕНИЕ ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ РОДИЯ(III)
И ИРИДИЯ(III) И ВОЗНИКАЮЩИХ В НИХ РАСТВОРАХ
ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ТОКОВ ВОДОРОДА

(специальность 02.00.01 - неорганическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 1979г.

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Академии наук СССР

НАУЧНЫЕ РУКОВОДИТЕЛИ : кандидат химических наук, старший научный сотрудник Н.А.Езерская;
кандидат химических наук, старший научный сотрудник Л.К.Шубочкин

ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ : доктор химических наук, профессор И.И.Моисеев,
кандидат химических наук, доцент Г.В.Прехорова

ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ : Казанский Государственный Университет им. В.И.Ульянова-Ленина

Защита состоится "19" ноября 1979 года в 10 часов на заседании Специализированного Ученого Совета (К 002.37.01) по присуждению ученой степени кандидата химических наук в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова АН СССР по адресу: Москва, 117071, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР

Автореферат разослан "19" ноября 1979 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета,
кандидат химических наук *Давыдова* /И.Ф.Аленикова/

Характеристика работы

Актуальность темы. Комплексные соединения переходных металлов с органическими лигандами, содержащими атомы N и S , в частности с тиосемикарбазидом, представляют интерес для теоретической неорганической химии, а также для различных областей аналитической химии и фармакологии. Так, некоторые из них оказалось возможным использовать в качестве лекарственных препаратов, применяемых при лечении туберкулеза и опухолевых заболеваний. Известны ярко окрашенные тиосемикарбазидные комплексы, которые нашли применение для спектрофотометрических определений металлов. Комплексы Co^{II} с тиосемикарбазидом катализируют восстановление H^+ -ионов на ртутном капельном электроде (РКЭ). Последнее свойство было обнаружено нами также у комплексов Rh^{III} и Ir^{III} . Каталитические токи водорода, возникающие в этих растворах, вследствие очень большой величины могут быть использованы для определения микроконцентраций родия и иридия, что весьма важно в связи с необходимостью контроля извлечения платиновых металлов при переработке руд, а также для анализа продуктов промышленной переработки природного сырья.

Тиосемикарбазидные комплексы Rh^{III} и Ir^{III} представляют интерес и для координационной химии с точки зрения выяснения характера координации лиганда, возможности геометрической изомерии, а также влияния состава внутренней сферы на некоторые свойства комплексов, в частности на способность катализировать восстановление водорода.

Цель работы.

- Синтез тиосемикарбазидных комплексов родия (III) и иридия (III) и изучение их состава, строения и свойств.
- Исследование природы каталитических токов водорода, возникающих в их растворах.
- Сравнительное изучение каталитической активности комплексов родия (III) и иридия (III) и выяснение причин её различия.
- Выяснение причин высокой каталитической активности, обнаруженной в растворах, содержащих комплексы обоих элементов.
- Использование каталитических волн водорода для определения микроконцентраций родия и иридия.

Научная новизна. Впервые синтезированы некоторые моно-, бис- и трис-тиосемикарбазидные комплексы Rh^{III} и Ir^{III} с основной и депротонированной формой лиганда во внутренней сфере. С помощью химических и физико-химических методов установлен их состав и строение. Обнаружено возникновение каталитических волн водорода в ацетатных буферных растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и Ir^{III} и изучена их природа.

Обнаружен эффект совместного каталитического действия комплексов Rh^{III} и Ir^{III} на восстановление водорода.

Показано, что различие каталитической активности изучаемых комплексов обусловлено различием их адсорбируемости на РКЭ, устойчивости, а также степени окисления центрального атома в каталитически-активных комплексах. При сравнении полярографического поведения комплексов $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ и $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$, синтезированных в качестве модельных систем, обнаружена зависимость каталитической активности от состава внутренней сферы комплексов. С помощью метода математического планирования эксперимента получена математическая модель каталитического выделения водорода в ацетатных буферных растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} . Анализ модели позволил высказать ряд гипотез о механизме влияния важнейших факторов на величину каталитического тока водорода.

Теоретическая и практическая ценность. Синтезирован ряд новых тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и Ir^{III} . Обсуждено влияние природы центрального атома на некоторые свойства этих комплексов, в частности, на кислотно-основные свойства и термическую устойчивость. Бидентатный характер координации $Htsc$ во всех синтезированных комплексах установлен на основании данных РЭ и ИК спектроскопии.

Обнаружены и исследованы каталитические токи водорода в растворах комплексов родия (III) и иридия (III) с $Htsc$.

Впервые обнаружен и изучен эффект совместного каталитического действия тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и Ir^{III} на восстановление H^+ -ионов на РКЭ. На основании результатов изучения механизма восстановления комплексов, а также адсорбируемости на электроде высказаны предположения о причинах различной каталитической активности, наблюдаемой в растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и Ir^{III} и растворах, содержащих комплексы обоих элементов. Рассмотрен механизм каталитического выделения водорода в этих растворах.

С помощью метода математического планирования эксперимента найдены оптимальные условия определения родия по каталитическим токам водорода. Разработана методика определения $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л родия, которая была апробирована на некоторых промышленных материалах. Показана возможность использования совместного каталитического эффекта родия и иридия для определения микроколичеств иридия, а также для повышения чувствительности определения родия.

Апробация работы. Результаты проведенных исследований доложены на У, VI и VII Всесоюзных совещаниях по поларографии (Кишинев 1972г, Рига 1975г, Тбилиси 1978г), IX и X Всесоюзных совещаниях по химии, анализу и технологии благородных металлов (Красноярск 1973г, Новосибирск 1976г) и на итоговых научно-исследовательских конференциях ИОНХ АН СССР (Москва 1973г, 1976г).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 6 статьях и 6 тезисах Всесоюзных конференций, получено одно авторское свидетельство.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав, выводов и списка литературы.

В главе I дан обзор литературы по синтезу и свойствам комплексных соединений переходных металлов с тиосемикарбазидом, а также рассмотрены современные представления о механизме каталитического выделения водорода в растворах комплексов переходных металлов, в том числе комплексов платиновых металлов,

В главах II - VI представлен экспериментальный материал, глава VII содержит обсуждение полученных результатов.

Диссертация изложена на 160.. страницах машинописного текста, включая 42... рисунков, 20... таблиц. Список литературы содержит 139... библиографических наименований.

Синтез и исследование комплексных соединений родия (III) и иридия (III) с тиосемикарбазидом.

Были выделены в твердую фазу и изучены следующие соединения:
 $Rh(Htsc)Cl_3 \cdot 1,5H_2O$, $Rh(Htsc)Cl_2 \cdot nH_2O$ ($n=1, 2, 3$), $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$,
 $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$, $Ir(Htsc)Cl_3 \cdot 1,5H_2O$, $Ir(Htsc)Cl_2 \cdot H_2O$, $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$,
 $[Ir(Htsc)(Htsc)Cl_2] \cdot 2H_2O$, $[Ir(Htsc)(Htsc)Cl(H_2O)]Cl \cdot 2H_2O$.

Синтез моно-, бис- и тритиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} осуществлялся путем взаимодействия $RhCl_3 \cdot nH_2O$ с $Htsc$ в солянокислом растворе (рН 2-3) в отношении $Rh:Htsc = 1:1,5$; $1:2,5$ и $1:16$ соответственно. Монотиосемикарбазидные комплексы трудно растворимы и осаждались из водных растворов. Осаждение $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ и $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ проводили HCl . $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ и $Ir(Htsc)Cl_3 \cdot 1,5H_2O$ получены аналогично при взаимодействии K_3IrCl_6 с $Htsc$. Для полу-

чения комплексов Rh^{III} и Ir^{III} с депротонированной молекулой лиганда синтез проводили при $pH \geq 5$ в присутствии CH_3COONa или, используя тиосемикарбазид в основной форме.

Бидентатная координация $Htsc$ через S и N гидразинового радикала в $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ установлена на основании рентгено-структурного исследования. В ИК спектре комплекса на координацию через N указывают полосы, отнесенные к $\nu_{a,s}(NH_2)$ при 3140 и 3050 cm^{-1} , смещенные в область более низких частот по сравнению с $\nu(NH_2)$ при 3260 и 3180 cm^{-1} в ИКС свободного лиганда, а также наличие полосы при 344 cm^{-1} , отнесенной к $\nu(Rh-N)$. О координации через S говорит смещение полосы $\nu(C-S)$ 800 cm^{-1} в свободном лиганде до 695 cm^{-1} в комплексе, а также наличие полос при 260–300 cm^{-1} , отнесенных к $\nu(Rh-S)$. Бидентатный характер координации $Htsc$ в остальных комплексах установлен на основании сходства их ИК спектров со спектром $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$.

Найденные из РЭ спектров значения энергий связи $S2p_{3/2}$, равные 163,4–163,6 эВ (табл. I) для всех синтезированных комплексов, подтверждают координацию лиганда через атом серы.

Таблица I.

Энергии связи электронов (эВ) в тиосемикарбазидных комплексах родия (III) и иридия (III).^{X/}

Соединение	$Ir 4f_{7/2}$	$Rh 3d_{5/2}$	$S 2p_{3/2}$	$Cl 2p_{3/2}$
$Rh(tsc)Cl_2 \cdot H_2O$		310,0	163,6	198,7
$Rh(Htsc)Cl_3 \cdot 1,5H_2O$:	310,0	163,6	198,7
$[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$:	310,1	163,4	198,2
$[Rh(Htsc)_3]Cl_3$:	310,2	163,5	198,1
$[Ir(tsc)Cl_2] \cdot H_2O$:	62,7	163,6	198,7
$Ir(Htsc)Cl_3 \cdot 1,5H_2O$:	62,7	163,8	198,7
$[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$:	62,7	163,4	198,5
$[Ir(tsc)(Htsc)Cl_2] \cdot 2H_2O$:	62,6	163,4	198,4
$[Ir(tsc)(Htsc)Cl(H_2O)]Cl \cdot 2H_2O$:	62,9	163,5	198,4

Характер координации хлора установлен путем потенциометрического титрования свежеприготовленных и выдержанных во времени растворов комплексов, а также из значений энергий связи электрона $Cl 2p_{3/2}$ (табл. I) Наличие основных и депротонированных молекул $Htsc$ в растворимых комплексах найдено pH-метрическим титрованием растворов щелочью. Характер ионного распада установлен с помощью измерения молярной электропроводности.

Совокупность полученных этими методами данных позволила припи-

^{X/} РЭ спектры сняты Я.В.Салынем.

сать соединениям вышеприведенные формулы.

Моногисоосемикарбазидные комплексы $Rh(tsc)Cl_2 \cdot n H_2O$ ($n=1, 2, 3$), $Rh(Htsc)Cl_3 \cdot 1.5 H_2O$, $Ir(tsc)Cl_2 \cdot H_2O$ и $Ir(Htsc)Cl_3 \cdot 1.5 H_2O$ нерастворимы в воде и окрашены в темно-коричневый цвет. Величина энергии связи электронов $Cl\ 2p_{3/2}$, равная 198,7эВ (табл. I), свидетельствует о координационной связи атомов хлора с родием. Молекулы воды во всех соединениях удаляются при нагревании в течение часа при 105° , что свидетельствует об их кристаллизационном характере. Все соединения рентгеноаморфны. Можно предположить, по аналогии с $Cu(Htsc)Cl_2$, что полученные комплексы - полимеры, представляющие собой бесконечные цепочки атомов родия или иридия, соединенные атомами хлора. К сожалению, нам не удалось подтвердить это предположение, поскольку в ИК спектре в области $200-300\text{ см}^{-1}$, где у комплекса меди наблюдаются четкие полосы при $312-234\text{ см}^{-1}$, характеризующие валентные колебания $M-Cl-M$, у комплексов родия и иридия найдена одна широкая полоса, которую нельзя интерпретировать однозначно.

Бистисоосемикарбазидные комплексы $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$, $[Ir(tsc)(Htsc)Cl(H_2O)]Cl \cdot 2H_2O$ растворимы в воде. $[Ir(tsc)(Htsc)Cl_2] \cdot 2H_2O$ плохо растворим в воде, но растворяется в $O, In\ NaClO_4$. При этом происходит частичная замена атомов хлора на молекулы воды и образование комплекса-электролита. Найденное рН-метрическим титрованием количество H^+ -ионов в комплексах $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ и $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ превышает вычисленное для двух протонированных молекул $Htsc$, что можно объяснить кислотной диссоциацией молекул воды, частично замещающих в координационной сфере атом хлора. О легкой замене внутрисферных атомов хлора на воду свидетельствуют результаты потенциометрического титрования свежеприготовленных растворов комплексов, а также рост их электропроводности во времени.

$[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ получен в виде лимонно-желтых ромбических кристаллов, хорошо растворимых в воде. Согласно результатам рН-метрического титрования, три молекулы лиганда неионизированы.

$[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ был получен почти одновременно с $[Rh(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$, синтезированным А.В.Абловым с сотр., несколько отличающимся способом. Как показали рентгено-структурные исследования, проведенные М.Е.Русановским в Кишиневском Политехническом институте им. С.Лазо, оба комплекса являются граневыми изомерами. Отсутствие воды в $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ приводит к изменению параметров кристаллической решетки по сравнению с $[Rh(Htsc)_3]Cl_3 \cdot 3H_2O$. На рис. I представлена структура катиона $[Rh(Htsc)_3]^{3+}$.

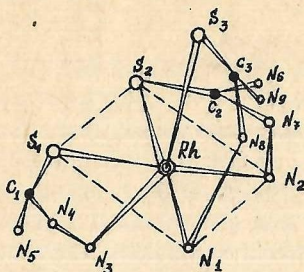


Рис. I. Структура катиона
 $[Rh(Htsc)_3]^{3+}$

С целью установления взаимосвязи термической устойчивости комплексов с их составом и природой центрального атома проведено термогравиметрическое исследование. Получены и изучены с помощью элементного анализа, ИКС и РЭС промежуточные продукты термоллиза при температурах, соответствующих термическим эффектам на кривых ДТА. Характер разложения комплексов родия и иридия оказался однотипным. Сначала удаляются молекулы кристаллизационной и внутрисферной воды. Нагревание до 300° ведет к удалению внешнихферных атомов хлора, по-видимому, в виде HCl , что сопровождается образованием депротонированных молекул tsc . Дальнейшее повышение температуры до $460-560^{\circ}$ вызывает полное разрушение комплексов, причем у всех комплексов последними удаляются один атом N и один атом S . Конечными продуктами термического разложения являются металлы и их окислы. Обнаруженное сходство в последовательности разложения лигандов у комплексов Rh^{III} и Ir^{III} можно объяснить одинаковым характером присоединения лиганда. Природа центрального атома не оказывает существенного влияния на температуры начала разложения однотипно построенных комплексов Rh^{III} и Ir^{III} . Несколько большая термическая устойчивость моноиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и Ir^{III} по сравнению с бис- и трииосемикарбазидными комплексами может быть связана с их полимерным строением.

Полярографическое поведение растворимых тиосемикарбазидных комплексов родия(III) и иридия(III).

Полярограмма $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$, снятая на фоне O, I и $NaCl$, содержит две волны с $E_{1/2} = -0,57$ и $-0,82$ В ($K_1 = 1,18$, $K_2 = 1,77$). Высоты волн растут пропорционально концентрации комплекса в интервале $10^{-4} - 10^{-2}$ М, увеличиваются с ростом \sqrt{HCl} ($\frac{\Delta I_p}{\Delta \sqrt{HCl}} = 0,72$ и $0,56$ соответственно), и с ростом температуры (температурные коэффициенты $1,56 \pm$

2,2%/град). Характер зависимостей величин токов от перечисленных факторов, а также низкие температурные коэффициенты позволили отнести эти волны к необратимым диффузионным, осложненным адсорбцией деполаризатора. Сходство в полярографическом поведении и близость $E_{I/2}$ первой и второй волн позволяют предположить, что в растворе в равновесии находятся две ионные формы, например, $[Rh(Htsc)_2Cl_2(H_2O)]^{2+}$ и $[Rh(Htsc)_2(H_2O)_2]^{3+}$.

Число электронов n , участвующих в восстановлении бистисемикарбазидных комплексов, было определено микрокулонометрическим методом при потенциале предельного тока второй волны (-1,1 - 1,2 В) и оказалось равным $1,06 \pm 0,05$. Расчет n выполнен по средне-арифметическому методу Рейнольдса и логарифмическому методу Стромберга.

На полярограмме раствора $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ наблюдаются две волны, расположенные так близко, что почти сливаются в одну с $E_{I/2} = -0,95В$ ($K_{\text{суммарн.}} = 3,8$). Высота суммарной волны растет с ростом концентрации комплекса, ростом $\sqrt{H_{H_2}}$ ($\frac{\Delta I_{H_2}}{\Delta C_{H_2}} = 0,52$), увеличением температуры. Температурный коэффициент - 6+7 %/град. Судя по электрокапиллярным кривым, волны расположены в области потенциалов, где комплекс находится в адсорбированном состоянии. Совокупность полученных данных позволила отнести суммарную волну к адсорбционно-кинетической. Близость величин токов восстановления $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ и $[Rh(Htsc)_2Cl_2(H_2O)]Cl_2$ свидетельствует о том, что и в случае $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ волна восстановления отвечает переходу $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$.

На полярограммах разбавленных растворов ($1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5} M$) $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ и $[Rh(Htsc)_2Cl_2(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ в присутствии ацетатного буфера в области потенциалов -1,1 - -1,4В наблюдаются каталитические волны водорода, причем в растворе $[Rh(Htsc)_2Cl_2(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ волна в 4 раза больше, чем в растворе $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$.

Полярограмма $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl$ содержит волну с $E_{I/2} = -0,92В$ ($K_{\text{тока}} = 0,83$) и -1,22В ($K_{\text{тока}} = 0,89$). Высоты волн немного возрастают при увеличении концентрации комплексов, растут при увеличении $\sqrt{H_{H_2}}$ ($\frac{\Delta I_{H_2}}{\Delta C_{H_2}} = 0,84$ и 0,65), не изменяются при увеличении температуры. При нейтрализации растворов щелочью волны восстановления исчезают. Это дает основание считать, что они отвечают восстановлению H^+ -ионов из молекул тиосемикарбазида комплекса, находящегося в адсорбированном состоянии. Восстановления Ir^{III} не происходит.

В ацетатных буферных растворах исследуемых комплексов при концентрациях иридия, равных $10^{-6} + 10^{-5}$ моль/л, каталитических водород-

ных волн, подобных полученным в растворах комплексов родия, не образуется.

$[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ и $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ были использованы нами в качестве модельных систем каталитического восстановления водорода.

Для выяснения вопросов, связанных с механизмом процесса образования каталитических токов водорода, были изучены кислотно-основные свойства этих комплексов, а также их адсорбируемость на РКЭ методом электрокапиллярных кривых. Рассчитаны значения Γ_{∞} комплексов по подавлению максимума на первой волне кислорода, возникающей в O, In растворе KCl , насыщенном кислородом,

В таблице 2 приведены константы кислотной диссоциации $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ и $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$, рассчитанные из кривых рН-метрического титрования двумя способами: графическим и по формуле Спикмэна, предложенной для расчета двух последовательных констант кислотной диссоциации.

Таблица 2.

pK_a тиосемикарбазидных комплексов родия(III) и иридия(III)

Соединение	pK_a	
	графическим мет.	по формуле Спикмэна ($n=7$)
$[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$	4,84	$4,96 \pm 0,04$
	6,08	$5,81 \pm 0,03$
$[Rh(Htsc)_3]Cl_3$	4,42	$4,40 \pm 0,04$
	5,71	$5,88 \pm 0,06$
	6,99	$7,28 \pm 0,05$
$[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$	6,44	$6,44 \pm 0,04$
	7,70	$7,81 \pm 0,05$

Сравнение pK_a комплексов Rh^{III} показало, что $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ обладает более слабыми кислотными свойствами, чем $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$. Разница в pK_a , возможно, обусловлена наличием во внутренней сфере комплекса Cl^- -иона, образующего с центральным атомом связь $\pi(k-M)$, что вызывает уменьшение эффективного заряда центрального атома, а следовательно, и уменьшение лабильности атома водорода лиганда, определяющего его кислотно-основные свойства.

Γ_{∞} -кол-во молей вещества, адсорбированного на $1cm^2$ поверхности электрода при её полном монослойном покрытии

Увеличение адсорбируемости $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ по сравнению с $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$, а также увеличение pK_a комплексов в этой же последовательности коррелируется с увеличением их каталитической активности.

Отсутствие каталитического тока водорода в растворах комплексов иридия, возможно, объясняется отсутствием предшествующей стадии восстановления Ir^{III} до нижней степени окисления, противоположно комплексам Rh^{III} , где каталитической волне водорода предшествует волна восстановления $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$.

Изучение каталитических токов водорода, возникающих в растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и Ir^{III} .

На полярограмме раствора, полученного при кипячении $10^{-7} + 10^{-6} M H_2RhCl_6$ с $Htsc \cdot HCl$ в присутствии ацетатного буфера, наблюдается каталитическая волна водорода, имеющая характерный вид пика с $E_{max} = -1,35B$ (рис.2 а).

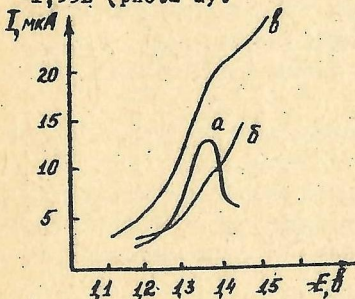


Рис.2 Каталитические волны водорода в растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и Ir^{III}
 I: $10^{-4} M Htsc$, 0,16M NaCl, 0,2M ацет.буфер, pH=4,6
 а) $3 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л Rh
 б) $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Ir
 в) $3 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л Rh + $4 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л Ir .

В тиосемикарбазидных растворах, содержащих иридий, возникают водородные волны с $E_{I/2} = -1,30 \pm -1,35B$ и едва различимым перегибом в области предельного тока (рис.2б). В тиосемикарбазидных растворах смеси Rh^{III} и Ir^{III} возникает каталитический ток водорода, по величине превосходящий сумму токов в растворах комплексов этих элементов, взятых в отдельности (рис 2в).

Для выяснения характера волн водорода, возникающих в ацетатных буферных растворах тиосемикарбазида, содержащих родий и иридий в отдельности и совместно, изучены зависимости $I_{кат}$ и E_{max} от pH,

Эти растворы мы обозначаем " $Rh \cdot Htsc$ ", " $Ir \cdot Htsc$ " и " $Rh + Ir + Htsc$ ".

концентраций буферной смеси, лиганда ($Htsc$), индифферентного электролита ($NaCl$), поверхностно-активного вещества (желатин), деполляризаторов, а также от температуры и \sqrt{HNg} .

Увеличение pH ведет к падению тока в растворах $Rh+Htsc$, $Ir+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ и сдвигу E_{\max} в область более положительных значений потенциалов на 25 мВ/ед pH в растворах $Rh+Htsc$ и в противоположном направлении на 30 мВ/ед. pH и 5 мВ/ед. pH в растворах $Ir+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ соответственно. Увеличение концентрации буфера в 10 раз сопровождается сдвигом E_{\max} на -170 мВ и -110 мВ в растворах $Rh+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ и на +40 мВ в растворах $Ir+Htsc$. Ток растет до некоторой предельной величины во всех трех случаях.

Увеличение концентрации $Htsc$ во всех исследованных случаях сначала ведет к росту тока вследствие комплексообразования. В растворах $Rh+Htsc$ на кривой зависимости $I_{кат} - (-EgCHtsc)$ наблюдается два максимума, указывающих на образование двух каталитически-активных комплексов. При очень высоких концентрациях $Htsc$ в растворах $Rh+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ наблюдается спад тока. В растворах $Ir+Htsc$ такой спад тока отсутствует. При увеличении концентрации лиганда E_{\max} смещается в область отрицательных значений потенциалов во всех трех случаях.

Зависимость величины тока от концентрации индифферентного электролита имеет вид кривых насыщения во всех исследованных растворах. Увеличение концентрации $NaCl$ в 10 раз сопровождается смещением E_{\max} в область более положительных значений потенциалов на 47 мВ и 106 мВ в растворах $Rh+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ и на 50 мВ в противоположном направлении в растворах $Ir+Htsc$.

При увеличении высоты столба ртути над капилляром каталитический ток во всех трех случаях убывает ($\frac{\Delta I_{кат}}{\Delta E_{гН}} = -0,10, -0,40$ и $-0,67$ в растворах $Ir+Htsc$, $Rh+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ соответственно).

Поверхностно-активные вещества (желатина) заметно снижают величину тока в растворах $Rh+Htsc$ и особенно в растворе, содержащем $Rh+Ir+Htsc$. В растворах $Ir+Htsc$ волна смещается в область отрицательных потенциалов и сливается с волной восстановления катиона фона.

Температурная зависимость тока различна для растворов $Rh+Htsc$, $Ir+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$. В то время как с ростом температуры от 20° до 50°С в растворах $Rh+Htsc$ ток убывает ($t_{коэф.} = -2,6\%/град$), в растворах $Ir+Htsc$ растет в среднем на 1%/град, в растворах смеси $Rh+Ir+Htsc$ при преобладании родия он убывает, а при преобладании иридия растет

вплоть до 40° , а затем снижается. Значения $E_{\text{макс}}$ ростом температуры смещаются в растворах $Rh+Htsc$ в область менее отрицательных потенциалов \sim на 1,5 мВ/град, а в растворах $Ir+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ в противоположном направлении.

Рассмотрение кривых зависимостей $I_{\text{кат}}$ от всех перечисленных выше факторов показало, что каталитическая волна водорода в растворах $Rh+Htsc$, а также в растворах $Rh+Ir+Htsc$ имеет поверхностный характер, а в растворах $Ir+Htsc$ — объемно-поверхностный.

Характер зависимостей $I_{\text{кат}}$ от pH и $C_{\text{буф}}$ в растворах $Rh+Htsc$, $Ir+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ указывают на то, что во всех трех случаях протонирование лиганда в комплексах-катализаторах играет важную роль в механизме возникновения тока.

Образование в растворах $Rh+Htsc$ двух каталитических волн водорода с $E_{\text{макс}} = -1,15$ и $-1,35В$ при низких концентрациях буфера ($\leq 0,04н$), а также раздвоение каталитической волны при увеличении температуры служат указанием на присутствие нескольких каталитически-активных комплексов. Ими могут быть $[Rh(Htsc)_2Cl_2 \cdot H_2O]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$, а возможно, и комплексы с большим числом молекул координированного лиганда. Не исключена возможность образования в растворе также и комплексов смешанного состава с компонентами фона во внутренней сфере. В оптимальных условиях преобладает комплекс с максимальной каталитической активностью.

Так как выделенный в твердую фазу $[Ir(Htsc)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O$ каталитически не активен, а в растворах $Ir+Htsc$ каталитическая водородная волна обнаружена, можно предположить, что в растворах $Ir+Htsc$ по аналогии с комплексами родия образуются комплексы иридия, содержащие в координационной сфере более двух молекул $Htsc$.

Некоторое отличие в характере зависимостей тока от перечисленных факторов, наблюдаемое в случае растворов, содержащих $Rh+Ir+Htsc$ и $Rh+Htsc$, и большая разница этих зависимостей для растворов $Rh+Ir+Htsc$ и $Ir+Htsc$ позволяют предположить, что система $Rh+Ir+Htsc$ не является просто смесью тиосемикарбазидных комплексов двух металлов. На это указывает также и отклонение от аддитивности токов при смешении растворов тиосемикарбазидных комплексов родия и иридия. Повидимому, при совместном присутствии Rh и Ir образуются смешанные комплексы, обладающие повышенной каталитической активностью.

При полярографическом изучении смесей $Rh+Ir+Htsc$ методом изолярических серий обнаружено образование двух комплексов с отношением $Rh:Ir = 2:3$ и $7:3$, представляющих, возможно, полиядер-

ные комплексы, содержащие Rh и Ir (рис.3).

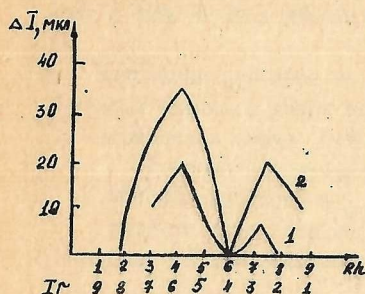


Рис.3.

Отклонение от аддитивности каталитического тока в изомерной серии растворов Rh и Ir .

$$I \cdot 10^{-4} \text{ мВТС};$$

0,16 М $NaCl$, 0,2 М ац.буф.

$$pH = 4,6.$$

$$1 - \sum [Rh + Ir] = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}$$

$$2 - \sum [Rh + Ir] = 2 \cdot 10^{-6} \text{ г-ион/л}.$$

Анализ литературных данных по каталитическим токам водорода показал, что основными факторами, определяющими каталитическую активность комплексов, являются их кислотно-основные свойства, устойчивость, адсорбируемость на РКЭ, а также промежуточное образование на электроде комплекса с центральным атомом в нижней степени окисления.

Эти свойства были изучены нами для выяснения причин резко отличающейся каталитической активности в растворах тиосемикарбазидных комплексов $Rh + Htsc$, $Ir + Htsc$ и $Rh + Ir + Htsc$.

Величины pK_a каталитически-активных комплексов, образующихся на электроде при полярографировании буферных растворов $Rh + Htsc$, $Ir + Htsc$ и $Rh + Ir + Htsc$, были найдены на основании изучения зависимости $E_{1/2}$ от pH и оказались близкими между собой ($\sim 5,0$). Это свидетельствует о том, что у исследуемых комплексов кислотно-основные свойства не определяют разницу в их каталитической активности.

Сравнение условных констант устойчивости каталитически-активных комплексов (табл.3), образующихся в результате электрохимического процесса на электроде, показало, что устойчивость их уменьшается в ряду $Ir > Rh > Rh + Ir$, что соответствует увеличению каталитической активности.

Характер влияния $\sqrt{N_{H_2}}$, $t^\circ C$, концентрации поверхностно-активных веществ, времени задержки на каталитические волны водорода в растворах $Rh + Htsc$, $Ir + Htsc$ и $Rh + Ir + Htsc$ показал, что в механизме электродного процесса адсорбция играет важную роль.

Таблица 3

Условные К устойчивости тиосемикарбазидных комплексов
Rh и Ir

Металл	Концентрация металла, г-ион/л	n^{xy}	β^{yz}
Rh	$8 \cdot 10^{-7}$	3	$6,26 \cdot 10^{10}$
Rh	$1,4 \cdot 10^{-6}$	3	$1,82 \cdot 10^{10}$
Ir	$6 \cdot 10^{-7}$	6	$3,0 \cdot 10^{35}$
Rh+Ir (2:3)	$8 \cdot 10^{-7} + 1,2 \cdot 10^{-6}$	1	$4,82 \cdot 10^4$
Rh+Ir (7:3)	$1,4 \cdot 10^{-6} + 6 \cdot 10^{-7}$	1	$1,39 \cdot 10^5$

x/ Расчет β проводили по методу Ледена, используя зависимость $\Gamma_{кат} - (-\lg C_{Htsc})$

xx/ n - среднее число лигандов, приходящихся на один ион металла, связанный в комплекс.

Методом счета капель сняты электрокапиллярные кривые ацетатных буферных растворов фона, $Htsc$, растворов $Rh+Htsc$, $Ir+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$. Поскольку понижение поверхностного натяжения, а следовательно, уменьшение периода капания ртути является следствием адсорбции вещества на электроде, то в соответствии с экспериментально полученными кривыми можно заключить, что адсорбция компонентов раствора на ртути действительно увеличивается в последовательности: фон $< Htsc < Ir+Htsc < Rh+Htsc < Rh+Ir+Htsc$ (рис. 4)

Рис. 4.

Зависимость периода капания ртути от потенциала электрода

1 - 0,16 М $NaCl$; 0,2 М ац. буфер

($pH = 4,6$)

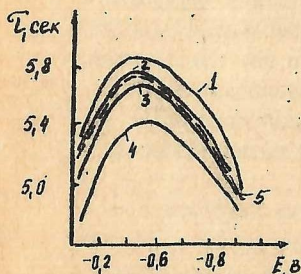
2 - то же + $1 \cdot 10^{-4}$ М $Htsc$

3 - то же + $1 \cdot 10^{-4}$ М $Htsc$ + $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Rh

4 - то же + $1 \cdot 10^{-4}$ М $Htsc$ + $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Rh

+ $1 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л Ir

5 - то же + $1 \cdot 10^{-4}$ М $Htsc$ + $5 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л Ir



Для характеристики электродных процессов получены зависимости мгновенного тока от времени. В табл.4 приведены показатели степени в уравнении $i = kt^x$, найденные из кривых $i_{\text{мен}}-t$ для растворов, содержащих $Rh + Htsc$, $Ir + Htsc$ и $Rh + Ir + Htsc$, при потенциалах, отвечающих максимальным токам.

Таблица 4

Значения показателя степени в уравнении $i = kt^x$, найденные из кривых $i-t$ для раствора 0,16 М по $NaCl$ и 0,2 М по ацетатному буферу (рН 4,6), содержащего $1 \cdot 10^{-4}$ М $Htsc$ ($E = -1,5$ В)

С. 10^7 г-ион/л			x	С. 10^7 , г-ион/л		
Rh	:	Ir		Rh	:	Ir
1	-		0,71	1	3	1,63
3	-		0,81			
6	-		0,99	4	6	1,61
		6	0,82	2	4	1,56

Величины x в растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh и Ir близки к приведенным в литературе данным для каталитических токов. Величина x для растворов, содержащих $Rh + Ir + Htsc$, больше единицы. Кривые $i-t$ в этом случае вогнуты по отношению к оси t и имеют вид, характерный для процессов, когда адсорбция катализатора ускоряет электрохимическую реакцию. Подобные кривые были получены при исследовании токов водорода, катализируемых адсорбирующимися на электроде высокомолекулярными соединениями. Таким образом, $i-t$ кривые еще раз подтверждают предположение об увеличении адсорбируемости катализатора при введении ^{кристалла} в раствор, содержащий тиосемикарбазидные комплексы Rh III, что коррелируется с увеличением их каталитической активности.

Согласно литературным данным, восстановление центрального атома до нижней степени окисления и стабилизация этого состояния за счет перераспределения электронной плотности с центрального атома на лиганд при условии наличия у атома лиганда вакантных

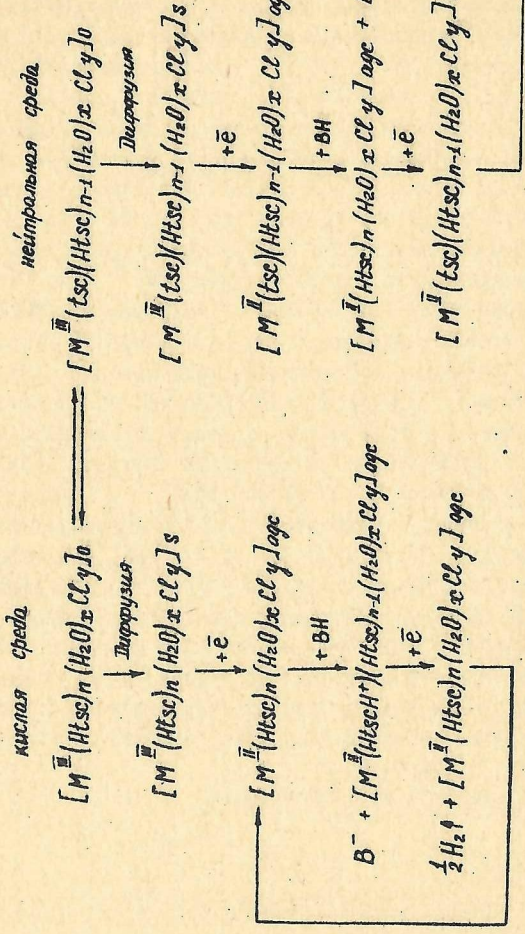
$d\pi$ -орбиталей, ведет к повышению электронной плотности на донорных атомах лиганда и увеличению склонности лиганда к протонированию, что приводит к увеличению каталитической активности.

На полярограммах растворов комплексов $[Rh(Htsc)_2Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ и $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ каталитической волне водорода предшествует волна восстановления $Rh^{III} \rightarrow Rh^{II}$. Осциллополярографические характеристики каталитической волны водорода в растворе $Rh + Htsc$ при максимальной концентрации буферного раствора: падение тока с ростом скорости наложения напряжения (U), увеличение его с ростом времени задержки (t), — служат указанием на существование реакции, ограничивающей электродный процесс. По аналогии с синтезированными комплексами родия (III), можно предположить, что такой реакцией может быть восстановление Rh^{III} до Rh^{II} . Аналогичные зависимости $I_{кат}$ от U и t получены для $Rh + Ir + Htsc$. В растворах $Ir + Htsc$ величина тока не зависит от U и растет с ростом t . По-видимому, восстановления иридия (III) до более низких степеней окисления в этом случае не происходит.

Таким образом, изучение процесса каталитического восстановления водорода, наблюдаемого в ацетатных буферных растворах $Rh + Htsc$, $Ir + Htsc$ и $Rh + Ir + Htsc$, показало, что факторами, определяющими различную каталитическую активность, является, во-первых, их адсорбируемость на РКЭ, во-вторых, устойчивость каталитически-активного комплекса, образующегося на электроде, а также возможность (или её отсутствие) восстановления центрального атома до более низкой степени окисления.

На основании всех проведенных исследований предложена следующая схема возникновения каталитического тока водорода в ацетатных буферных растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh и $Rh + Ir$ (стр.16).

В схеме опущены заряды комплексов.



M - Rh, Rh+Ir (Rh:Ir = 2:3 ; 3:3)

n - 2 + 6

x + y = 6 - n

BH - кислотная составляющая димера

Исходный комплекс, содержащий Rh^{III} , частично адсорбируется на электроде, Rh^{III} восстанавливается до Rh^{II} , затем лиганд протонируется при реакции с кислотной компонентой буфера. Протонированный комплекс восстанавливается на электроде с выделением водорода. Продукт восстановления вновь вступает в реакцию протонирования и т.д. Цикличность процесса обуславливает значительную величину каталитического тока, превышающую на 3-4 порядка диффузионный ток.

В случае $Ir+Htsc$ стадия восстановления исходного комплекса отсутствует. Протонирование комплекса идет, в основном, в объеме раствора.

Характер зависимостей каталитического тока водорода в растворах $Rh+Htsc$, $Ir+Htsc$ и $Rh+Ir+Htsc$ от концентрации буферного раствора и pH, а также анализ математической модели каталитического выделения водорода в растворе $Rh+Htsc$ (см. ниже) показали, что протонирование комплекса является лимитирующей стадией процесса. Так как в кислой среде атом серы является наиболее электроотрицательным атомом лиганда (как показал расчет электронной структуры $Htsc$, проведенный А.И. Бусевым и М.К. Ахмедли), можно предположить, что протонирование лиганда идет не только по одному из атомов азота гидразиновой группы, но и по атому серы.

Оптимизация условий образования каталитических токов водорода в растворах тиосемикарбазидных комплексов методом математического планирования эксперимента.

С целью оптимизации условий получения каталитических волн водорода в растворах $Rh+Htsc$, а также для выяснения влияния на каталитический ток важнейших факторов при их одновременном изменении применен один из методов математического планирования эксперимента.

В качестве параметров оптимизации выбраны величина каталитического тока - y_1 , в мкА, и форма полярографической волны y_2 , которая оценивалась по четырехбалльной шкале (рис.5).

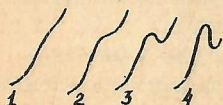


Рис.5. Оценка формы волны в баллах

В качестве независимых переменных выбраны \tilde{x}_1 - pH, \tilde{x}_2 - $(-lg C_{Htsc})$,

\tilde{x}_3 - $C_{буфера}$

Уровни варьирования выбраны на основании предварительных исследований. Так как кривые зависимости

$I_{\text{кат}}$ от выбранных переменных имеют криволинейный характер, мы предположили, что линейная модель будет неадекватна, и при планировании эксперимента использовали план второго порядка типа B_3 , позволивший представить результаты эксперимента (14 рандомизированных во времени опытов) в виде полиномиального уравнения 2-го порядка.

Поскольку вычисленное уравнение регрессии для y_1 оказалось неадекватным, было проведено преобразование зависимой переменной y_1 по уравнению $\bar{x} = \ln[-\ln(1 - \frac{y_1}{100})]$. В результате получено новое уравнение, адекватное при 0,01% уровне значимости.

$$\bar{x} = -0,3449 + 2,3247x_1 + 0,1725x_2 + 0,5706x_3 + 0,0072x_1x_2 - 0,0887x_1x_3 - 0,3387x_2x_3 - 0,1914x_{123} - 1,2186x_1^2 - 0,3205x_2^2 - 0,4141x_3^2 \quad (1)$$

Для второго параметра оптимизации y_2 получено уравнение, адекватно описывающее зависимость y_2 от исследуемых факторов при 0,01% уровне значимости

$$y_2 = 4,044 + 0,300x_1 - 0,300x_2 - 0,100x_3 - 0,375x_{12} - 0,625x_{13} - 0,375x_{23} - 1,055x_1^2 - 0,055x_2^2 - 0,055x_3^2 \quad (2)$$

Совместное решение уравнений (1) и (2) (на ЭВМ) позволило найти условия получения максимального значения каталитического тока при оценке формы полярограмм не ниже 3,8 (табл. 5, стр. 20).

Сравнение величин коэффициентов при линейных членах уравнения (1) позволило расположить факторы по их воздействию на $I_{\text{кат}}$ в следующий ряд: $\text{pH} > C_{\text{буф}} > C_{\text{Htsc}}$. Преобладающее влияние двух первых факторов показывает, что в механизме возникновения каталитического тока водорода первостепенную роль играет протонирование комплекса-катализатора. Согласно уравнению (2) форма волны улучшается при изменении величины pH в сторону верхнего уровня и двух других факторов в сторону нижнего уровня.

Для получения дополнительной информации о влиянии отдельных факторов и их парного взаимодействия на величину тока были построены двумерные сечения поверхности отклика (рис. 6) в плоскостях x_1x_2 , x_1x_3 и x_2x_3 при нулевом уровне одного из факторов.

Из рассмотрения сечений x_1x_2 и x_2x_3 видно, что увеличение концентрации Htsc ведет сначала к росту тока, что связано с комплексобразованием $\text{Rh}^{\text{III}}\text{Htsc}$, а затем к падению тока. Это объясняется вытеснением катализатора с поверхности электрода вследствие адсорбируемости Htsc .

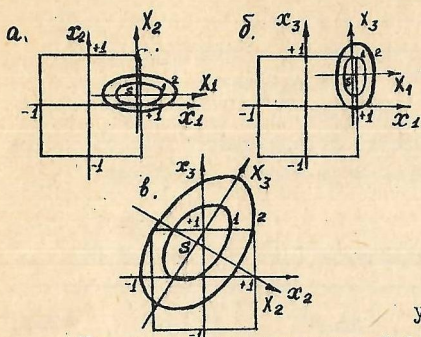


Рис.6. Двумерные сечения поверхности отклика

x_1 - рН, x_2 - $(-lg C_{Htsc})$, x_3 - $C_{буф}$

- а) т.с - рН-3,36, C_{Htsc} - 1,8 · 10⁻⁴ М,
 y_3 = 88,8 мкА I_{y_1} = 86,9 мкА, I_{y_2} = 83,8 мкА
 б) т.с - рН-3,38, $C_{буф}$ - 0,26 М, y_3 = 91,6 мкА
 I_{y_1} = 89,9 мкА, I_{y_2} = 86,6 мкА
 в) т.с - C_{Htsc} - 7,6 · 10⁻⁵ М, $C_{буф}$ - 0,27 М
 y_3 = 57,9 мкА, I_{y_1} = 52,3 мкА, I_{y_2} = 42,2 мкА

Увеличение концентрации буферного раствора (сечения $x_1 x_3$ и $x_2 x_3$) вызывает тоже сначала увеличение тока, а затем его снижение. Увеличение тока происходит, когда буферный раствор выступает в роли донора протонов. Уменьшение же тока, по-видимому, вызывается изменениями в строении двойного электрического слоя, которое может происходить при значительном увеличении концентрации электролита.

Из факта существования взаимодействия между C_{Htsc} и $C_{буфера}$ (значимость коэффициента b_{23} в уравнении (I), а также поворот осей в сечении $x_2 x_3$) можно заключить, что буферный раствор, как и $Htsc$, играет роль в комплексообразовании. Вероятно, ацетат-ионы облегчают замещение Cl^- -ионов на $Htsc$ и, способствуя образованию комплекса Rh^{III} с $Htsc$, увеличивают ток.

Как видно из сечений $x_1 x_2$ и $x_1 x_3$, увеличение рН в выбранном интервале значений всегда ведет к росту тока.

Таким образом, анализ математической модели каталитического выделения водорода позволил высказать ряд предположений о механизме влияния концентрации лиганда, буферной смеси и рН на образование каталитических токов, которые находятся в согласии с результатами исследований, проведенных ранее.

Примеры использования каталитических токов водорода, возникающих в растворах тиосемикарбазидных комплексов Rh^{III} и $Rh^{III} + Ir^{III}$, в аналитической практике.

Каталитическая волна водорода, возникающая в ацетатных буферных растворах $Rh + Htsc$, благодаря наличию прямолинейной зависимости её высоты от концентрации родия, может быть использована для определения родия. В табл.5 даны оптимальные условия определения $\rho, OI = I$ мкг/мл родия.

Относительное стандартное отклонение от средних значений определяемых концентраций родия во всех случаях лежит в интервале 0,02-0,09. Определению родия не мешают Pt^{IV} при отношении $M : Rh$ 20:1, Pd^{II} - 10:1, $Ir^{III,IV}$ - 0,2:1, Os^{IV} , $Ru^{II,III}$ 0,1:1, Cu^{II} 5:1, Fe^{II} , Te^{IV} - 10:1, Ni^{II} , Pb^{II} , Se^{IV} 100:1. Ошибки определения родия при таких отношениях не превышают ошибок определения в чистых растворах ($S_r \leq 0,09$).

Таблица 5.
Оптимальные условия определения 0,01 - 1 мкг/мл Rh .

№ : Область опред. : : конц Rh , мкг/мл :	pH :	C_{H_2Se}, M :	$C_{буф}, M$:	$C_{носч}, M$:
1.: 0,2 - 1,0 :	4,6 :	$1 \cdot 10^{-4}$:	0,1 :	0,16 :
2.: 0,04 - 0,4 :	4,6 :	$1 \cdot 10^{-4}$:	0,2 :	0,16 :
3. 0,01 - 0,1 ^X :	3,12-3,53 :	$1 \cdot 10^{-5}$:	0,27 :	0,16 :
4.: -"-"-"-"- : :	3,53-3,65 :	$(1,26+2,0) \cdot 10^{-5}$:	$0,29+0,25$:	$0,16$:
5.: -"-"-"-"- : :	3,65-3,76 :	$(1,3+3,1) \cdot 10^{-5}$:	$0,30+0,25$:	$0,16$:

X/ Условия найдены путем совместного решения уравнений (1) и (2) на ЭВМ.

Методика определения родия по каталитическим токам водорода была применена при аттестации стандартных образцов - серебряных сплавов, содержащих Pt , Pd , Rh и Au в отношении 1:1:0,1:0,1, концентрация родия в которых составляла 0,001-0,02%. Навески сплавов выбирали в зависимости от содержания родия с учетом требований представительности пробы и необходимости анализа не менее 4 аликвотных частей. Полярографическому определению родия предшествовали растворение сплавов в HNO_3 и отделение серебра осаждением в виде $AgCl$, или путем термической диссоциации нитратов благородных металлов при 260°C. Для оценки правильности результаты полярографического определения родия сопоставлены с данными метода беспламенной атомной абсорбции (табл.6).

Метод определения родия по каталитическим токам водорода получил дальнейшее развитие в совместной работе Гинцветмета, ГЕОХИ и ИОНХ АН СССР и был использован для анализа природных и промышленных продуктов Норильского Горно-Металлургического комбината с содержанием родия $5 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-4}\%$.

Каталитические токи водорода в растворе $Ir + H_2Se$ невелики и практического приложения не имеют.

Таблица 6
 Определение родия в серебряных сплавах
 полярографическим методом

№ сплава:	n	Найдено Rh : $\bar{x}, \%$	S_r	$\pm \delta, \%$	Найдено ат-абс. мет, %
1	4	0,0160	0,11	0,0009	0,0160
2	2	0,0063	0,16	0,0008	0,0060
3	3	0,0016	0,06	0,0002	0,0014
4	4	0,00062	0,10	0,00009	0,00071

Эффект совместного каталитического действия на восстановление водорода тиосемикарбазидных комплексов $Rh + Ir$ можно использовать как для повышения чувствительности определения родия, так и для определения иридия в присутствии фиксированных концентраций родия.

Для родия определяемый минимум в присутствии $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л иридия снижается примерно на порядок - до $4 \cdot 10^{-8}$ г-ион/л.

При определении $2,5 \cdot 10^{-8} + 1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л иридия оптимальная концентрация родия составляет $1 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л, а при определении $(1 + 10) \cdot 10^{-7}$ г-ион/л иридия - $(3 + 7) \cdot 10^{-7}$ г-ион/л. Результаты определения иридия представлены в таблице 7.

Таблица 7

Определение иридия по каталитической волне водорода.

$1 \cdot 10^{-4} M$ H_2SC , $0,16 M$ $NaCl$, $0,2 M$ ацет.буфер (pH-4,6).
 $(n = 4) C_{Rh} = 3 \cdot 10^{-7} \text{ г-ион/л}$

Введено Ir мкг/мл	Найдено Ir мкг/мл	S_r	$\pm \delta$
0,048	0,051	0,092	0,006
0,064	0,068	0,058	0,006
0,128	0,128	0,140	0,026
0,160	0,154	0,150	0,032

Предельные допустимые соотношения $M : Ir$ при определении иридия по каталитической волне водорода в предполагаемом интервале концентраций составляют: для Pt^{IV} - 30:1, для Pd^{II} , Te^{IV} , Fe^{III} - 10:1, для Os^{IV} , $Ru^{III,IV}$ - 0,1:1, для Co^{II} - 20:1, для Cu^{II} 5:1, Se^{IV} - 70:1, для Ni^{II} , Pb^{II} - 100:1. При таких соотношениях ошибки

определения не превышают ошибок в чистых растворах ($S_r \leq 0,13$).

О наличии иридия в анализируемой пробе, содержащей родий, можно судить по форме каталитической волны (см. рис 2). При определении иридия в растворах, содержащих родий и иридий, следует первоначально найти в аликвотной части концентрацию родия, например, осциллополюграфическим или спектрофотометрическими методами. Если она окажется меньше оптимальной, следует добавить стандартный раствор родия в анализируемый раствор до нужной концентрации. При концентрации родия выше оптимальной метод не применим. При анализе растворов, содержащих только иридий, в них вводят соответствующее количество стандартного раствора родия. Последний вариант удобен для анализа растворов, полученных в результате разделения платиновых металлов методами тонкослойной хроматографии и электрофореза.

ВЫВОДЫ

1. Синтезированы моно-, бис- и тристиосемикарбазидные комплексы родия(III) и иридия(III) состава $Rh(Htsc)Cl_3 \cdot 1,5 H_2O$, $Rh(tsc)Cl_2 \cdot n H_2O$, ($n = 1, 2, 3$), $[Rh(Htsc)_2 Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$, $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$, $Ir(Htsc)Cl_3 \cdot 1,5 H_2O$, $[Ir(tsc)Cl_2 \cdot H_2O]$, $[Ir(Htsc)_2 Cl_2]Cl \cdot H_2O$, $[Ir(tsc)(Htsc)Cl_2] \cdot 2 H_2O$, $[Ir(tsc)(Htsc)Cl(H_2O)]Cl \cdot 2 H_2O$.

Проведено их исследование с помощью ИК, РЭ и электронной спектроскопии, термогравиметрии, полярографии, рН-метрии, кондуктометрии и потенциометрии.

2. С помощью РЭ и ИК-спектроскопии доказано, что во всех исследованных комплексах $Htsc$ координирован бидентатно - через атомы S и N гидразинового радикала.

3. Установлено, что соединения $[Rh(Htsc)_3]Cl_3$ и $[Rh(Htsc)_2 Cl(H_2O)]Cl_2 \cdot H_2O$ катализируют восстановление водорода на РКЭ, а $[Ir(Htsc)_2 Cl_2]Cl \cdot H_2O$ каталитически не активен.

4. Обнаружено возникновение каталитических токов водорода в ацетатных буферных растворах комплексов $Rh+Htsc$ и $Ir+Htsc$. На основании изучения зависимости величины тока от концентраций лиганда, индифферентного электролита, буферной смеси, а также от температуры и $\sqrt{H_2}$ токи в растворах $Rh+Htsc$ отнесены к поверхностным каталитическим токам водорода, а в растворах $Ir+Htsc$ к объемно-поверхностным.

5. Обнаружен совместный каталитический эффект в растворах тиосемикарбазидных комплексов родия(III) и иридия(III). Высказано

предположение об образовании в результате химических и электродных процессов полиядерных комплексов-катализаторов с отношением $Rh:Ir$ 2:3 и 7:3.

6. Показано, что увеличение каталитической активности комплексов в ряду $Ir + Htsc < Rh + Htsc < Rh + Ir + Htsc$ объясняется увеличением их адсорбируемости на электроде, уменьшением устойчивости, а также возможным образованием на электроде в случае Rh и $Rh + Ir$ промежуточных комплексов с центральным атомом в низкой степени окисления. Обсужден механизм образования каталитических волн водорода в указанных системах.

7. Получена математическая модель процесса каталитического выделения водорода в растворах тиосемикарбазидных комплексов родия, позволившая высказать ряд гипотез о механизме влияния важнейших факторов на величину каталитического тока водорода.

8. С помощью метода математического планирования эксперимента найдены оптимальные условия определения $1 \cdot 10^{-7}$ - $1 \cdot 10^{-6}$ г-ион/л родия, разработанный метод определения родия в присутствии большого избытка других благородных металлов был применен для анализа некоторых промышленных продуктов.

9. Показана возможность использования совместного каталитического эффекта в растворах $Rh + Ir + Htsc$ для определения микроколичеств иридия, а также для повышения чувствительности определения родия.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. И.Н.Киселева, Н.А.Езерская, Т.П.Соловых "Комплексные соединения родия(III) с тиосемикарбазидом, катализирующие восстановление водорода на ртутном капельном электроде". Ж.неорган.химии, 18, 778, (1973)
2. Н.А.Езерская, И.Н.Киселева. "Каталитические токи водорода в буферных растворах комплексов родия с тиосемикарбазидом и их использование для полярографического определения микрограммовых количеств родия". Ж.аналит.химии, 27, 316, (1973).
3. Н.А.Езерская, И.Н.Киселева, Л.К.Шубочкин. "Совместный катализ тиосемикарбазидными комплексами родия и иридия восстановления водорода на ртутном капельном электроде и его использование для полярографического определения микрограммовых количеств иридия и родия". Ж.аналит.химии, 31, 1274, (1976).
4. Н.А.Езерская, Ю.В.Грановский, И.Н.Киселева, Л.К.Шубочкин, О.С.Шевченко. "Поис. оптимальных условий полярографического определения

родия по каталитическим токам водорода". Ж.аналит.химии, 32, 2201, (1977).

5. И.Н.Киселева, Н.А.Езерская, Я.В.Салынь, Л.К.Шубочкин "Комплексные соединения иридия(III) с тиосемикарбазидом". Коорд.химия, 4, 1896, (1978).

6. Н.А.Езерская, И.Н.Киселева, Т.П.Соловых, А.Е.Буканова, Н.Н.Чалисова, Л.К.Шубочкин. "Полярнографическое определение микроколичеств платины и родия в сплавах серебра с платиной, палладием, родием и золотом." Ж.аналит.химии, 32, 1772, (1977).

7. Н.А.Езерская, И.Н.Киселева. "Полярнографический способ определения содержания иридия". Авторское свидетельство № 483616 от 14 мая 1975 года. Бюллетень открытий и изобретений № 33 (1975).