

В. И. КУЗНЕЦОВ

СВЕРХЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЦВЕТНАЯ РЕАКЦИЯ НА РУТЕНИЙ И ОСМИЙ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 26 XI 1949)

Способность соединений рутения и осмия усиливать окисляющее действие хлоратов в слабо кислой среде общеизвестна. На этой способности основаны чувствительные каталитические реакции обнаружения осмия и рутения, описываемые в различных руководствах (1). Вследствие наличия большого структурного и химического сходства между хлоратами и нитратами (2) казалась не исключенной возможность проявления рутением и осмием аналогичного каталитического действия и в отношении нитратов.

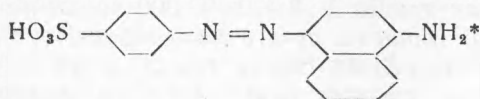
Это имеет место и в действительности. Совсем разбавленная азотная кислота при легком нагревании в присутствии рутения или осмия выделяет из иодидов иод, разрушает астрафлорксин или другие цианиновые красители и вообще резко проявляет свое окисляющее действие, не наблюдаемое при отсутствии рутения или осмия. На этом усилении окисляющего действия азотной кислоты можно основать аналитические реакции обнаружения рутения и осмия.

Но в смысле чувствительности такие реакции сильно уступают приемам, использующим азотистую кислоту, образующуюся при раскислении азотной кислоты. Эту азотистую кислоту можно обнаружить обычной реакцией Грисса, которая в данном случае дает исключительный эффект.

Чувствительность каталитической реакции поразительна даже для каталитических реакций металлом платиновой группы.

Реакция выполняется нагреванием бесцветного раствора ингредиентов в 0,3—0,5% азотной кислоте. В присутствии рутения или осмия возникает интенсивная окраска.

Механизм цветной реакции заключается в простом образовании азосоединений. При употреблении, например, смеси α -нафтиламина с сульфаниловой кислотой вначале азотная кислота, окисляя α -нафтиламин, образует азотистую кислоту. Последняя диазотирует сульфаниловую кислоту, переводя ее в диазосульфаниловую кислоту, немедленно сочетающуюся с α -нафтиламином в азосоединение строения



* Вещество может быть отделено от продуктов окисления растворением в аммиаке, и тогда оно оказывается идентичным заведомому азосоединению приводимого строения.

кислотные растворы которого интенсивно розового цвета. Образующиеся продукты окисления α -нафтиламина также окрашены (сине-розовые), но их окраска менее интенсивна, чем окраска азосоединения.

Так как процесс протекает в горячих растворах, стойкость промежуточно образующегося диазония не безразлична для конечного результата. Довольно стойкий диазоний сульфаниловой кислоты успевает прореагировать с α -нафтиламином и образовать азосоединение. То же дает и стойкий диазоний *n*-нитроанилина. Диазоний же α -нафтиламина весьма неустоек. Он быстро разлагается даже при комнатной температуре. Поэтому в случае одного α -нафтиламина или смеси его с диметиланилином образующийся диазоний разлагается, не успевая образовать азосоединение. Возникающие при этом сравнительно мало интенсивные окраски вызваны, видимо, только продуктами окисления.

Для реакции пригодны смеси аминов, образующих достаточно стойкие диазонии с аминами, легко окисляющимися и сочетающимися. При различных комбинациях образуются, конечно, неодинаковые окраски (см. табл. 1).

Таблица 1

Ингредиенты	Возникающая окраска раствора
Сульфаниловая кислота + диметиланилин	Красно-розовая
» » + α -нафтиламин	Розовая
» » + β -нафтиламин	Розовато-буроватая муть
» » + 1,5-нафтиламин-сульфокислота	Сине-розовая
<i>n</i> -нитроанилин + α -нафтиламин	Оранжевая

Одной из подходящих комбинаций является смесь сульфаниловой кислоты и α -нафтиламина. Эта комбинация удобна тем, что при весьма доступных веществах диазоний первой достаточно стоек, а второй энергично сочетается с диазониями.

Чувствительность цветной реакции. Применяя реактивный раствор описанного в конце статьи состава и нагревая пробы в кипящей водяной бане в течение 15 мин. при разбавлении рутения или осмия, равном 1:1—2·10⁸, получают еще яркую розовую окраску. При больших концентрациях достаточно менее продолжительное нагревание.

После нагревания в продолжение 30 мин. и сличения возникающих окрасок с окраской самого реактивного раствора, нагревавшегося таким же образом и имеющего такую же кислотность (важно!), реакция заметна при разбавлениях до (высота слоя 5 см): Ru 1:0,5—1,0·10⁹; Os 1:1—2·10⁹.

При очень высоких разбавлениях вносит затруднения собственная окраска реактивного раствора, приготовляемого из обычных препаратов α -нафтиламина, всегда окрашенных в розовый цвет.

При употреблении свежеперегнанного неокрашенного α -нафтиламина проба, служащая для сравнения, оказывается почти не окрашенной. Если обратить особое внимание на одинаковую кислотность и идентичные условия нагревания, то при тщательной работе реакция еще заметна при разбавлениях до: Ru 1:3 000 000 000 (один на три миллиарда!); Os 1:10 000 000 000 (один на десять миллиардов!).

Реакция исследовалась со слегка подкисленными соляной кислотой растворами хлорида рутения (Ruthenium chloratum, cryst. Schering-Kahlbaum) и растворами четырехокси осмия в воде.

Реакцию дают не все соединения рутения и осмия. После нагревания с тиомочевинной растворы обоих элементов реакции не дают. При-

сутствие легко окисляющихся веществ и особенно веществ, связывающих азотистую кислоту, понижает чувствительность реакции. Также действует и присутствие меди, затрудняющей развитие окрасок.

Избирательность действия. Конечно, даже следы нитритов вызывают яркую розовую окраску. Действие нитритов легко отличить от действия рутения и осмия тем, что нитриты дают цветную реакцию немедленно и уже на холоду. С нитритами дает окраску также и смесь сульфаниловой кислоты с α -нафтиламином, подкисленная не азотной, но соляной кислотой. Реактивный раствор также может окрашиваться под влиянием окислителей. Например, хроматы образуют синевато-малиновое окрашивание, хлорное железо — буровато-розоватое.

Следующие элементы, взятые в виде обычных растворимых препаратов в количествах по 0,1 мг на 2 мл объема, после 3-минутного нагревания в кипящей бане не дали положительной реакции: Co, Ni, Mn, Re, Cr, W, U, Se, Te, Sb, Bi, V, Nb, Ta, Sn, Pb, Ti, Zr, Th, Al, Ga, In, Tl, Σ TR, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Ag, Na, K. Золото восстанавливается до металла.

В случае Mo^{VI} и Fe^{III} наблюдалась не сильная положительная реакция, связанная, возможно, в большей степени с окислительным действием этих элементов.

Платиновые металлы дают следующую картину: рутений (хлористый) — интенсивная малиновая окраска; родий (Rhodium chloratum, E. Merck) — бледная буроватая окраска; палладий (хлористый) — желтовато-серая муть; осмий (четыреокись) — интенсивная синевато-малиновая окраска; иридий (Iridium chloratum, E. Merck) — буровато-розовые хлопья в светлорозовом растворе (неизвестно, не загрязнен ли примененный препарат иридия рутением или осмием); платина (хлорная) — грязно-желтая муть.

Хотя примененный препарат иридия и сам образует не яркую розовую окраску, при разбавлении рутения, равном $1:2 \cdot 10^7$, вполне возможно обнаружение рутения в присутствии в 1000 раз превосходящих количеств родия, палладия, иридия или платины, так же как и в присутствии 1000-кратных количеств железа, кобальта, никеля, марганца, меди. Эти соотношения не являются предельными. Рутений, несомненно, можно обнаруживать в присутствии больших количеств прочих элементов.

По невыясненной пока причине медь затрудняет развитие окрасок. Тем не менее обнаружение рутения в присутствии 1000-кратных количеств меди вполне возможно.

Выполнение реакции. Чувствительность реакции падает с понижением концентрации ингредиентов и азотной кислоты. Очень большое значение имеет температура. При комнатной температуре даже десятые доли миллиграмма рутения дают реакцию только через несколько часов (осмий через несколько минут). При нагревании же обнаруживаются тысячные доли гаммы рутения. Поэтому, варьируя температуру и кислотность, можно по желанию делать реакцию более или менее чувствительной. Это позволяет применять реакцию как для обнаружения чрезвычайно малых концентраций рутения и осмия, так и для обнаружения более значительных количеств этих элементов.

Для достижения высокой чувствительности необходимо употреблять неокрашенный α -нафтиламин, который в токе углекислого газа можно перегнать при атмосферном давлении.

Чувствительную реакцию дает реактивный раствор, приготовленный, например, следующим образом. 2,5 мл азотной кислоты уд. в. 1,4 (не содержащей окислов азота!) разбавляют 250 мл воды, растворяют в этой смеси 1,0 г неокрашенного α -нафтиламина и 1,5 г сульфаниловой кислоты и после этого раствор отфильтровывают через воронку Бюхне-

ра, применяя вакуум *. Реактив сохраняют в закрытой склянке в темном месте.

Для выполнения реакции к нейтральному исследуемому раствору прибавляют не менее чем равный (лучше больший) объем реактивного раствора и нагревают смесь в кипящей водяной бане.

В присутствии рутения или осмия возникает розовая окраска, образующаяся в разбавленных растворах только после 10—30-минутного нагревания. В последнем случае окраску сравнивают с окраской пробы реактива, также разбавленного и нагревавшегося таким же образом.

При возникновении предположения о наличии нитритов или окислителей выполняют параллельную пробу с реактивом такого же состава, но подкисленным не азотной, а соляной кислотой. При отсутствии нитритов и окислителей этот реактив не должен окрашиваться.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
23 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. Файгль, Капельный анализ, 2-е изд., 1937, стр. 248. ² Ephraim. Fritz, Inorganic Chemistry, 4-th ed., N. Y., 1943, p. 700.

* Во время фильтрования при этом удаляется часть растворенного воздуха.