

Химия

УДК 542.61+535.2+549.271.1+547.632+547.97

Н. О. ГЕОКЧЯН, М. Г. АРУТЮНЯН, А. А. ЕГИАЗАРЯН, Дж. А. МИКАЕЛЯН

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БРОМИДНОГО АНИОННОГО
КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ
КРАСИТЕЛЕМ МАЛАХИТОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Изучено взаимодействие бромидного анионного комплекса палладия (II) с органическим основным красителем трифенилметанового ряда малахитовым зеленым в сернокислой среде. Образующийся ионный ассоциат (ИА) экстрагируется этилацетатом, в результате чего раствор окрашивается в зеленый цвет. Изучены и установлены оптимальные условия экстракции: кислотность водной фазы, концентрации лиганда и красителя, диапазон определяемых содержаний палладия (II) и избирательность экстракции. Определен состав образующегося ИА.

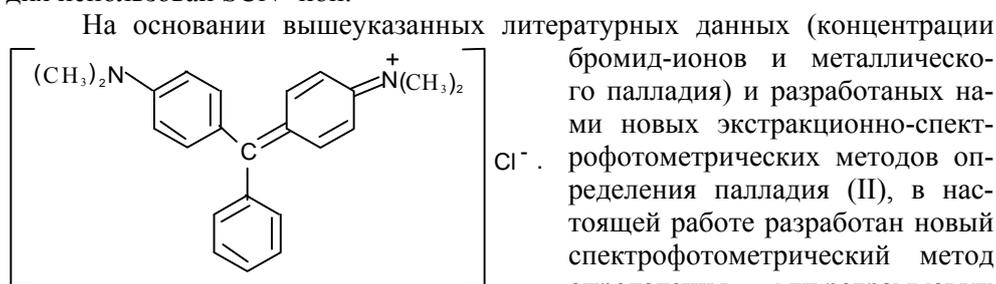
Для палладия известны два ряда солей: комплексные соли $M_2[PdBr_4]$ и $M_2[PdBr_6]$, синтез которых аналогичен синтезу соответствующих хлоридных комплексов [1]. По литературным данным, хлоридные комплексы палладия обладают заметной кинетической инертностью. Однако процесс замещения хлорид-иона на другой лиганд протекает гораздо быстрее, чем у соответствующих комплексов платины (II) [2].

Из бромидных комплексов наибольший интерес для аналитической химии палладия (II) представляет соединение типа $M_2[PdBr_4]$. По литературным данным, в бромидных растворах при $pH < 1,0$ и концентрации металла $10^{-6} - 10^{-2}$ М в зависимости от концентрации бромид-ионов палладий (II) существует в виде комплексов $[Pd(H_2O)_{4-n}Br_n]^{2-n}$. В отличие от хлоридных комплексов $[Pd(H_2O)_2Cl_2]$, бромидный комплекс $[Pd(H_2O)_2Br_2]$ обладает малой растворимостью в воде и при соответствующей концентрации бромид-ионов выпадает в осадок, однако при их избытке растворяется с образованием $[Pd(H_2O)Br_3]$ и $[PdBr_4]$ [3]. Данные о составе бромидных комплексов палладия (II) в растворах в указанных концентрационных условиях получены спектрофотометрически [4–6] методом растворимости.

На основании результатов упомянутых работ все бромидные комплексы палладия (II) можно считать идентифицированными в водных растворах

общей формулой $[Pd(H_2O)_{4-n}Br_n]^{2-n}$. Расчеты констант устойчивости бромидных комплексов палладия (II) посвящен ряд работ (см., напр., [7]), в [8] определена общая константа устойчивости $[PdBr_4]^{2-}$. Исходя из этих работ можно с уверенностью сказать, что термодинамическая устойчивость тетрабромпалладата выше устойчивости тетрахлорпалладата.

Равновесие между формами $[PdH_2OBr_3]^-$ и $[PdBr_4]^{2-}$ изучено более подробно. Эти комплексы сосуществуют в интервале концентраций бромид-ионов от 10^{-2} до 10^{-4} M при общей концентрации палладия $1 \cdot 10^{-5}$ – $6 \cdot 10^{-5}$ M. В [9] малахитовый зеленый применен для определения платины и палладия (при их совместном присутствии), в качестве лиганда ацидокомплекса палладия использован SCN^- -ион.



Формула реагента-красителя.

Экспериментальная часть. Исходный раствор палладия (II) готовили растворением навески металлического палладия (чистота 99,99%) в соляной кислоте (0,5 N) с добавлением нескольких капель концентрированной азотной кислоты с последующей денитрацией. Титр исходного раствора палладия (II) устанавливали диметилглиоксиматным методом.

Растворы малых концентраций получали разбавлением исходного раствора фиксаналом серной кислоты (0,1 N) и дистиллятом. Растворы бромида калия и МЛХЗ готовили растворением точной навески препаратов марки ч.д.а. в дистиллированной воде. Раствор МЛХЗ отфильтровывали. Все остальные реактивы и органические растворители имели квалификацию х.ч. Оптическую плотность (ОП) исследуемых экстрактов тройного комплексного соединения и водного раствора красителя измеряли на спектрофотометре СФ-16, а равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи рН-метра-милливольтметра рН-121 со стеклянным электродом. Кислотность водной фазы регулировали добавлением серной кислоты. Предварительными опытами было установлено, что $[PdBr_4]^{2-}$ с катионом красителя МЛХЗ образует ионный ассоциат (ИА) зеленого цвета. Для установления оптимальных условий образования и извлечения ИА экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, в качестве экстрагентов были испытаны донорно-активные растворители или их смеси с инертными растворителями, а также инертные растворители или их смеси с растворителями с высокой диэлектрической проницаемостью. С этой целью были испробованы органические растворители различных классов: ароматические углеводороды (бензол, толу-

ол, ксилол), эфиры (этилацетат, бутилацетат, амилацетат и т.д.), замещенные углеводороды (дихлорэтан, четыреххлористый углерод). Наиболее пригодным экстрагентом из опробованных оказался этилацетат с соотношением объемов водной и органической фаз 2:1 (10 и 5 мл соответственно). Сняты спектры поглощения окрашенных органических экстрактов ИА и «холостых» опытов, а также водного раствора МЛХЗ. Максимумы светопоглощения наблюдались при одной и той же длине волны $\lambda=625$ нм при низких значениях ОП «холостых» экстрактов.

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции ИА была изучена зависимость ОП органических экстрактов от кислотности водной фазы в интервале от pH 4,0–1,0 до 0,25–3,0 N по H₂SO₄. ИА практически полностью извлекается однократной экстракцией из растворов с pH 1,0 по H₂SO₄ в присутствии (1,0–1,5)·10⁻² M бромида калия и 1,0–1,6 мл 0,05%-го раствора МЛХЗ.

Образующийся ИА переходит из водной фазы в органическую при одноминутном встряхивании. Степень извлечения (R) составляет 96,1%, что было определено методом повторного экстрагирования. Окрашенные экстракты устойчивы в течение 60 мин. Диапазон определяемых концентраций палладия (II) составляет 2,1–21,2 мкгPd в 10 мл водной фазы. На основании данных калибровочного графика было рассчитано среднее значение молярного коэффициента поглощения $\bar{\epsilon}_{625} = 4,0 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Для определения стехиометрического соотношения реагирующих компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента-красителя (метод Асмуса). Функция прямолинейна при n=1. Следовательно, мольное отношение анионного ацидокомплекса к катиону МЛХЗ в образующемся ИА равно 1:1. Из литературных данных известно, что в слабокислых растворах комплексный анион [PdHal₄]²⁻ подвергается акватации. Это относится и к бромидным анионным комплексам палладия (II). Таким образом, в результате процесса акватации реакция взаимодействия и образования ИА идет по уравнению $\text{H}[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3] + \text{RCl} = \text{R}[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}_3] + \text{HCl}$, где RCl – молекула МЛХЗ. Следовательно, в установленных оптимальных условиях экстракции существует [Pd(H₂O)Br₃]-форма, причем [Pd(H₂O)Br₃]⁻: [МЛХЗ]⁺=1:1. А это значит, что в бромидной системе число атомов лиганда, участвующих в образовании ацидокомплексов металла, равно трем.

Исходя из этих данных можно заключить, что исследуемые комплексы представляют собой продукты взаимодействия однозарядных катионов красителя МЛХЗ с анионными ацидокомплексами палладия (II) [Pd(H₂O)Hal₃]⁻, где Hal⁻=Br⁻. Такое предположение вполне согласуется с имеющимися в литературе данными о существовании комплексов палладия (II) указанного типа, а также с выводами об отсутствии устойчивых многоядерных катионов трифенилметановых красителей. Следовательно, совпадение максимумов спектров поглощения органических экстрактов ИА, «холостых опытов», а также водного раствора МЛХЗ может служить косвенным, однако достаточно убедительным подтверждением факта образования именно ИА, в котором между однозарядным катионом красителя трифенилметанового ряда МЛХЗ и бромидным анионным ацидокомплексом палладия (II) преобладает связь электростатического характера.

В найденных оптимальных условиях была изучена также избирательность экстракции, в частности влияние различных посторонних и сопутствующих ионов на результаты определения палладия (II) МЛХЗ.

Кафедра аналитической химии

Поступила 29.05.2009

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Справочник. М.: Наука, 1964.
2. **Бирюков А.А.** Автореферат кандидатской дисс. М.: МГУ, 1966.
3. **Поповичева Н.К., Бирюков А.А., Шленская В.И.** Ж. неорг. хим., 1964, № 9, с. 1482.
4. **Бирюков А.А., Шленская В.И.** Вестн. МГУ, Серия Химия, 1964, № 3, с. 65.
5. **Бирюков А.А., Шленская В.И., Алимарин И.П.** Изв. АН СССР. Серия Химия, 1966, № 1, с. 3.
6. **Шленская В.И., Бирюков А.А.** Ж. неорг. химии, 1966, № 11, с. 54.
7. **Гринберг А.А., Гельфман М.И., Кисилева Н.В.** Ж. неорг. химии, 1967, № 12, с. 1171.
8. **Фасман А.В., Кутюков Г.Г., Сокольский Д.В.** Ж. неорг. химии, 1965, № 10, с. 1338.
9. **Пилипенко А.Т., Хваткова З.М., Головина В.В.** ЖАХ, 1986, т. 41, вып. 11, с. 2045.

Ն. Օ. ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Մ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԵՂԻԱԶԱՐՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ

ՊԱԼԼԱԴԻՒՄ(II)-Ի ԲՐՈՄԻԴԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԵՎ ԵՌՖԵՆԻԼՍԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՍԱԼԱԽԻՏԱՅԻՆ ԿԱՆԱՉԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷԶՍՏՐԱԿՅԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՍԵՏՐԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է պալադիում (II)-ի բրոմիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը եռֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ մալախիտային կանաչի հետ ծծմբաթթվային միջավայրում: Հաստատվել են իոնական ասոցիատի (ԻԱ) առաջացման օպտիմալ պայմանները և նրա էքստրակցիան օրգանական ֆազ, լիզանդի և ներկանյութի կոնցենտրացիաները, պալադիում(II)-ի որոշվող կոնցենտրացիոն սահմանները: Որոշվել է առաջացող ԻԱ-ի բաղադրությունը:

N. O. GEOKCHYAN, M. G. HARUTYUNYAN, A. A. EGHIAZARYAN, J. A. MICKAELIAN

STUDY OF INTERACTION OF BROMID ANION COMPLEX OF PALLADIUM (II) WITH TRIPHENYL ROW DYE MALACHITE GREEN BY EXTRACTION-ABSORPTIOMETRIC METHOD

Summary

Interaction of bromide complex of palladium (II) with triphenyl row organic basic dye Malachite Green in sulfuric acid environment has been studied. The optimal conditions for the formation of ionic associate (IA) and its extraction in organic phase, also concentration of dye, the range of palladium (II) content selectivity of extraction are determined. The content of IA is determined.