

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 РОДАНИДНОГО АНИОННОГО
КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ (II) С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ
КРАСИТЕЛЕМ МЕТИЛОВЫМ ЗЕЛЕНЫМ ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Изучено взаимодействие роданидного анионного комплекса палладия (II) с органическим основным красителем трифенилметанового ряда метиловым зеленым в сернокислой среде. Установлены оптимальные условия образования ионного ассоциата (ИА) и его экстракции в органическую фазу, концентрации лиганда и красителя, диапазон определяемых содержаний палладия (II) и избирательность экстракции. Определен состав образующегося ИА.

В аналитической химии широко применяется экстракция хлоридных комплексов золота (III) и особенно платиновых металлов. В качестве экстрагентов используются простые и сложные эфиры, спирты, дихлорэтан и т.д. Бромидные и йодидные комплексы золота (III) и платиновых металлов экстрагируются также кислородсодержащими растворителями, но практическое значение этих систем значительно меньше, чем хлоридных. В виде фторидных комплексов экстрагируются лишь очень немногие металлы.

Хотя роданид-ионы (SCN^-) являются псевдогалогенид-ионами, тем не менее роданидные комплексы по прочности, окраске, растворимости и экстракционной способности более сходны с хлоридными, бромидными и йодидными. Так как роданид-ионы имеют восстановительные свойства, то именно двухвалентный, а не четырехвалентный палладий образует роданидные комплексы, и этот процесс протекает довольно быстро. В качестве лиганда обычно используются KSCN или NH_4SCN в присутствии разбавленной серной или хлористоводородной кислоты. При 100-кратном избытке SCN^- в растворе содержится комплексный тетрароданид палладия $[\text{Pd}(\text{SCN})_4]^{2-}$, который довольно устойчив ($\lg K_{\text{уст}}=28$) и имеет красную окраску [1–3]. Указанное преимущество позволило нам сделать предположение о целесообразности изучения ионного ассоциата (ИА) роданидного ацидокомплекса палладия (II) с трифенилметановым красителем метиловым зеленым (МЗ) в сернокислой среде экстракционно-абсорбциометрическим методом. Этот метод обеспечивает высокую чувствительность и селективность.

МЗ для этой цели применяется впервые. Ранее он использовался для определения золота (III) [4], платины (IV) [5], осмия (IV) [6], в качестве лигандов применялись хлорид- и бромид-ионы.

Экспериментальная часть. Исходный раствор палладия (II) готовили растворением навески металлического палладия (чистота 99,99%) в соляной кислоте с добавлением нескольких капель концент. азотной кислоты с последующей денитрацией. Титр исходного раствора палладия (II) устанавливали диметилглиоксиматным методом [7]. Растворы меньших концентраций получали разбавлением исходного раствора серной кислотой и дистиллятом. Раствор роданида аммония готовили из его фиксаля (0,1 экв), а МЗ – растворением точной навески в дистиллированной воде. Все остальные реактивы и органические растворители имели квалификацию х.ч. Оптическую плотность (ОП) исследуемых экстрактов тройного комплексного соединения измеряли на спектрофотометре СФ-16, а равновесные значения рН водной фазы контролировали при помощи милливольтметра рН-121 со стеклянным электродом. Кислотность водной фазы регулировали добавлением серной кислоты. Были испробованы органические растворители различных классов: ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), эфиры (этилацетат, бутилацетат, аминацетат и т.д.), замещенные углеводороды (дихлорэтан, четыреххлористый углерод). Наиболее пригодным экстрагентом оказался бутилацетат с соотношением объемов водной и органической фаз 2:1 (10,0 и 5,0 мл). Сняты спектры поглощения экстрактов ИА и «холостых» опытов, а также водного раствора МЗ. Максимумы наблюдались при одной и той же длине волны $\lambda=635$ нм и довольно низких значениях оптической плотности «холостых» экстрактов ($A_{хол}=0,02$).

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции ИА была изучена зависимость ОП бутилацетатных экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 4,0–1,0 и 0,5–2,0 N по H_2SO_4 . Максимальные значения ОП, а следовательно, и максимальное извлечение ИА наблюдались при рН 1,0 по H_2SO_4 . Была изучена также зависимость ОП экстрактов от концентраций роданид-иона и красителя. Постоянные и максимальные значения ОП экстрактов ИА обеспечиваются при добавлении $(1,0-1,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора роданида аммония и 0,8–1,0 мл 0,025%-го раствора МЗ. Образующийся ИА переходит из водной фазы в органическую при встряхивании в течение 1–2 мин. Степень извлечения (R) составляет 97,74%, что было определено методом повторного экстрагирования.

ОП бутилацетатных экстрактов роданопалладата (II) с МЗ, полученных в оптимальных условиях, остается постоянной в течение 40 мин. Диапазон определяемых концентраций палладия (II) составляет 0,85–13,6 мкг Pd в 10 мл водной фазы. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения экстрактов ИА $\bar{\epsilon}_{635} = 5 \cdot 10^4$ л · моль⁻¹ · см⁻¹. Предел обнаружения палладия, рассчитанный по 3S-критерию, составляет 0,03 мкгPd/мл.

В оптимальных условиях образования и экстракции исследуемого ИА методом насыщения найдено молярное соотношение металла и красителя, равное 1:1. Это значит, что в роданидной системе число лигандов, участвующих в образовании ацидокомплексов палладия, равно трем.

Исходя из этих данных можно заключить, что исследуемые комплексы представляют собой продукты взаимодействия однозарядных катионов красителя МЗ с анионными комплексами палладия $[PdHal_3 \cdot H_2O]^-$, где Hal=SCN⁻. 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 трифенилмета-

новых красителей. Следовательно, совпадение максимумов спектров поглощения экстрактов ИА, «холостых» экстрактов, а также водного раствора МЗ может служить косвенным, однако достаточно убедительным подтверждением факта образования именно ИА, в котором между однозарядным катионом красителя трифенилметанового ряда МЗ и роданидным анионом палладия (II) преобладает связь электростатического характера.

На основании полученных данных разработана методика экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств палладия в палладийсодержащих катализаторах органического синтеза.

Кафедра аналитической химии

*Поступило 15.12.2008
после доработки 08.12.2009*

ЛИТЕРАТУРА

1. Шленская В.И., Хвостова В.П., Пешкова В.М. Ж. аналит. химии, 1962, № 17, с. 598.
2. Фасман А.В., Кутюков Г.Г., Сокольский Д.В. Ж. неорг. химии, 1965, № 10, с. 1338.
3. Бирюков А.А., Шленская В.И., Алимарин И.П. Изв. АН СССР. Химия, 1966, № 1, с. 3.
4. Тараян В.М., Микаелян Дж.А. Арм. хим. журнал, 1969, т. XXII, № 4, с. 369.
5. Овсепян Е.Н., Микаелян Дж.А., Чан Ким Тьен. Химия и химические технологии: Сб. статей, 1985, № 3, с. 76.
6. Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. ДНАН РА, 2002, т. 102, № 1, с. 52.
7. Гиллебранд В.Ф., Лендэль Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М.: Гостехиздат, 1967, с. 667.

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

ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ (II)-Ի ՈՌԳԱՆԻԳԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԵՎ
ԵՆՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ԿԱՆԱԶԻ
ՓՈԽԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-
ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել է պալադիում (II)-ի ռոդանիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը եռֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ մեթիլային 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: Որոշված է առաջացող ԻԱ-ի բաղադրությունը:

N. O. GEOKCHIYAN, M. H. HARUTYUNYAN, A. A. EGHAZARYAN, J. A. MICKAELYAN

STUDY OF INTERACTION OF RODANID ANION COMPLEX OF PALLADIUM (II)
WITH TRIPHENYL RAW DYE METHYL GREEN BY EXTRACTION-
ABSORPTIOMETRIC METHOD

Summary

Interaction of rodanid anion complex of palladium (II) with triphenyl raw organic basic dye methyl 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.