

Химия

УДК 542.61+546.48+549.6

С. В. МКРТЧЯՆ

О СОСТАВЕ ГАЛОГЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ КАДМИЯ, ЭКСТРАГИРУЕМЫХ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Изучен состав координационно-ненасыщенного йодидного, бромидного комплексов кадмия в экстрагируемых ионных ассоциатах с малахитовым зеленым и фуксином.

Спектрофотометрическими методами Асмуса, сдвига равновесия и аргентометрическим методом Фаянса установлено, что независимо от природы красителя соотношение компонентов в галогенидных комплексах $\text{Cd}^{2+}:\text{Г}^-$ равно 1:3. Формулу комплексов можно представить как CdГ_3^- .

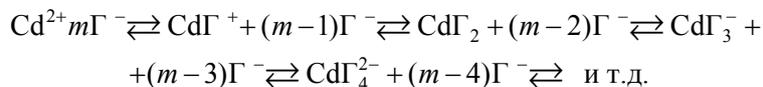
Ранее нами были разработаны экстракционно-абсорбциометрические методы определения кадмия трифенилметановыми красителями: фуксином [1], кристаллическим фиолетовым [2], бриллиантовым зеленым [3], метиловым зеленым [4]. Показано, что красители с галогенидными анионными комплексами кадмия образуют ионные ассоциаты (ИА), которые хорошо извлекаются органическими растворителями. Установлено также, что, в отличие от других металлов и независимо от природы красителя и галогенид-ионов, кадмий (II) входит в состав ИА в виде координационно-ненасыщенного йодидного или бромидного анионного комплекса в соотношении с катионом красителя 1:1 [5].

Состав и свойства галогенидных комплексов кадмия изучали различными методами. Так, полярографическим методом [6, 7] установлено, что при высоких концентрациях комплексообразователя образуются группы CdI_4^{2-} .

Показана возможность образования более сложных комплексов катионного и анионного типа. Так, потенциометрическим методом установлено, что кадмий может образовать не один, а ряд комплексов с галоген-ионами (Г): от CdГ^+ до CdI_5^{3-} [8].

Галогениды кадмия хорошо иллюстрируют явление ступенчатой диссоциации комплексов, представление о которой развил А.К. Бабко [9].

В присутствии избытка галогенидов имеет место ступенчатый переход комплексов кадмия:



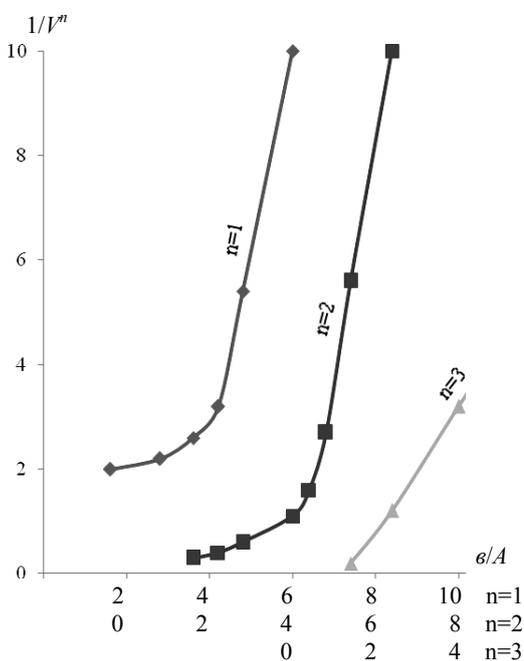
В зависимости от конкретных условий в растворе преобладают одни или другие комплексные группы, причем более простые, как более прочные, легче образуются по сравнению с координационно-насыщенными.

Целью настоящей работы является изучение состава йодидного и бромидного анионных комплексов кадмия, входящих в состав ИА, в присутствии малахитового зеленого (МЗ) и фуксина (Ф).

Экспериментальная часть. Раствор кадмия готовили из металлического кадмия марки ос.ч. растворением его в серной кислоте. Титр раствора устанавливали комплексонометрическим методом [10]. Рабочие растворы получали разбавлением запасного раствора водой. Растворы йодида и бромидка калия готовили растворением навески препаратов марки х.ч. в воде. Навеску индикатора эозина марки ч.д.а. растворяли в 70%-ом этиловом спирте.

Спектр поглощения растворов измеряли на спектрофотометре СФ-42, оптическую плотность (ОП) – на СФ-4А, рН растворов – на потенциометре со стеклянным электродом.

В оптимальных условиях комплексообразования снимали спектр поглощения водного раствора йодидного анионного комплекса кадмия в УФ-области спектра (в отсутствие красителя). Максимальное светопоглощение наблюдается при длинах волн $\lambda = 365\text{--}375 \text{ нм}$.



Мольное отношение компонентов в галогенидных анионных комплексах (метод Асмуса).

Состав экстрагируемых соединений в присутствии МЗ и Ф устанавливали спектрофотометрическими методами прямой линии Асмуса (см. рисунок) и сдвига равновесия.

В делительной воронке к раствору, содержащему постоянное количество кислоты, кадмия и красителя, приливают KI или KBr до точки насыщения. По методу Асмуса строят график в координатах $1/V^n - v/A$, где V – объем галогенида, v – толщина слоя, A – ОП, n – целое число (см. рисунок). Составу ИА соответствует то значение n , при котором функция прямолинейна. Как видно из рисунка, прямая линия получается при $n = 3$, т.е. мольное соотношение иона кадмия к галогениду равно 1:3. Формулу ненасыщенного йодидного анионного комплекса можно представить как CdI_3^{-} , а бромидного – CdBr_3^{-} .

Для выяснения состава извлекаемого в органическую фазу бромидного анионного комплекса кадмия в присутствии Ф мольное отношение $\text{Cd}^{2+} : \text{Br}^-$ определяли также argentометрическим методом фаянса. Методика исследования заключалась в следующем: несколько экстрактов, полученных в оптимальных условиях и содержащих в сумме от 40 до 80 мкг кадмия, центрифугированием и продолжительным отстаиванием тщательно отделяли от остатков водной фазы. Затем объем экстракта нагреванием на водяной бане доводили до 4–5 мл, добавляли 4 мл 1 н азотной кислоты, не содержащей хлорид-ион, нагревание продолжали до полного обесцвечивания реагента-красителя*. Остаток разбавляли водой до 25 мл. К раствору приливали 8–10 капель индикатора эозина (рН ~ 2). Затем, непрерывно перемешивая, титровали раствор нитратом серебра (10^{-2} М) до получения ярко-красного осадка. Параллельно проводили “холостой опыт”, внося в полученные результаты соответствующие поправки (см. таблицу).

Содержание в экстракте, $\mu\text{г} \cdot 10^{-5}$		$\text{Cd}^{2+} : \text{Br}^-$
Cd^{2+}	Br^-	
1,43	4,20	1:2,94
1,78	5,28	1:2,97
2,14	6,20	1:2,90
2,86	8,40	1:2,94
Усредненное значение		1:2,94

Таким образом, состав бромидного анионного комплекса кадмия в присутствии Ф также выражается формулой CdBr_3^- .

Кафедра аналитической химии

Поступила 22.12.2010

ЛИТЕРАТУРА

1. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. Информационные технологии и управление, 2007, № 6, с. 146.
2. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2009, № 1, с. 29.
3. Арстамян Ж.М., Мкртчян С.В. Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, № 2, с. 220.
4. Мкртчян С.В., Арстамян Ж.М. Ученые записки ЕГУ. Химия и биология, 2010, № 3, с. 19.
5. Блюм И.А. Экстракционно-фотометрические методы анализа. М.: Наука, 1970.
6. Стромберг А.Т., Быков И.Е. ЖОХ, 1949, т. 19, № 2, с. 257.
7. Коршунов И.А., Малютин Н.И., Балабанова О.М. ЖОХ, 1951, т. 21, № 5, с. 620.
8. Голуб А.М. Укр. хим. ж., 1953, т. 19, № 2, с. 205.
9. Бабко А.К. Зав. лаборатория, 1935, т. 3, № 3, с. 291.
10. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1960.

* Предварительными опытами установлено, что в описанных условиях потери бромид-иона не имели место.

Ս. Վ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

ԵՌՖԵՆԻԼՍԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԵՏ
ԼՈՒԾԱՀԱՆՎՈՂ ԿԱԴՄԻՈՒՄԻ ՀԱԼՈԳԵՆԻԴԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ
ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ամփոփում

Հետազոտված է դահանակի կանաչի և ֆուքսինի հետ առաջացրած իոնական ասոցիատներում կադմիումի կոորդինացիոն-չհագեցած յոդիդաին և բրոմիդային անիոնային կոմպլեքսների բաղադրությունը:

Սպեկտրալուսաչափական և արծաթաչափական մեթոդներով հաստատվել է, որ անկախ ներկանյութի և հալոգենի բնույթից, բաղադրիչների հարաբերությունը կոմպլեքսներում կազմում է $Cd^{2+}:I^- = 1:3$: Կոմպլեքսի բանաձևը կարելի է ներկայացնել CdI_3^- -ձևով:

S. V. MKRTCHYAN

ON THE COMPOSITION OF HALIDE COMPLEXES OF CADMIUM
EXTRACTED WITH TRIPHENYLMETHANE DYES

Summary

The composition of the coordinatively unsaturated halide (h) complexes of cadmium in ion associates with malachite green and fuxine have been studied.

The ratio of components in the complexes has been established spectrophotometrically and argentometrically and independently of nature of dyes and halides to be $Cd^{2+}:h^- = 1:3$. The formula of complexes is Cdh_3^- .