

Химия

УДК 542.61+535.2+549.271.1+547.632+547.97

Н. О. ГЕОКЧЯН, Д-р. А. МИКАЕЛЯН, М. Г. АРУՄՈՆՅԱՆ, А. А. ЕГИАЗАРՅԱՆ

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РОДАНИДНОГО КОМПЛЕКСА
ПАЛЛАДИЯ (II) С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ
ФУКСИНОМ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ ЭКСТРАКЦИОННО-
АБСОРБИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Изучено взаимодействие роданидного комплекса палладия (II) с органическим основным красителем трифенилметанового ряда фуксином 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.

Большое применение в практике экстракции имеет галогенидная система различных элементов. Из галогенидных комплексов широко применяется в аналитической химии экстракция хлоридных комплексов золота (III) и особенно платиновых металлов. В качестве экстрагентов используются простые и сложные эфиры, спирты, дихлорэтан и т.д. С другой стороны, известно, что среди галогенидных комплексов 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 особенно по экстракционной способности часто более сходны с хлоридными бромидными и йодидными. Так как роданид-ионы имеют восстановительные свойства, то всегда именно двухвалентный, а не четырехвалентный палладий образует роданидные комплексы, и этот процесс протекает довольно быстро.

В качестве лиганда обычно используют KSCN или NH_4SCN в присутствии разбавленной серной или хлористоводородной кислоты. При 100-кратном избытке SCN^- в растворе содержится именно 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 аналитического применения ионного ассоциата

(ИА) роданидного ацидокомплекса палладия (II) с трифенилметановым красителем фуксином в сернокислой среде экстракционно-абсорбциометрическим методом. Одновременно мы учитываем и то обстоятельство, что этот метод обеспечивает более высокую чувствительность и селективность.

Фуксин 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 концентрированной 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 г-экв), а фуксина – растворением его 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. При экстракционно-абсорбциометрическом определении элементов с применением основных красителей большое практическое значение имеет выбор экстрагента. С этой целью 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 из опробованных оказался бутилацетат с соотношением объемов водной и органической фаз 2:1 (10 мл и 5,0 мл соответственно). Сняты спектры поглощения экстрактов ИА и «холостых» опытов, а также водного раствора фуксина, максимумы которых наблюдались при одной и той же длине волны $\lambda=540$ нм, при довольно низких значениях оптической плотности «холостых» экстрактов ($A_{хол}=0,04$).

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 0,5–3,0 N по H_2SO_4 . Максимальные значения ОП, а следовательно и максимальное извлечение ИА, наблюдается при рН 1,0 по H_2SO_4 . Была изучена также зависимость ОП экстрактов от концентрации аниона – лиганда, которым в данном случае является роданид-ион – и концентрации красителя. Постоянные и максимальные значения ОП экстрактов ИА родано-палладата (II) фуксина обеспечиваются при добавлении $(1,0-1,4) \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора роданида аммония и 1,0–2,0 мл 0,05%-го раствора фуксина.

Образующийся ИА переходит из водной фазы в органическую при одноминутном встряхивании. Степень извлечения (R) составляет 97%, что было определено методом повторного экстрагирования.

ОП бутилацетатных экстрактов роданопалладата (II) фуксина, полученных в оптимальных для образования и экстракции условиях, остается постоянной в течение 60 мин. Диапазон определяемых концентраций палладия (II) составляет 2,16–21,2 мкг Pd в 10 мл водной фазы. Кажущийся молярный коэффициент светопоглощения органических экстрактов ИА палладия (II) с фуксином – $\bar{\epsilon}_{540} = 7,3 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Предел обнаружения палладия, рассчитанный из тех же данных по 3S-критерию, составляет 0,05 мкгPd/мл.

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

Исходя из этих данных, можно заключить, что исследуемые комплексы представляют собой продукты взаимодействия однозарядных катионов красителя фуксина с анионными комплексами палладия $[\text{PdHal}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$, где $\text{Hal} = \text{SCN}^-$. 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 трифенилметановых красителей. Следовательно, совпадение максимумов спектров поглощения экстрактов ИА, «холостых» экстрактов, а также водного раствора фуксина может служить косвенным, однако достаточно убедительным подтверждением факта образования именно ИА, в котором между однозарядным катионом красителя трифенилметанового ряда фуксином и роданидным анионом 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) фуксином.

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

Кафедра аналитической химии

Поступила 25.12.2006

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, серия 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., Егизарян 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. ԳՅՈԿՉՅԱՆ, Ջ. Ա. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ, Մ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ա. Ա. ԵԴԻԱԶԱՐՅԱՆ

ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ (II)-Ի ՈՌԳԱՆԻԳԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԵՎ
ԷՈՖԵՆԻԼՍԵԹՄԱՆՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՖՈՒՔՍԻՆԻ
ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԾՆՄՔԱԹԹՎԱՅԻՆ
ՄԻՋՎԱՅՐՈՒՄ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՍԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Ուսումնասիրվել և պալադիում (II)-ի ռոդանիդային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը էոֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ ֆուքսինի հետ ծծմբաթթվային միջավայրում: Հաստատվել են իոնական սառցիատի (ԻԱ) առաջացման օպտիմալ պայմանները և նրա էքստրակցիան օրգանական ֆազ, լիզանդների և ներկանյութի կոնցենտրացիաները, պալադիում(II)-ի որոշվող կոնցենտրացիոն սահմանները:

Որոշված է առաջացող ԻԱ-ի բաղադրությունը:

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

INTERACTION OF THIOCYANATE ACIDO COMPLEX OF
PALLADIUM (II) WITH TRIPHENYL RAW DYE FUCSINE IN SULFURIC
ACID MEDIUM

Summary

Interaction of thiocyanate complex of palladium (II) with triphenyl raw organic basic dye fucsine 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.