

## НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.211/215+456.98

ЭКСТРАКЦИЯ БРОМПАЛЛАДАТА МЕТИЛЕНОВОГО  
ГОЛУБОГО

В. М. ТАРАЯН и Дж. А. МИКАЕЛЯН

Ереванский государственный университет  
Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР (Ереван)

Поступило 7 II 1973

Исследованы возможности применения основного красителя тиазинового ряда—метиленового голубого (МГ), для экстракционно-фотометрического определения микрограммовых количеств палладия (II).

Установлено, что реакционноспособный комплексный анион палладия (II) образуется при использовании в качестве аниона-лиганда бромид-иона. Экстрагент—бинарная смесь дихлорэтан-четырёххлористый углерод (7:1). Спектр поглощения экстракта бромпалладата МГ имеет максимумы при 660 и 720 нм. Оптимальная кислотность водной фазы рН 1. Образующийся ионный ассоциат практически полностью извлекается однократной экстракцией из водной фазы, содержащей в  $4 \cdot 10^{-4}$  М концентрации бромид-иона и  $3,5 \cdot 10^{-5}$  М концентрации МГ.  $\bar{\epsilon} = 4,2 \cdot 10^4$ . Соотношение компонентов Pd : МГ = 1 : 2. Изучена избирательность экстракции бромпалладата МГ и разработана методика определения палладия (II) в присутствии золота.

Рис. 5, табл. 2, библиограф. ссылки 8.

Экстракционные методы определения палладия, в основном, осуществляются с использованием различных хелатных его соединений [1,2]. Для экстракционно-фотометрического определения этого элемента в виде соответствующего ионного ассоциата с катионом основного красителя использованы только лишь красители антипиринового ряда и прямой бриллиантовый оранжевый [3,4]. А между тем, для определения микроколичеств различных элементов, и в особенности редких и рассеянных, широко применяются различные основные красители. В этой связи несомненный интерес представляет исследование возможностей применения некоторых основных красителей для определения микрограммовых количеств палладия.

Данная статья посвящена изучению возможностей применения основного красителя тиазинового ряда—метиленового голубого (МГ) для экстракционно-фотометрического определения палладия (II).

## Экспериментальная часть

В работе использовали стандартный раствор  $H_2PdCl_4$ , который готовили растворением хлорида палладия (II) в разбавленной соляной кислоте. Концентрацию последней регулировали с таким расчетом, чтобы при конечном разбавлении она не превышала  $5 \cdot 10^{-4} M$ , ибо, согласно литературным данным, в этих условиях предотвращается образование хлоридных комплексов палладия, и он находится в равновесии в виде аквакомплексов, т. е. может сохранить характер и свойства свободного (гидратированного) иона. С этой же целью запасной раствор разбавляли 0,1 н серной кислотой. Титр исходного запасного раствора устанавливали диметилглиоксиматным методом [5].

Раствор красителя готовили растворением навески красителя в соответствующем объеме воды. Оптическую плотность исследуемых растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А, равновесные значения рН исследуемых растворов—на потенциометре ЛПУ-01.

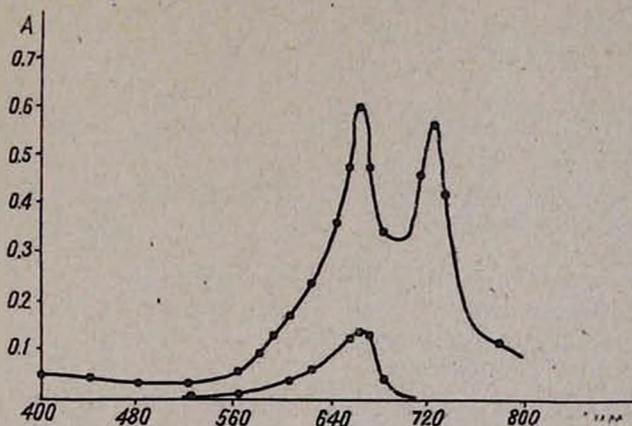


Рис. 1. Спектр поглощения экстракта бромпалладата МГ.  
 $[Pd] = 1,65 \cdot 10^{-6} M$ ;  $[MG] = 3,5 \cdot 10^{-5} M$ , рН = 1,0.

При выборе аниона-лиганда оказалось, что в отличие от хлорида реакционноспособный комплексный анион палладия (II) образуется при использовании бромид-иона. Образующийся бромпалладат МГ извлекается органическими растворителями различного класса. В качестве экстрагента наиболее пригодной оказалась бинарная смесь дихлорэтана с четыреххлористым углеродом (7:1). Спектр поглощения экстракта соответствующего ионного ассоциата приведен на рис. 1.

На рассматриваемом спектре наблюдаются два максимума: при 660 и 720 нм. Появление второго максимума в длинноволновой области спектра следует объяснить наличием димерной формы красителя МГ, поскольку при добавлении к водной фазе этилового спирта или бутилацетата и снижении концентрации красителя второй максимум исчезает [6].

Для выяснения оптимальных условий экстракций была изучена зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 1,0—4,0 и 1,0—6,0 н по серной кислоте. Во избежание образования гидроксогалогенидов палладия (II) исследования при рН выше 4 не проводили (рис. 2).

На основании полученных данных за оптимальную была принята кислотность, равная рН 1. Для обеспечения воспроизводимых и максимальных значений оптических плотностей исследуемых экстрактов необходима  $4,0 \cdot 10^{-4}$  М концентрация бромидов и  $3,5 \cdot 10^{-5}$  М концентрация реагента-красителя в конечном объеме водной фазы.

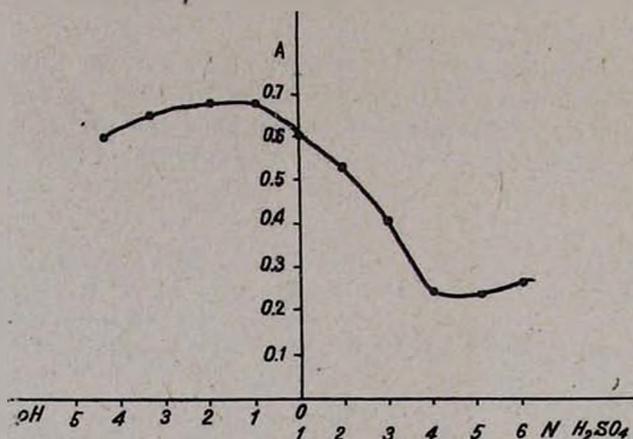


Рис. 2. Зависимость оптической плотности экстрактов бромпалладата МГ от кислотности водной фазы.

[Pd] =  $1,65 \cdot 10^{-5}$  М;  $\lambda = 660$  нм;  $b = 10$  мм.

Образующийся ионный ассоциат практически количественно извлекается однократной экстракцией при 2-минутном встряхивании. Подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации 1,1—17,5 мкг Pd/10 мл водной фазы. Среднее значение кажущегося молярного коэффициента светопоглощения, рассчитанное по данным калибровочного графика, равно  $4,0 \cdot 10^4 \pm 2 \cdot 10^2$ .

Оптическая плотность экстрактов сохраняется без изменения всего лишь 8—9 мин., а в присутствии ацетона, который добавляется к органической фазе после разделения фаз, остается постоянной в течение 3 час. [7].

Отношение бромпалладат-аниона к катиону красителя было установлено методами сдвига равновесия и прямой линии (рис. 3 и 4).

Полученные результаты однозначно подтверждают, что соотношение Pd:МГ = 1:2. Изучена избирательность экстракции трехкомпонентного соединения палладия (II) в найденных оптимальных условиях (табл. 1).

Проверена воспроизводимость и точность результатов экстракционно-фотометрического определения палладия МГ (табл. 2).

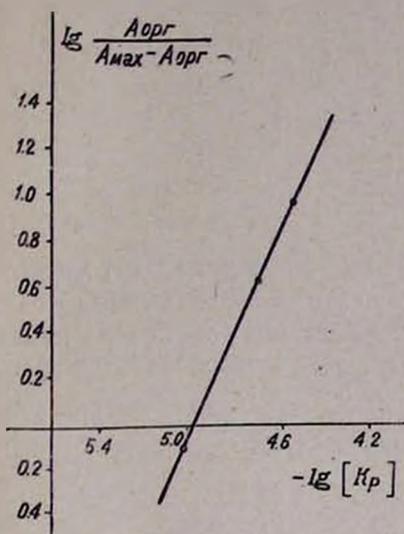


Рис. 3. Логарифмический график зависимости образования бромпалладата МГ от концентрации реагента—МГ; [Pd] = 1,65 · 10<sup>-5</sup> М; рН = 1,0; b = 10 мм.

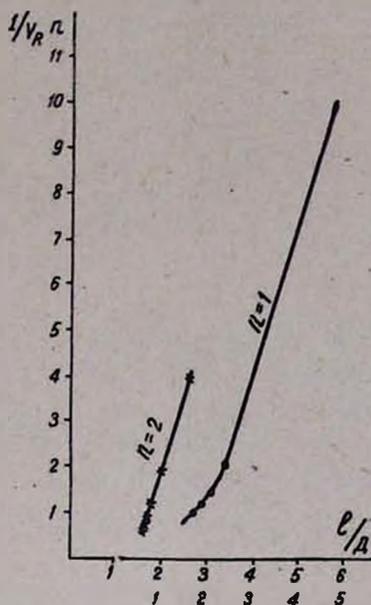


Рис. 4. Определение мольного отношения бромпалладат-аниона к катиону МГ методом прямой линии Асмуса (при n = 2, функция прямолинейна). [Pd] = 1,65 · 10<sup>-5</sup> М; рН = 1,0; b = 10 мм.

Таблица 1

Избирательность\* экстракции бромидного ацидокомплекса палладия(II) из сернокислой среды рН 1,0 [Pd] = 1,65 · 10<sup>-5</sup> М

И о н	$K = \frac{[\text{ион}]}{[\text{Pd}]}$
Fe <sup>+3</sup>	22
Co <sup>+2</sup>	54
Cd <sup>+2</sup>	21
Cu <sup>+2</sup>	40
Zn <sup>+2</sup>	28
Rh <sup>+3</sup>	7
Ni <sup>+2</sup>	5

\* Мешают: ртуть(II), сурьма(V), платина(IV), марганец(II), селен(IV) и теллур(IV).

Таблица 2

Воспроизводимость и точность результатов измерений оптических плотностей экстрактов бромпалладата МГ [Pd] = 1,65 · 10<sup>-5</sup> М; b = 10 мм

D	n	$\bar{\chi}$	S	$\alpha$	t <sub>α</sub>	Σ	Σ отн. %
0,65	4	0,65	0,01	0,95	2,8	0,014	2,15
0,64							
0,66							
0,66							

где: n — число определений;  $\bar{\chi}$  — среднее арифметическое из n определений; S — средняя квадратичная ошибка, которую находят по формуле

$$S = \pm \sqrt{\frac{(\bar{x} - x_1)^2 + (\bar{x} - x_2)^2 + \dots + (\bar{x} - x_n)^2}{n - 1}}$$

$t_a$  — множитель, зависящий от числа  $n$ ;  $\Sigma$  — точность метода, рассчитанная по формуле

$$\Sigma = \pm \frac{t_a \cdot S}{\sqrt{n}};$$

$\Sigma_{\text{отн.}} \%$  — относительная погрешность метода

$$\Sigma_{\text{отн.}} = \pm \frac{\Sigma \cdot 100\%}{x}.$$

Элементы платиновой группы (и прежде всего палладий) своими свойствами схожи с золотом [8]. Поэтому несомненный интерес представляет изучение вопроса отдельного определения золота и палладия при их совместном присутствии. Опыты проводили в сернокислой среде в широком интервале кислотности с  $1 \cdot 10^{-3}$  М по хлориду натрия раствором, содержащим в  $6,30 \cdot 10^{-5}$  М концентрации МГ.

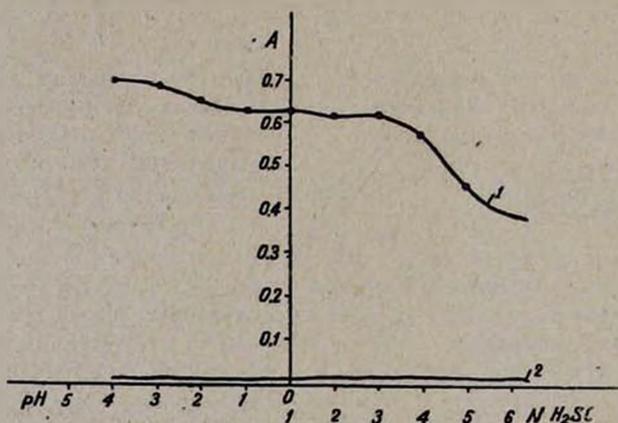


Рис. 5. Зависимость оптической плотности экстрактов от кислотности водной фазы: 1 — хлораурата МГ; 2 — хлорпалладата МГ;  $[Pd] = 1,65 \cdot 10^{-5}$  М;  $[Au] = 5,08 \cdot 10^{-6}$  М;  $[Cl^-] = 10^{-5}$  М;  $b = 10$  мм.

Как уже было указано выше, хлорпалладат-анион не образует с катионом МГ экстрагируемого соединения, чем и отличается от хлораурат-аниона. Это различие и было использовано для разделения золота и палладия. Золото (III) количественно экстрагируется хлороформом в интервале кислотности pH 1,0—3,0 н  $H_2SO_4$ , а палладий остается в водной фазе (рис. 5, кр. 1 и 2).

Значения оптических плотностей хлороформных экстрактов золота как в отсутствии, так и в присутствии палладия совпадают. Метод позволяет отделить палладий от вдвое превышающих его количеств золота.

Совместное определение золота (III) и палладия

К исследуемому раствору, содержащему золото (III) и палладий (II), добавляют разбавленный раствор серной кислоты до значения рН 1. Затем добавляют хлорид натрия до  $4 \cdot 10^{-4}$  М и краситель МГ до  $6,30 \cdot 10^{-5}$  М концентрации в конечном объеме водной фазы. Извлечение хлораурата МГ осуществляют однократной экстракцией 10 мл хлороформа в течение 3 мин. После разделения фаз измеряют оптическую плотность золотосодержащего экстракта.

К водной фазе прибавляют до  $4 \cdot 10^{-3}$  М концентрации бромиды калия, 8 мл смеси дихлорэтана с четыреххлористым углеродом (7:1), встряхивают 2 мин., к органической фазе добавляют 2 мл ацетона и фотометрируют второй палладийсодержащий экстракт.

ԲՐՈՄՊԱԼԼԱԴԱՏԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻԱՆ ՄԵԹԻԼԵՆԱՅԻՆ ԿԱՊՈՒՅՏՈՎ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ջ. Ա. ՄԻԿԱԵԼԻԱՆ

Ուսումնասիրված է թիագինային շարքի ներկանյութ՝ մեթիլենային կապույտի կիրառման հնարավորությունը պալադիումի միկրոքանակների էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման համար:

Հաստատված է, որ ի տարբերություն քլորիդային կոմպլեքսի, ռեակցիոնունակ ձևն առաջանում է որպես անիոն-լիգանդ օգտագործելով բրոմիդ-իոնը: Որպես էքստրագենտ ծառայում է բինար դիքլորէթան-տետրաքլորածխածին խառնուրդը (7:1):

Մեթիլենային կապույտի բրոմպալադատի էքստրակտի կլանման ըսպիկտրն ունի երկու մաքսիմում՝ 660 և 720 նմ: Ջրային ֆազի օպտիմալ թրթվությունն է  $\text{pH} = 1,0$ : Առաջացած իոնական ասոցիատը քանակապես դուրս է բերվում ջրային ֆազից միանվագ էքստրակցիայով  $4 \cdot 10^{-4}$  Մ բրոմիդ իոնի և  $3,5 \cdot 10^{-5}$  Մ մեթիլենային կապույտի առկայությամբ.  $\Sigma = 4,2 \cdot 10^4$ ,  $\text{Pd}:\text{U} = 1:2$ :

Ուսումնասիրված է բրոմպալադատի էքստրակցիայի ընտրողականությունը մեթիլենային կապույտով և մշակված է ոսկու առկայությամբ պալադիումի (II) որոշման մեթոդիկան:

THE EXTRACTION OF BROMOPALLADATE ANION WITH METYLENE BLUE

V. M. TARAYAN and J. A. MIKAELIAN

The possibility of extraction of bromopalladate anion from sulphuric acid solutions containing potassium bromide has been established.

The optimal conditions of complex formation and the extraction of the compounds formed have been determined.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. И. Гусев, В. А. Винькова, ЖАХ, 22, 4, 552 (1967).
2. Л. В. Чапрасова, Ш. Т. Талипов, Р. Х. Джианбаева, Научн. тр. Ташкентского ун-та, 284, 76 (1967).
3. А. Т. Пилипенко, П. Ф. Ольхович, Укр. хим. ж., 34, 83 (1968).
4. *Croiforu Vasillca, Popa Grigore*, Ann. Univ. Bucuresti, Ser. Sinf. natur Chim., 16, 35 (1967).
5. В. Ф. Гиллебранд, Т. Э. Лендэль, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1960.
6. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, Изд. Наука, Л., 1967, стр. 184.
7. И. А. Блюм, Экстракционно-фотометрические методы анализа, Изд. Наука, М., 1970.
8. С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская, О. М. Овонина, И. В. Прокофьева, Н. В. Федоренко, А. Н. Федорова, Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота, Изд. Наука, М., 1965.