

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ  
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱՇԱԴԵՄԻԱ  
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ  
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 61, №3-4, 2008 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 542.61+535.2+549.271+547.632+547.97

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЙОДИДНОГО АНИОННОГО КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ  
(II) С ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМ КРАСИТЕЛЕМ ФУКСИНОМ В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ  
ЭКСТРАКЦИОННО-АБСОРБЦИОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

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

Ереванский государственный университет  
Армения, 0049, Ереван, ул. А. Манукяна, 1  
E-mail: gold@ysu.am

Поступило 15 XI 2007

Изучено взаимодействие йодидного комплекса палладия (II) с органическим основным красителем трифенилметанового ряда фуксином (Фук) в сернокислой среде. Образующийся ионный ассоциат (ИА) извлекается однократной экстракцией бутилацетатом, который экстрагирует и одновременно флотирует образовавшийся осадок ИА. В дальнейшем образовавшийся осадок растворяется в ацетоне. Установлены оптимальные условия образования ИА и его экстракции в органическую фазу – концентрации лиганда и красителя, диапазон определяемых содержаний палладия и избирательность экстракции. Определен состав образующегося ИА.

Табл. 1, библиографических ссылок 17.

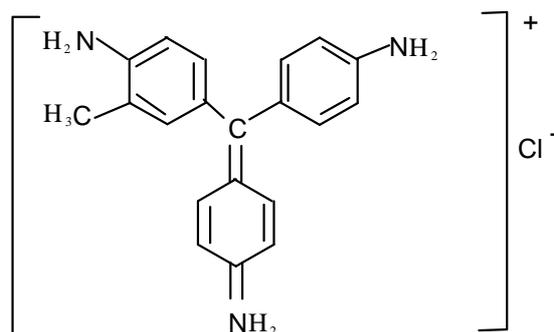
Фуксин – представитель трифенилметанового ряда (ТФМ). Ранее он использовался нами для определения микрограммовых количеств золота (III) [1], платины (IV) [2], осмия (IV) [3] и палладия (II) [4]. В качестве лигандов применялись хлорид-, бромид- и роданид-ионы.

По литературным данным [5, 6], комплексы  $[PdJ_4]^{2-}$  по сравнению с  $[PdCl_4]^{2-}$  и  $[PdBr_4]^{2-}$  имеют гораздо более высокую устойчивость. Известно, что существуют фотометрические и спектрофотометрические методы определения платиновых металлов с трифенилметановыми красителями [7-11]. Метод [11] имеет низкую чувствительность и избирательность, что свойственно большинству спектрофотометрических методов исследований, проводимых в водной среде.

Определения проводят в водной среде, измеряя светопоглощения коллоидной системы. Такие измерения светопоглощения имеют свои трудности и недостатки, они не обеспечивают высокую чувствительность и особенно воспроизводимость результатов, молярный коэффициент светопоглощения довольно низкий. Следовательно, исходя из аналитических целей такие фотометрические методы определения не представляют практический интерес. Поэтому мы разработали новые экстракционно-абсорбциометрические методы определения, учитывая то обстоятельство, что экстракционные методы определения обеспечивают более высокую чувствительность, селективность, и главное, воспроизводимость, используя в качестве реагента именно ТФМ красителя.

Реагент фуксин – представитель этого ряда. В настоящей работе рассмотрена возможность применения фуксина для непосредственного экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств палладия.

Формула реагента-красителя:



### Экспериментальная часть

Исходный раствор палладия (II) готовили растворением навески металлического палладия (чистота 99,99%) в HCl с добавлением нескольких капель концентрированной HNO<sub>3</sub> с последующей денитрацией. Титр исходного раствора палладия (II) устанавливали диметилглиоксиматным методом [12].

Для получения растворов меньших концентраций исходный раствор палладия (II) разбавляли H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и дистиллированной водой. Растворы KI и красителя фуксина (марки “ч.д.а.”) готовили растворением их точной навески в дистиллированной воде. Раствор фуксина 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 pH водной фазы контролировали при помощи милливольтметра “pH-121” со стеклянным электродом. Кислотность водной фазы регулировали добавлением H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Предварительными опытами было установлено, что Pd(II) в присутствии J<sup>-</sup>-иона с катионом красителя фуксина образует ионный ассоциат.

Для установления оптимальных условий образования и извлечения ИА экстракцию проводили в зависимости от основных факторов. Так, в качестве экстрагентов были испытаны различные растворители и их смеси: донорно-активные или их смеси с инертными растворителями, а также инертные или их смеси с растворителями с высокой диэлектрической проницаемостью и малой сольватирующей способностью. Были испробованы органические растворители различных классов: ароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол), эфиры (этилацетат, бутилацетат, аминацетат и т.д.), хлорсодержащие углеводороды (дихлорэтан, четыреххлористый углерод). Наиболее пригодным экстрагентом из опробованных оказался бутилацетат с соотношением объемов водной и органической фаз 2:1 (10 и 5,0 мл, соответственно). ИА образуется в виде твердой фазы. Бутилацетат флотирует образовавшийся осадок. В дальнейшем флотированный осадок растворяется в ацетоне (5,0 мл). Образуется экстракт ИА красного цвета. Сняты спектры поглощения бутилацетат-ацетоновых растворов 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 ОП «холостых» экстрактов ( $A_{хол}=0,05$ ).

Для выяснения оптимальных условий образования и экстракции ИА была изучена зависимость ОП бутилацетатных-ацетоновых экстрактов от кислотности водной фазы в интервале рН 4,0–1,0 и 0,25–1,0 N по  $H_2SO_4$ . Максимальные значения ОП, а следовательно, и максимальное извлечение ИА наблюдаются при рН 2,0 по  $H_2SO_4$ . Была изучена также зависимость ОП экстрактов от концентрации  $J^-$ -иона и красителя. Постоянные и максимальные значения ОП экстрактов ИА йодопалладата(II) фуксина обеспечиваются при добавлении  $(1,2-1,5) \cdot 10^{-3}$  моль/л раствора КI 1,0–1,6 мл 0,05% раствора фуксина.

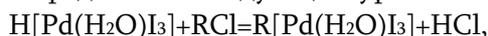
Образующийся ИА флотируется при одноминутном встряхивании. Степень флотации (R), определенная методом повторного экстрагирования, составляет 90%.

ОП бутилацетат-ацетоновых экстрактов йодопалладата (II) фуксина, полученных в оптимальных для образования и экстракции условиях, остается постоянной в течение 40 мин. Подчиняемость основному закону светопоглощения соблюдается в интервале концентраций палладия (II) 3,24–25,31 мкг Pd в 10 мл водной фазы. Кажущийся коэффициент молярного поглощения определен по калибровочному графику  $\bar{\epsilon}_{540} = 5,0 \cdot 10^4$  л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>.

Предел обнаружения рассчитан по 3S-критерию,  $C_{min} - 0,05$  мкг/мл.

Для определения стехиометрического соотношения компонентов были использованы данные, полученные из кривой насыщения реагента (метод Асмуса). Функция прямолинейна при  $n=1$ . Следовательно, молярное соотношение Pd(II) и катиона фуксина равно 1:1.

Реакцию образования ИА можно представить следующим уравнением:



где RCl – молекула фуксина.

Исходя из этих данных можно заключить, что исследуемый комплекс представляет собой продукт взаимодействия однозарядного катиона красителя фуксина с анионным комплексом палладия состава  $[\text{PdI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ . Такое предположение вполне согласуется с литературными данными о гидратации  $[\text{PdI}_4]^{2-}$  в слабокислых растворах и переходом в комплекс состава  $[\text{PdI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$ . Совпадение максимумов спектров поглощения экстрактов ИА, «холостых» экстрактов, а также водного раствора фуксина может служить косвенным, однако достаточно убедительным подтверждением того факта, что в образовании ИА участвует именно однозарядный катион красителя фуксина и что в ИА связь катиона  $\text{R}^+$  и  $[\text{PdI}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]^-$  носит электростатический характер.

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

Определению 25,3 мкг Pd в 10 мл водной фазы не мешают миллиграммовые количества алюминия, магния, хрома (III), кобальта (II), никеля (II). Из платиновых металлов определению мешает в основном платина (IV), для которой известна кислота, соответствующая комплексному йодиду  $[\text{PtI}_6]^{2-}$ , она выделена в виде кристаллогидрата  $\text{H}_2[\text{PtI}_6] \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Реакция, ведущая к образованию  $[\text{PtI}_6]^{2-}$ , используется для колориметрического определения платины. Йодидный комплекс  $[\text{PtI}_6]^{2-}$  наиболее устойчив из всех гексагалогеноплатинатов.

Сведения, имеющиеся в литературе относительно комплексных йодидов и равновесий в их растворах платиновых металлов, ограничены. Для рутения эти соединения не описаны.

Комплексные йодиды осмия получают при взаимодействии оксикомплексов осмия с йодистоводородной кислотой. Известны соли двух типов:  $\text{M}_2[\text{OsI}_6]$  [13, 14] и  $\text{M}_3[\text{OsI}_6]$  [15]. Кроме того, для осмия известен ряд сложных оксо- и гидрокомплексов. Все они исследованы недостаточно.

Комплексные йодиды родия в твердом состоянии не выделены. Предполагается, что при взаимодействии гексахлорродиата с йодистым калием при соотношении  $C_{\text{Rh}}/C_{\text{KI}}=1/50000$  образуется комплекс  $[\text{RhI}_6]^{3-}$  [16].

Соединения иридия вида  $M_2[IrI_6]$  и  $M_3[IrI_6]$  хорошо растворяются в воде,  $[IrI_6]^{2-}$  очень легко восстанавливается до  $[IrI_6]^{3-}$  и может существовать в растворе в присутствии  $KI$ .

С помощью электрофореза исследован гидролиз  $[IrI_6]^{3-}$  при 25–100°C и при pH 3. Показано, что в процессе акватации образуется комплекс  $[Ir(H_2O)_4I_2]^+$  [17].

Таблица

Математические статистические результаты разработанного метода:  $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\alpha}=2,78$ ,  $\lambda=540$  нм

Содержание палладия, мкг		$S = \sqrt{\frac{\sum (A_i - \bar{A})^2 + \dots}{(n-1)}}$	Доверительный интервал $\bar{A} \pm t_{\alpha} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}$	Коэффициент вариации $\omega = \frac{S}{\bar{A}} \cdot 100\%$
введено	найдено			
A	$\bar{A}$			
0,4	0,41	0,01	0,41 ± 0,01124	2,44
0,4				
0,42				
0,42				
0,41				

Таким образом, фуксин можно рассматривать как новый основной краситель для экстракционно-абсорбциометрического определения микрограммовых количеств палладия (II) в сернокислой среде с применением в качестве лиганда йодид-иона.

**ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ (II)-Ի ՅՈՂԻԴԱՅԻՆ ԱՆԻՈՆԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ԵՎ ՏՐԻՖԵՆԻԼՄԵԹԱՆԱՅԻՆ ՇԱՐՔԻ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹ ՖՈՒՔՍԻՆԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ ԾՍՄԲԱԹԹՎԱՅԻՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԷՔՍՏՐԱԿՅԻՈՆ-ԱԲՍՈՐԲՑԻՈՄԵՏՐԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ**

**Ն. Օ. ԳՅՈՎՉՅԱՆ, Զ. Ա. ՄԻՔԱԵԼՅԱՆ և Մ. Հ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ**

Ուսումնասիրվել է պալադիում (II)-ի յոդիդային անիոնային կոմպլեքսի փոխազդեցությունը տրիֆենիլմեթանային շարքի ներկանյութ ֆուքսինի հետ ծծմբաթթվային միջավայրում: Հաստատվել են իոնական ասոցիատի (ԻԱ) առաջացման օպտիմալ պայմանները և նրա էքստրակցիան օրգանական ֆազ, լիզանդի և ներկանյութի կոնցենտրացիանները, պալադիում(II)-ի որոշվող կոնցենտրացիայի սահմանները:

Որոշված է առաջացող ԻԱ-ի բաղադրությունը:

**INTERACTION OF IODIDE ACIDOCOMPLEX OF PALLADIUM (II) WITH TRIPHENYLMETHAN RAW DYE FUCSINE IN SULFURIC ACID MEDIUM**

**N. O. GEOKCHIYAN, J. A. MICKAELYAN and M. H. HARUTYUNYAN**

Yerevan State University  
Armenia, 0049, Yerevan, A.Manoukyan str., 1  
e – mail: gold@ysu.am

An interaction between palladium (II) iodide acidocomplex and triphenylmethan raw organic basic dye fucsine in sulfuric acid environment has been studied. The compound forming in the system is extracted with butyl acetate-aceton.

Maximal light absorbance (extinction) for extracts of the forming compound as well as for “blind” extracts is observed at 540 nm wavelength.

Under the optimal acidity conditions (pH 2,0 by sulfuric acid) palladium (II) is extracted almost quantitatively (R=90%) to the organic solvent phase by means of single extraction during 1 min shaking. The formed ionic associate is stable for 40 min.

The optimal concentration of KI  $(1,2-1,5) \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ; optimal quantity of fucsine is secured by the addition of 1,0–1,6 ml of 0,05% solution of the dye.

Butyl acetate-aceton extracts of the colored compound are subject to the photometry main law (Beer's law) in the range of palladium (II) content in aqueous phase (3,24–25,31 mcg/10ml). The molar coefficient of extinction  $\epsilon_{540} = 5,0 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ;  $C_{\text{min}}=0,05 \text{ mcgPd/ml}$ .

The influence of a series of interesting and accompanying elements on the determination of the palladium (II) has been studied. An extraction-absorptiometric method for determination of palladium by fucsine has been elaborated.

### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Тараян В.М., Микаелян Дж.А. // Арм. хим. ж., 1969, т. 23, № 4, с. 369.
- [2] Овсепян Е.Н., Микаелян Дж.А., Чан Ким Тьен // Хим. и хим. технология. Сб. статей, 1985, № 3, с. 76.
- [3] Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Егиазарян А.А., Хачатрян А.Г. // ДНАН РА, 2002, т. 102, № 1, с. 52.
- [4] Геокчян Н.О., Микаелян Дж.А., Арутюнян М.Г., Егиазарян А.А. // Ученые записки ЕГУ, 2007, № 2, с. 92.
- [5] Гринберг А.А., Гельфман М.И., Киселева Н.В. // ДАН СССР, 1963, № 6; ЖНХ, 1967, № 12, с. 1171.
- [6] Фасман А.В., Кутюков Г.Г., Сокольский Д.В. // ЖНХ, 1965, № 10, с. 1338.
- [7] Пилипенко А.Т., Ольхович П.Ф. // Укр. хим. ж., 1968, № 34, с. 286.
- [8] Пилипенко А.Т., Ольхович П.Ф. // Изв. СО АН СССР, 1970, сер. хим. наука, № 9, с. 87.
- [9] Пилипенко А.Т., Ольхович П.Ф., Бондаренко В.Ю. // Укр. хим. ж., 1971, № 37, с. 1269.
- [10] Хваткова З.М., Головина В.В. // ЖАХ, 1979, т. 34, вып. 10, с. 2035.
- [11] Новопольцева В.М., Осипов А.К. // ЖАХ, 2006, т. 61, №10, с. 1067.
- [12] Гиллебранд В.Ф., Лендэль Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., Гостехиздат, 1967, с. 667.
- [13] Griffith W. The chemistry of the platinum metals osmium, iridium, rhodium. N.Y., Wiley, 1967.
- [14] Fenn E., Nyholm R.S., Owston P.G., Turco A.J. // Inorg. Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 387.
- [15] Hafem S. // Compt. rend. acad. sci., 1955, v. 240, p. 977.
- [16] Пшеницын Н.К., Юзько М.И. Сб. Анализ благородных металлов. М., Изд. АН СССР, 1959, с. 37.
- [17] Van Ouy W., Houtman J. // Radiochim. Acta, 1967, v. 7, p. 115.