

Дедков Ю.М., Корсакова Н.В.,
Петренко Д.Б., Торопченова Е.С.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРОКСАМИАЗО Ф С ИОНАМИ БЛАГОРОДНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ*

Аннотация. Изучено комплексообразование хлороксаминазо Ф с благородными и тяжелыми цветными металлами в сернокислых и хлоридных растворах. Определены фотометрические характеристики реакций. Установлено, что при нагревании хлороксаминазо Ф в присутствии хлорида олова (II) происходит разрушение реагента, а комплексное соединение палладия с реагентом в этих условиях не разрушается. Найденный эффект является перспективным для разработки чувствительных фотометрических методик определения палладия.

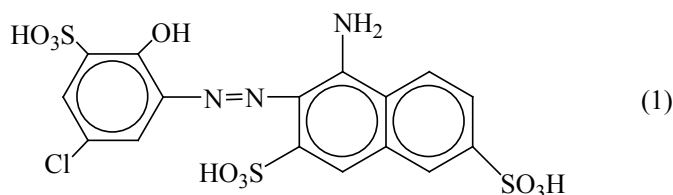
Ключевые слова: комплексообразование, азотсоединения, металлы платиновой группы, спектрофотометрия.

В последние десятилетия в связи с развитием технологий резко увеличилось использование металлов группы платины, что требует увеличения их добычи и разведки новых месторождений. Это, в свою очередь, обуславливает необходимость разработки эффективных схем анализа природных и промышленных объектов, содержащих платиновые металлы.

Обычно оценку содержания металлов платиновой группы в рудах проводят по содержанию палладия, поскольку палладий является самым распространенным среди этих металлов. Оценка его содержания позволяет предсказывать целесообразность использования руды для извлечения других нелетучих металлов группы платины. Это определяет необходимость разработки более чувствительных, избирательных и экспрессных методов определения палладия.

Ключевой особенностью химии платиновых металлов, которую следует учитывать при разработке спектрофотометрических методик их определения, является кинетическая инертность комплексов соединений изучаемых элементов в реакциях замещения лигандов, обуславливающая изменение реакционной способности соединений во времени, и различия в поведении металлов в зависимости от состава среды. В частности, можно говорить о различиях в аналитической химии сульфатных и хлоридных растворов.

o, o' Гидроксиаминоазосоединения (ГАС) известны как наиболее селективные реагенты для фотометрического определения Pd(II). Химизм этих цветных реакций неоднократно изучался, однако считать его окончательно установленным нельзя. В этой связи в настоящей работе изучены реакции комплексообразования ионов Pd(II), Pt(II), Pt(IV), Cu(II), Cr(III), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II) с реагентом хлороксаминазо Ф (ХОА) (1) в хлоридных и сульфатных средах.



* © Дедков Ю.М., Корсакова Н.В., Петренко Д.Б., Торопченова Е.С.
Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 08-03-00272

Экспериментальная часть

Аппаратура

Исследование спектров поглощения проводили при комнатной температуре на сканирующем спектрофотометре Shimadzu UV-1700 (Япония), в диапазоне длин волн 400-700 нм. В работе использовали весы аналитические WA3 (Польша) с точностью измерения $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ г.

Растворители и реагенты

Стандартный раствор платины (IV) с содержанием 1 мг/см³ готовили растворением 0,1000 г металлической платины (х.ч.) в 25 см³ свежеприготовленной смеси HCl и HNO₃ (3:1) с последующим многократным упариванием раствора с конц. соляной кислотой до влажных солей. Остаток растворяли в 2 М HCl, количественно переносили в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводили до метки 2 М HCl [1].

Стандартный раствор палладия (II) с содержанием 1 мг/см³ готовили растворением 0,1000 г металлического палладия (х.ч.) в 10 см³ свежеприготовленной смеси HCl и HNO₃ (3:1). Раствор трижды упаривали с конц. HCl на водяной бане. Остаток растворяли в 2 М HCl, количественно переносили в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводили до метки 2 М HCl [1].

Сернокислый раствор платины (IV) с содержанием 1 мг/см³ готовили растворением 0,1000 г металлической платины (х.ч.) в 10 см³ свежеприготовленной смеси HCl и HNO₃ (3:1) с последующим упариванием до влажных солей, затем смесь обрабатывали конц. серной кислотой 2мл (98 %) при нагревании до образования белого дыма. Остаток растворяли в 2н. H₂SO₄ (5 см³), количественно переносили в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводили до метки двунормальной H₂SO₄.

Сернокислый раствор палладия (II) с содержанием 1 мг/см³ готовили растворением 0,1000 г металлического палладия (х.ч.) в 10 см³ свежеприготовленной смеси HCl и HNO₃ (3:1) с последующим упариванием до влажных солей, затем смесь обрабатывали конц. серной кислотой 2мл (98 %) при нагревании до образования белого дыма. Остаток растворяли в 2н. H₂SO₄ (5 см³), количественно переносили в мерную колбу емкостью 100 см³ и доводили до метки двунормальной H₂SO₄.

Стандартный раствор цинка с концентрацией 1 мг/см³ готовили растворением 0,1000 г металлического цинка (ч.д.а.) в 25 см³ конц. HCl и разбавлением, полученного раствора до 100 см³ дистиллированной водой.

Растворы меди (II), железа (III), кобальта, никеля, кадмия, хрома (III) готовили растворением точных навесок соответствующих хлоридов в дистиллированной воде в мерных колбах, объемом 100 см³.

0,2%-й раствор ХОА готовили растворением точной навески реагента в воде.

В работе также использовали соляную кислоту (ос. ч.); серную кислоту (ос. ч.); аскорбиновую кислоту (ч.д.а.); хлорид натрия (ос.ч.). Все реагенты, производства ООО «Баум-люкс», использованы без дальнейшей очистки.

Методики работы

Изучение комплексных соединений ХОА с металлами проводилось при соотношении 1:1,1 соответственно. Комплексные соединения получали по следующей методике:

В мерную колбу объемом 25 см³ помещали 1 см³ 0,2%-го раствора ХОА, 2,5 см³ 1 н. раствора серной кислоты и необходимое количество раствора соли металла, добавляли 10 см³ дистиллированной воды и 30 мин. нагревали на водяной бане при 60° С. Затем раствор охлаждали, доводили до метки дистиллированной водой и снимали спектр поглощения.

При изучении комплексообразования платины и палладия с реагентом сопоставляли электронные спектры, полученные в условиях микроволнового нагрева до температуры 60 °С, нагрева на водяной бане до 60 °С и при температуре 20 °С.

Результаты и их обсуждение

При нагревании исследуемых растворов на водяной бане при 60 °С в течение 30 мин окраска развивается полностью и остается устойчивой несколько суток. Спектры поглощения комплексных соединений представлены на рис. 1.

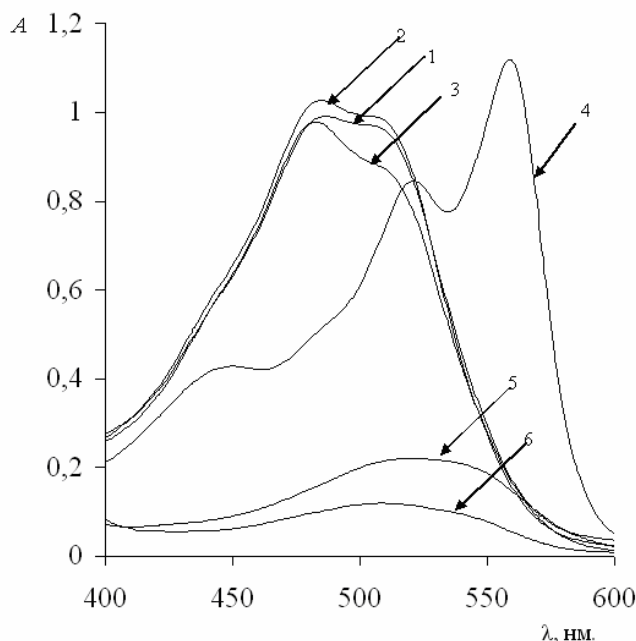


Рис. 1. Электронные спектры поглощения хлорксаминазо Ф (1) и его комплексов с Cr(III) (2), Ni(II) (3), Pd(II) (4), Cu(II) (5), Fe(III) (6) ($7,4 \cdot 10^{-5}$ М растворы).

Основные спектрофотометрические характеристики цветных реакций ХОА (0,1 н. H_2SO_4 , нагревание на водяной бане при 60 °С 30 мин.) с цветными и благородными металлами представлены в табл. 1.

Таблица 1

Положение максимумов полос поглощения комплексов металлов с хлорксаминазо Ф, нм.

Соединение	λ_{\max}	Соединение	λ_{\max}
Реагент	487	Cr(III):R	486
Cu(II):R	520	Fe(III):R	510
Pd(II):R	553	Zn:R	503
Ni:R	483	Cd:R	504
Co:R	486	Pt(II):R	486

Можно видеть, что спектральные свойства комплексов сильно зависят от центрального иона. Формы суммарных контуров спектров поглощения комплексов металлов заметно отличаются. Следует отметить, что аналитическая полоса в спектре комплекса

Pd(II) находится в более длинноволновой области, чем полосы реагента и его комплексов с цветными металлами.

Поскольку определение платиновых металлов часто ведется в хлоридных средах, изучено влияние хлорид-иона на реакцию палладия с хлороксиминазо Ф. При увеличении концентрации хлорид-иона в системе наблюдается bathochromный сдвиг полос поглощения комплексного соединения ХОА с палладием и одновременное снижение оптической плотности (рис. 2.)

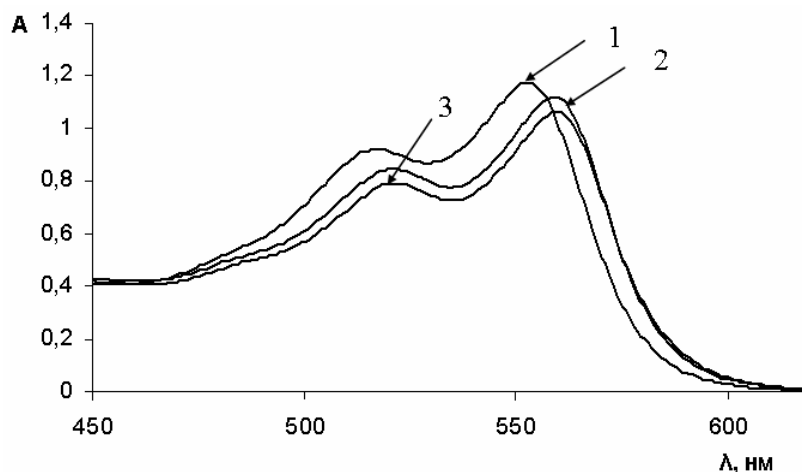


Рис. 2. Электронные спектры поглощения комплексного соединения хлороксиминазо Ф с Pd(II) 1:1 ($7,4 \cdot 10^{-5}$ M): 1 – в отсутствии Cl⁻, 2 – в прис. 1000-кратных количеств Cl⁻, 3 – в прис. 3300-кратных количеств Cl⁻. Раствор сравнения – вода, $l = 1$ см

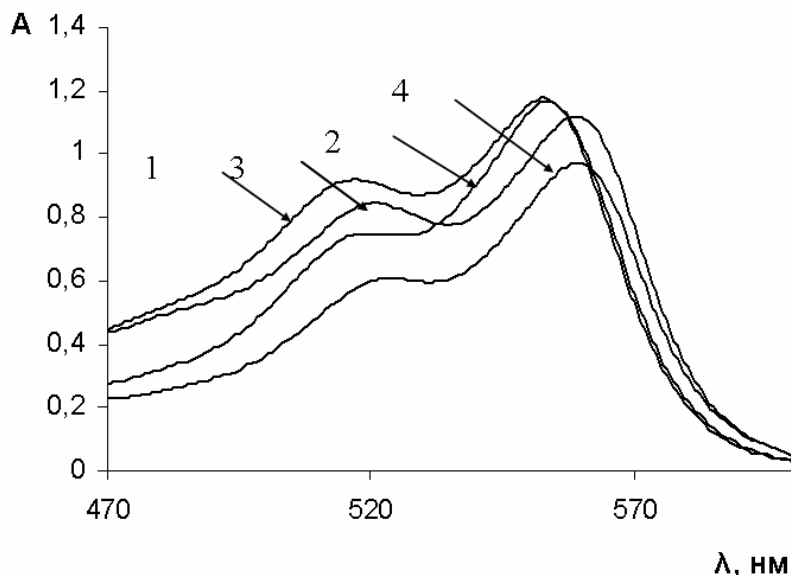


Рис. 3. Влияние Cu(II) на реакцию хлороксиминазо с Pd(II): 1 – комплекс Pd(II) ($7,4 \cdot 10^{-5}$ M), 2 – комплекс Pd(II) в прис. равного количества Cu(II), 3 – комплекс Pd(II) в прис. 300-кратных количеств Cl⁻. 4 – комплекс Pd(II) в прис. равного количества Cu(II) и 300-кратных количеств хлорид-иона. Раствор сравнения – вода, $l = 1$ см

Закономерное снижение оптической плотности комплексного соединения при увеличении концентрации хлорид-иона можно объяснить наличием конкурирующего ком-

плексообразования в системе Pd(II) – Cl⁻ – ХОА. Как известно, хлорид-ион образует с палладием достаточно прочные комплексы ($\lg\beta_4=14,0$ [2]). С другой стороны, причиной наблюдаемого эффекта может быть и образование в системе разнолигандного комплекса.

Исследовано влияние Cu(II) на реакцию палладия с ХОА. Как видно из рис. 3, значительное мешающее влияние Cu(II) на реакцию ХОА с Pd(II) сказывается только в присутствии хлорид-иона, при этом спектральная кривая 4 идет значительно ниже кривой 3, что говорит о том, что мешающее действие оказывает не только хлорид-ион, но и медь.

Изучено влияние хлорид-иона на реакции цветных металлов с ХОА (табл. 2).

Таблица 2

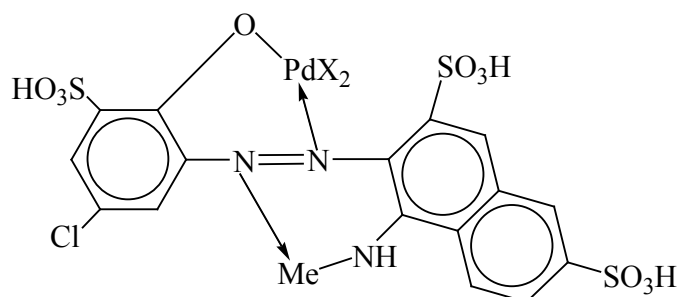
Влияние хлорид-иона на цветные реакции хлороксаминазо Ф с цветными металлами (300 кратные количества хлорид-иона)

Соединение	Сульфатная среда		Хлоридная среда	
	λ_{\max}	A_{\max}	λ_{\max}	A_{\max}
Реагент	487	0,990	487	0,990
CuR	520	0,219	520	0,108
PdR	556	1,145	557	1,121
NiR	483	0,877	482	0,978
CoR	486	0,994	482	1,097
CrR	486	0,990	480	1,026
FeR	510	0,119	510	0,116
ZnR	503	0,981	483	1,010
CdR	504	0,940	482	0,944

Из представленных данных видно, что наиболее значительное изменение оптической плотности при переходе из сульфатных в хлоридные среды наблюдается при комплексообразовании Cu (II).

Таким образом, можно считать, что снижение выхода комплексного соединения ХОА с Pd (II) при переходе в хлоридные среды связано не только с его конкурентным комплексообразованием с хлорид-ионом, но и с процессами комплексообразования меди с реагентом, что подтверждается спектрофотометрическими данными.

Установлено, что в условиях недостатка реагента оптическая плотность комплексного соединения Pd (II) снижается в присутствии цветных металлов, что может быть следствием конкурентного комплексообразования последних с реагентом или образованием разнометалльных комплексов типа



Однако этот вопрос требует более детального изучения физико-химическими методами.

Поскольку при определении палладия большинством спектрофотометрических методов в мешающее действие оказывает платина, ее реакции с ХОА были изучены подробно. Известно, что химическая активность соединений платины в реакциях замещения лигандов существенно зависит от ее степени окисления и среды. Pt(IV) присутствует в исходных растворах в форме прочных и кинетически инертных комплексов. Для перевода Pt (IV) в более лабильную Pt (II) была использована аскорбиновая кислота [3].

Установлено, что при нагревании на водяной бане при 60 °С в течение 10 мин. в присутствии хлорида олова (II) комплексное соединение палладия не разрушается, в отличие от реагента, разрушающегося с образованием неокрашенных продуктов. Обнаруженный эффект представляется перспективным для разработки фотометрических методов определения палладия, поскольку позволяет повысить контрастность аналитической реакции и, следовательно, чувствительность методики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Ширяева О. А., Колонина Л. Н., Малофеева Г. И., Марчева Е. В. Методы выделения и определения благородных элементов. — М.: ГЕОХИ, 1981. — С. 82.
2. Аналитическая химия металлов платиновой группы: сборник обзорных статей / Сост. и ред. Ю.А. Золотов, Г.М. Варшал, В.М. Иванов. Изд. 2-е, стереотипное. — М.: Комкнига, 2005. — 592 с.
3. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И. В., Федоренко Н. В., Шленская В. И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платиновых металлов. — М.: Наука, 1972. — 616 с.

Y. Dedkov, N. Korsakova, D. Petrenko, E. Toropchenova
REACTION CHLOROXAMINEAZO F WITH IONS OF HEAVY NONFERROUS
AND THE PRECIOUS METALS

Abstract. It has studied complexation chloroxamineazo F with heavy nonferrous and the precious metals in sulfuric and chloride solutions. Photometric characteristics of reactions are determinated. It has found that when heated with Sn(II) chloride complex of palladium is not dissolve, in contrast to a reagent that dissolves with formation unpainted products. This effect is a promising for the development of sensitive photometric methods for determination of palladium.

Key words: complexation, azocompounds, platinum group metals, spectrophotometry.