

УДК 543.4:54.412.2

## ОПТИЧЕСКИЕ И ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСА ПАЛЛАДИЯ(II) С 1-НИТРОЗО-2-НАФТОЛ-3,6-ДИСУЛЬФОКИСЛОТОЙ

В.М. Иванов, Т.О. Самарина, В.Н. Фигуровская

(кафедра аналитической химии; e-mail: mvonavi@mail.ru)

Спектрофотометрическим методом найдены оптимальные условия комплексообразования палладия(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой (рН 1,2–3,8; 5-кратный избыток реагента). Определены аналитические и цветометрические характеристики комплекса в интервале концентраций палладия  $(0,94\text{--}8,59)\times 10^{-5}$  М,  $\varepsilon = (9,80\pm 0,02)\times 10^3$  ( $n = 9$ ,  $P = 0,95$ ). Из цветометрических функций наиболее чувствительны  $G$  и  $Z$ , их молярные коэффициенты равны соответственно  $(7,6\pm 0,1)\times 10^5$  и  $(5,6\pm 0,2)\times 10^5$  ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ).

**Ключевые слова:** *цветометрия, комплексообразование, палладий(II), 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота.*

Нитрознафтолы образуют комплексы со многими переходными металлами. В водных растворах эти соединения находятся в оксимной форме. Ионизованная оксимная группа может координировать ион металла либо по атому азота, либо по атому кислорода, вследствие этого с карбонилосимидами реагируют также элементы, способные взаимодействовать с кислородсодержащими лигандами [1].

Электронная структура карбонильных групп нитрознафтолов существенно влияет на их реакционную способность. Так, заряд на атоме кислорода у 1-нитрозо-2-нафтола выше, чем у 2-нитрозо-1-нафтола, что определяет большую реакционную способность первого. Введение электроотрицательных заместителей (сульфогрупп) способствует снижению электронной плотности на атомах кислорода и азота оксимной группы, что проявляется в меньшей реакционной способности и устойчивости комплексных соединений сульфопроизводных нитрознафтолов [1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-Р-соль, НРС), 1-нитрозо-2-нафтол-4-сульфокислоты (нитрозо-Н-соль)] с ионами металлов. В то же время введение сульфогрупп в молекулы нитрознафтолов дает ряд преимуществ: хорошую растворимость в воде, устойчивость водных растворов реагента во времени [1–4].

Изучены комплексы НРС с некоторыми из благородных металлов VIII группы: Ru(III, IV) [5–9], Rh(III) [1, 8–12], Pt(II) [1], Pd(II) [1, 8–10, 13–16], Os(II) [1, 5, 8–10], Ir(IV) [1]. Соотношение Me:R не

превышает 1:3\*. Литературные данные по комплексообразованию палладия(II) с НРС противоречивы. Оптимальная кислотность комплексообразования определена в интервале значений рН: 3,0–6,5 [8]; 2,0–2,6 [12]; 1,0–5,6 [15]; 2,0–11,0 [14]. В проведенных работах не учтено влияние ионной силы растворов, зависимость оптической плотности от времени нагревания растворов, отмечено образование комплексов разной стехиометрии и влияние состава буферных растворов на скорость протекания реакции.

Для спектрофотометрического обнаружения и определения палладия(II) более широкое применение нашли  $\alpha$ -диоксими из-за более высокой чувствительности и селективности по сравнению с монооксимами. Цветометрические характеристики комплекса палладия(II) с НРС в литературе отсутствуют, но по аналогии с цветными комплексами других металлов [17, 18] можно предположить, что они лучше фотометрических характеристик.

Цель данной работы – выбор оптимальных условий комплексообразования палладия(II) в присутствии хлорид-ионов с НРС, определение цветометрических характеристик и оценка перспектив использования их в аналитической химии.

### Экспериментальная часть

**Аппаратура.** Оптическую плотность измеряли на фотоколориметре КФК-3-01 ( $l = 1,0$  см); спектры диффузного отражения и цветометрические характеристики – на фотоколориметре «Спектрон» (ОКБА

\* Приводится не во всех работах.

«Химавтоматика», Чирчик) ( $l = 0,5$  см). Измеряли следующие цветометрические функции:  $X, Y, Z$  – координаты цвета в системе XYZ;  $L, A, B$  – координаты цвета в системе CIELAB;  $L, S, T$  – светлота, насыщенность и цветовой тон соответственно;  $W$  – показатель белизны;  $G$  – показатель желтизны. pH контролировали на универсальном иономере ЭВ-74 (стеклянный электрод ЭСЛ-43-07).

**Растворы.** Исходный раствор хлорида палладия(II) (2 мг/мл) приготовлен растворением точной навески  $PdCl_2$  «ч.д.а.» в 0,1 М HCl. Рабочий раствор палладия(II) (20 мкг/мл) готовили разбавлением исходного в 0,1 М HCl. Нитрозо-Р-соль ( $1,00 \times 10^{-3}$  М раствор) приготовлен растворением 189 мг препарата «ч.д.а.» в воде и разбавлением водой до 500 мл в мерной колбе. Кислотность создавали 0,5 М раствором  $CH_3COONa$  и 0,1 М HCl квалификации чистоты «ос.ч.».

**Методика.** В градуированные пробирки емкостью 20 мл вводили 1–9 мл (с интервалом 1 мл) раствора палладия(II) (20 мкг/мл) на 0,1 М HCl, 8,5 мл  $1,00 \times 10^{-3}$  М раствора НРС, 9–1 мл 0,1 М HCl (общее содержание хлорид-ионов 0,05 М) и необходимое количество 0,5 М раствора  $CH_3COONa$ . После разбавления водой до метки и перемешивания контролировали pH, измеряли оптическую плотность и цветометрические характеристики.

**Расчеты.** Молярные коэффициенты поглощения и молярные коэффициенты цветометрических функций (МКЦФ) рассчитаны стандартными методами, уравнения градуировочных графиков фотометрического и цветометрического вариантов обработаны методом наименьших квадратов с помощью программы *Microsoft Excel 2003*.

### Результаты и их обсуждение

**Спектры поглощения** растворов комплекса палладия(II) и реагента, полученные в оптимальных для комплексообразования условиях (рис. 1), имеют два максимума поглощения при 370 и 510 нм. В ли-

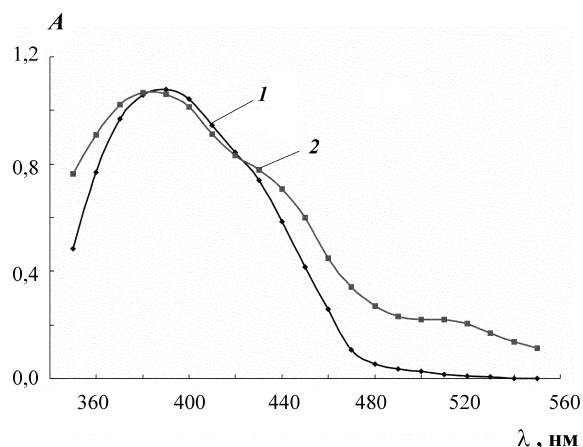


Рис. 1. Спектры поглощения растворов НРС (1) и комплекса Pd(II) с НРС (2) при pH 2,0 [ $1,50 \times 10^{-4}$  М НРС;  $2,34 \times 10^{-5}$  М Pd(II)]

тературе спектры поглощения таких комплексов детально не описаны. В видимой области реагент имеет максимумы поглощения при 370 и 430 нм [4], из-за сильного наложения спектров поглощения оптимальные условия комплексообразования изучали при 510 нм по отношению к воде, где светопоглощение реагента практически равно нулю.

**Влияние кислотности среды** изучали на фоне ацетатного буферного раствора. Содержание палладия было постоянным (2,5 мл 20 мкг/мл Pd(II) в 0,1 М HCl); 7,5 мл 0,1 М HCl ( $I = 0,05$ ), 3 мл  $1 \times 10^{-3}$  М НРС (7-кратный избыток реагента), вводили от 0,5 до 2,5 мл 0,5 М раствора  $CH_3COONa$ , конечный объем 20 мл. Растворы выдерживали 60 мин и фотометрировали при 510 нм. Оптическая плотность ( $A$ ) максимальна и постоянна в интервале pH 1,2–3,8. При значениях pH > 3,8 образуется аморфный осадок (табл. 1).

**Оптимальную концентрацию НРС** выбирали при pH 2,0. Содержание палладия было постоянным (2,5 мл 20 мкг/мл Pd(II) в 0,1 М HCl), 7,5 мл 0,1 М HCl и необходимое количество 0,5 М раствора  $CH_3COONa$ , объем  $1 \times 10^{-3}$  М раствора НРС варьи-

Таблица 1

Зависимость оптической плотности  $A$  от значения pH

$A$	0,215	0,319	0,318	0,315	0,317	0,316	0,315	0,318	0,316	0,317	0,315	0,314
pH	0,90	1,20	1,37	1,62	1,81	2,05	2,16	2,24	2,61	2,97	3,31	3,80

ровали от 0,1 мл до 5,0 мл, конечный объем 20 мл. Растворы выдерживали 60 мин и фотометрировали при 510 нм. Для количественного образования комплекса достаточно 3 мл  $1 \times 10^{-3}$  раствора НРС. Стехиометрический состав образующегося комплекса установлен методом молярных отношений (метод «насыщения») [19]. Обработкой кривой насыщения по реагенту установлено образование комплекса стехиометрии  $Me:R = 1:2$  (рис. 2).

Зависимость оптической плотности растворов от нагревания изучали в оптимальных условиях комплексообразования (рН 2,0;  $2,34 \times 10^{-5}$  М Pd(II),  $1,5 \times 10^{-4}$  НРС,  $I = 0,05$ ) при характеристических длинах волн реагента (370 нм) и комплекса (510 нм), варьируя время нагревания растворов от 0,5 до 7,0 мин (рис. 3). Отмечено убывание оптической плотности при нагревании более 1,5 мин, что объясняется разрушением комплекса. В то же время оптическая плотность при 370 нм возрастает. Оптимальное время нагревания для количественного образования комплекса составило 1,5 мин.

**Подчинение закону Бера** наблюдается в диапазоне содержаний палладия  $(0,94-8,46) \times 10^{-5}$  М (20–180 мкг в 20 мл раствора) при 510 нм. Уравнение градуировочных графиков имеет вид:

$$A = 0,10 \times 10^5 C + 0,04, \quad (1)$$

$$A = 0,47 \times 10^4 C + 0,04. \quad (2)$$

Здесь  $C$  – концентрация Pd(II) в М (1) и мкг в 20 мл (2).

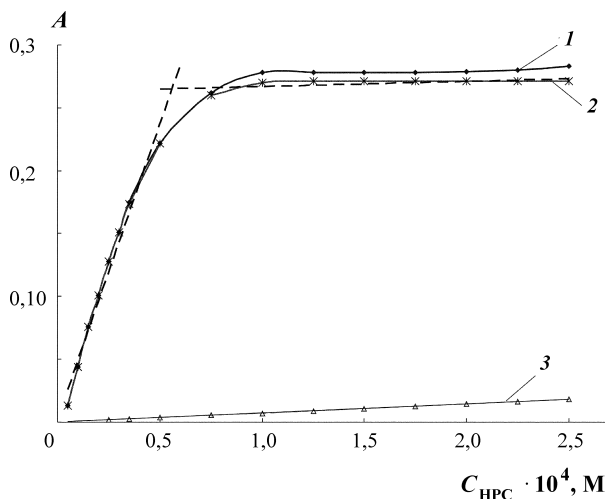


Рис. 2. Кривая насыщения комплекса Pd(II) с НРС по реагенту: 1 – без поправки на поглощение реагента, 2 – с учетом поправки на поглощение реагента, 3 – светопоглощение реагента ( $2,34 \times 10^{-5}$  М Pd(II), рН 2,0,  $\lambda = 510$  нм)

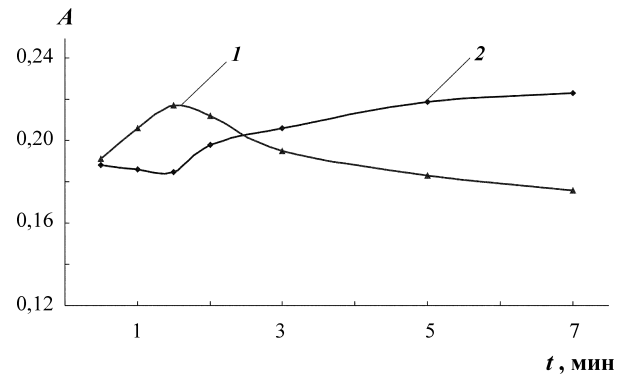


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплекса Pd(II) с НРС от времени нагревания ( $1,50 \times 10^{-4}$  М НРС;  $2,34 \times 10^{-5}$  М Pd(II); рН 2,0;  $\lambda$ , нм: 1 – 510; 2 – 370)

Молярный коэффициент поглощения равен  $(9,80 \pm 0,02) \times 10^3$  ( $n = 9$ ,  $P = 0,95$ ). Это свидетельствует о средней чувствительности, что также отмечено в литературе:  $\varepsilon = 1,1 \times 10^4$  [16] и  $\varepsilon = 2,0 \times 10^4$  [1]. Ранее [17, 18] были определены цветометрические характеристики  $3d$ -переходных металлов и показано их увеличение в 20–100 раз по сравнению с молярными коэффициентами поглощения. С целью повышения чувствительности определения палладия(II) мы использовали также цветометрию как альтернативный метод измерения аналитического сигнала [20].

**Цетометрические характеристики** для комплекса приведены в табл. 2. Цветометрические функции линейны в концентрационном интервале  $(2,82-6,56) \times 10^{-5}$  М (60–140 мкг в 20 мл раствора).

Молярные коэффициенты цветометрических функций рассчитывали аналогично молярным коэффициентам поглощения. Они увеличиваются в следующей последовательности:

$$G > Z > Y > W > T > B > S > X > A > L.$$

Уравнения градуировочных графиков и МКЦФ приведены в табл. 3. Наиболее чувствительны функции  $G$  [ $(7,6 \pm 0,1) \times 10^5$ ],  $Z$  [ $(5,6 \pm 0,2) \times 10^5$ ] ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ ).

При изучении комплекса цветометрическим методом установлено увеличение чувствительности аналитической реакции в 20–80 раз по сравнению с фотометрическим вариантом, но диапазон линейности составляет  $(2,82-6,56) \times 10^{-5}$  М (60–140 мкг в 20 мл раствора).

Однако цветометрический метод имеет ряд преимуществ перед спектрофотометрическим – не требует монохроматизации светового потока, прибор

Таблица 2

## Цветометрические функции для комплекса палладия(II) с НРС

Функция*	0	20	40	60	80	100	120	140	160	180
$R_{510}$	0,892	0,792	0,705	0,626	0,560	0,501	0,445	0,397	0,352	0,319
$X$	81,04	77,47	74,18	71,13	68,42	66,10	63,50	61,41	59,37	57,64
$Y$	89,55	84,24	79,34	74,83	70,78	67,3	63,67	60,37	57,32	54,82
$Z$	65,89	56,60	48,92	41,7	35,99	31,33	26,67	22,82	19,37	16,8
$L$	95,81	93,56	91,38	89,31	87,38	85,65	83,79	82,04	80,36	78,93
$A$	-12,60	-9,99	-7,26	-4,65	-2,10	0,28	2,80	5,20	7,68	9,66
$B$	28,13	32,37	36,06	40,20	43,66	46,77	50,26	53,42	56,67	59,25
$S$	30,85	33,88	36,79	40,47	43,71	46,77	50,34	53,67	57,19	60,04
$T$	114,20	107,10	101,40	96,64	92,79	89,61	86,75	84,38	82,24	80,68
$W$	68,85	65,51	62,21	58,14	54,50	51,08	47,11	43,40	39,53	36,37
$G$	37,84	46,48	54,32	62,60	69,82	76,36	83,55	90,13	96,74	102,00
$C_{Pd(II)}$ **	0	0,94	1,88	2,82	3,76	4,70	5,64	6,58	7,52	8,46

\* По горизонтали приведено содержание палладия, мкг в 20 мл раствора; \*\* по горизонтали приведена равновесная концентрация палладия,  $M \times 10^5$ .

Таблица 3

## Уравнения градуировочных графиков и МКЦФ для комплекса палладия(II) с НРС

$$(C_{Pd(II)} = (2,82-6,56) \times 10^{-5} M, n = 5, P = 0,95)$$

Функция	Уравнение градуировочного графика	МКЦФ $\times 10^{-5}$	$s_r$
$X$	$-2,59 \times 10^5 C + 78,29$	2,74	0,05
$Y$	$-3,83 \times 10^5 C + 85,41$	4,06	0,07
$Z$	$-5,01 \times 10^5 C + 55,24$	5,63	0,20
$L$	$-1,93 \times 10^5 C + 94,70$	1,99	0,02
$A$	$2,62 \times 10^5 C - 11,99$	2,65	0,01
$B$	$3,52 \times 10^5 C + 30,34$	3,67	0,06
$S$	$3,51 \times 10^5 C + 30,48$	3,53	0,03
$T$	$-3,25 \times 10^5 C + 105,31$	3,74	0,15
$W$	$-3,92 \times 10^5 C + 69,28$	3,93	0,03
$G$	$7,32 \times 10^5 C + 42,097$	7,59	0,09

выдает усредненное значение изучаемых цветовых характеристик, что обуславливает надежность результатов и возможности применения цветометрии в аналитической практике [20].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Пешкова В.М., Савостина В.М., Иванова Е.К.* Аналитические реагенты. Оксимы. М., 1977.
2. *Klooster Van H.S.* // J. Amer. Chem. Soc. 1921. **43**. P. 746.
3. *Барбалат Ю.А.* Дис. ... канд. хим. наук. М., 1975.
4. *Иванов В.М., Мамедова А.М., Фигуровская В.Н., Ершова Н.И., Барбалат Ю.А., Чинь Тху Тует Май* // ЖАХ. 2006. **61**. С. 620.
5. *Хольцбехер З., Дивиш Л., Крал М., Шуха Л., Влачил Ф.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1979.
6. *Ланская С.Ю., Башилов А.В., Золотов Ю.А.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 182.
7. *Ланская С.Ю., Башилов А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. **47**. С. 257.
8. *Nath S., Agarwal R.P.* // Chime analytique. 1965. **47**. P. 257.
9. *Nath S., Agarwal R.P.* // Chime analytique. 1966. **48**. P. 439.
10. *Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюни Г.* Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975.
11. *Марченко З.А., Бальцежак М.А.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М., 2007.
12. *Маркова Л.С., Савостина В.М., Пешкова В.М.* // ЖАХ. 1974. **29**. С. 1378.
13. *Бимшиш Ф.* Аналитическая химия благородных металлов. М., 1969.
14. *Sandal L., Dey A.K.* // Z. Anal. Chem. 1960. **202**. S. 348.
15. *Креймер С.Е., Бутылкин Л.П., Стогова А.В.* // ЖАХ. 1960. **15**. С. 467.
16. *Shamir J., Schwartz A.* // Talanta. 1961. **8**. P. 330.
17. *Иванов В.М., Чинь Тху Тует Май, Фигуровская В.Н., Мамедова А.М., Ершова Н.И.* // ЖАХ. 2006. **61**. С. 932.
18. *Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Ершова Н.И., Мамедова А.М., Чинь Тху Тует Май* // ЖАХ. 2007. **62**. С. 364.
19. *Булатов М.И., Калинин И.П.* Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л., 1972.
20. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* // Усп. хим. 2001. **70**. С. 411.

Поступила в редакцию 10.06.09

## OPTICAL AND CHROMATICITY CHARACTERISTICS OF PALLADIUM(II) COMPLEX WITH 1-NITROSO-2-NAPHTHOL-3,6-DISULFONIC ACID

V.M. Ivanov, T.O. Samarina, V.N. Figurovskaya

(Division of Analytical Chemistry)

**Optimal conditions of complexation palladium(II) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid were found by spectrophotometric method (an optimum interval pH 1,2–3,8, the five-multiple surplus reagent). Analytical characteristic of a complex in an interval concentration of palladium(II)  $(0,94 - 8,46) \times 10^{-5}$  M are determined,  $\epsilon = (9,80 \pm 0,02) \times 10^3$  ( $n = 9, P = 0,95$ ). The function and molar coefficient of chromaticity are determined. The most sensitive functions are  $G [(7,6 \pm 0,1) \times 10^5]$  и  $Z [(5,6 \pm 0,2) \times 10^5]$  ( $n = 5, P = 0,95$ ).**

**Key words:** *chromaticity, complexformation, palladium(II), 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid.*

**Сведения об авторах:** *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (mvonavi@mail.ru; (495) 939-22-77); *Самарина Татьяна Олеговна* – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ ((495) 939-22-77); *Фигуровская Валентина Николаевна* – науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук ((495) 939-22-77).