

В. М. ПЕШКОВА, В. И. ШЛЕНСКАЯ и А. И. РАШЕВСКАЯ

## КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ОКСИМАМИ

Колориметрические методы определения палладия в настоящее время разработаны сравнительно слабо и число их невелико.

Для этой цели используется склонность палладия к комплексообразованию и его способность сравнительно легко восстанавливаться до металла; в качестве восстановителей применяют  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [1—3]. Возможность практического использования этих методов ограничена, так как в большинстве своем они применимы в отсутствии платины и других металлов, являющихся обычными спутниками палладия.

Другие методы определения палладия основаны на склонности палладия давать комплексные соединения. Известна группа методов, в которых используется образование окрашенных галоидных солей палладия [4—6]. До настоящего времени не потерял практического значения метод определения палладия, основанный на образовании окрашенного роданидного комплекса [7].

За последние 25—30 лет в практике аналитической химии широкое распространение получили органические реактивы. Это направление отразилось и на разработке колориметрических методов определения палладия. В настоящее время для открытия палладия предложено много цветных реакций с органическими реактивами, однако лишь немногие из них употребляются для колориметрического определения этого элемента.

Изучение большого числа ароматических аминов показало, что соединения, содержащие *п*-нитрозоамино-группу, а именно *п*-нитрозоанилин, *п*-нитрозодиметил- и диэтиланилин, *п*-нитрозодифениламин могут употребляться для определения палладия. Высокая чувствительность реакции палладия с этими реактивами, избирательность их действия и способность образующихся соединений растворяться в неводных растворителях делают этот класс соединений чрезвычайно важным для разработки колориметрических методов. Большой интерес в этом отношении представляют работы Йоу и Оверхольсера, Йоу и Кирклаща, Сендрэла и Райана [8—12]. Вест и Амис [13] предложили употреблять *п*-фуксин; метод основан на ослаблении окраски реактива в присутствии солей палладия. Реакция чувствительна, по утверждению авторов, достаточно специфична, однако, как нам кажется, мало практически разработана.

Определение палладия с 2-меркапто-4,5-диметилтиазолом [14] удобно, так как окраска растворов устойчива и не чувствительна к изменению кислотности; реакция протекает мгновенно. Однако серьезный недостаток метода — невозможность непосредственного определения палладия в присутствии других платиновых металлов.

ладия и никеля, что этот реагент с правом может называться характерным как на никель, так и на палладий.

Обследование метилглиоксимиа показало, что большая растворимость метилглиоксимиа палладия не позволяет применить этот реагент для весового определения палладия.

Применение  $\beta$ -оксиафтальдоксимиа не дает никаких практических преимуществ по сравнению с салицилальдоксимиом. Этот оксим обладает меньшей избирательностью действия, что, по всей вероятности, связано с большей подвижностью водородного атома фенольной группы нафтола (табл. 1).

Таблица 1

Сравнение реакционной способности салицилальдоксимиа и  $\beta$ -оксиафтальдоксимиа

Реактив	Нейтральный раствор	Уксусноисый раствор	Соляноисый раствор
Салицилальдоксими . . . .	Zn, Mn, Al, Cu, Ni, Co, Fe, Pd	Cu, Pd	Pd
$\beta$ -Оксиафтальдоксими . . .	Zn, Mn, Al, Cu, Co, Ni, Fe, Pd	Cu, Co, Ni, Pd	Cu, Pd

Файгль [20, 21] показал, что при растворении диметилглиоксимина и салицилальдоксимина палладия в щелочах образуются растворы желтого цвета, обусловленные наличием щелочных солей палладия с оксимовыми кислотами. Эти соли выделены в твердом состоянии.

Свойство оксиминов палладия растворяться в щелочах с образованием окрашенных растворов было использовано нами для разработки простого метода колориметрического определения палладия. Из обследованных оксиминов наиболее интересные практические результаты показал несимметричный метилглиоксим. Растворы метилглиоксимина палладия в щелочах обладают наибольшей величиной молярного коэффициента светопоглощения и подчиняются закону Бера. Использование метилглиоксимиа позволило разработать метод колориметрического определения палладия в растворе его чистой соли, а также в присутствии небольших количеств Pt (IV) и Ir (IV). Этот метод не может иметь большого практического значения, так как присутствие ряда ионов мешает непосредственному определению палладия.

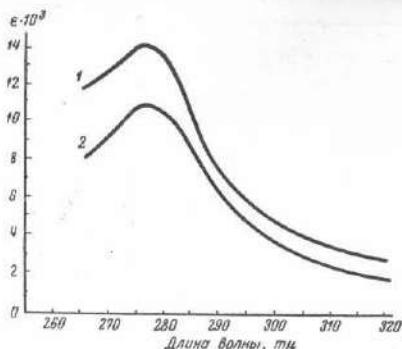
Более интересные в практическом отношении результаты получены при растворении оксиминов палладия в неводных растворителях с образованием окрашенных в желтый цвет растворов. Необходимо отметить, что это свойство оксиминов палладия ранее не использовалось для колориметрических целей. Интенсивность окраски слоя неводного растворителя зависит от кислотности раствора, из которого производится экстрагирование, а также и от природы неводного растворителя.

Наибольшей величиной молярного коэффициента светопоглощения обладают растворы оксиминов палладия в бензole и хлороформе. Изучение спектров поглощения растворов в хлороформе указанных оксиминов палладия, приведенных на фиг. 1 и 2, позволило проследить влияние строения органической молекулы оксима на свойства оксиминов палладия.

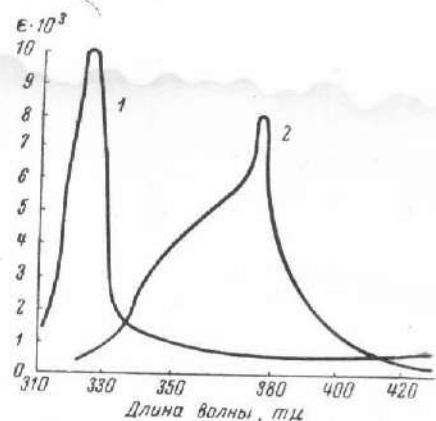
Для всех указанных оксиминов максимумы светопоглощения не совпадают, следовательно, строение молекулы оказывает влияние на положение максимума. Сравнение спектров поглощения палладия с симметричной

(диметилглиоксим) и несимметричной (метилглиоксим) молекулой диоксима показывает, что последнее соединение обладает большей величиной молярного коэффициента светопоглощения, а потому более пригодно для колориметрического определения палладия; кроме того, диметилглиоксим неудобен тем, что экстракция его соединения с палладием бензолом провождается явлением флотации.

$\beta$ -Оксинафтальдоксимин палладия обладает большей величиной молярного коэффициента светопоглощения, однако из-за малой селективности действия не может представлять практического интереса.



Фиг. 1. Спектры поглощения растворов метилглиоксимина (1) палладия и диметилглиоксимина (2) палладия в хлороформе.



Фиг. 2. Спектры поглощения растворов салицилальдоксимина (2) и  $\beta$ -оксидафтальдоксимина палладия (1) в хлороформе.

Большое значение величины молярного коэффициента светопоглощения растворов метилглиоксимина и салицилальдоксимина палладия в неводных растворителях и их устойчивость позволили разработать простые и удобные методы для колориметрического определения палладия как в растворах его чистых солей, так и в присутствии ряда сопутствующих ему элементов без предварительного их отделения. Методика определения сводится к следующему: к раствору соли палладия ( $pH = 1-4$ ) добавляют в избыток раствор метилглиоксимида или салицилальдоксимида. Образующееся соединение экстрагируют двумя порциями бензола или хлороформа по 4–5 мл каждая в течение 2–3 мин. Экстракти соединяют и измеряют оптическую плотность на фотометре или фотоэлектроколориметре.

Полученные результаты приведены в табл. 2.

## 2. Колориметрическое определение палладия при помощи оксимобразующих компонентов

В середине прошлого столетия Эттлинг [22] сделал наблюдение, что салициловый альдегид и аммиак дают нерастворимые соединения с солями меди, никеля и железа, которые, как было позднее показано Шиффом [23], являются по составу металлическими производными (типа фенолятов) имина салицилового альдегида; Шифф также заметил, что в этой реакции аммиак может быть заменен первичными жирными аминами.

Пфейфер и его сотрудники [24] установили, что эти соединения — типичные внутрикомплексные соли.

Таблица 2

Определение палладия в присутствии Pt (IV), Ir (IV), Co, Cu и Ni

Реактив										
Метилглиоксим					Салицилальдоксим					
Взято Pd, мг	Взято Me, мг	Отношение Pd : Me	Найдено Pd, мг	Относительная ошибка, %	Взято Pd, мг	Взято Me, мг	Отношение Pd : Me	Найдено Pd, мг	Относительная ошибка, %	
0,078	—	—	0,079	+1,3	0,100	—	—	0,102	+2,0	
0,105	—	—	0,104	-0,9	0,200	—	—	0,206	+3,0	
Pt (IV)					Pt (IV)					
0,060	1,73	1 : 30	0,059	-1,6	0,150	1,5	1 : 10	0,149	-0,7	
0,060	6,00	1 : 100	0,062	+3,3	0,200	2,00	1 : 10	0,197	-1,5	
Ir (IV)					Ir (IV)					
0,060	2,5	1 : 40	0,058	-3,3	0,125	1,25	1 : 10	0,122	-2,4	
0,060	5,00	1 : 80	0,060	±0,0	0,150	1,5	1 : 10	0,151	+0,7	
0,180	2,50	1 : 14	0,178	-1,0	0,200	2,0	1 : 10	0,197	-1,5	
Co					Co					
0,150	150,0	1 : 1000	0,147	-2,0	0,150	1,0	1 : 6	0,147	-2,0	
0,200	210,0	1 : 1000	0,192	-4,0	0,150	15,0	1 : 100	0,144	-4,0	
0,250	250,0	1 : 1000	0,245	-2,0	0,150	15,0	1 : 100	0,145	-3,3	
Cu					Cu					
0,150	150,0	1 : 1000	0,145	-3,3						
0,200	200,0	1 : 1000	0,204	+2,0						
0,250	250,0	1 : 1000	0,254	+1,6						
Ni					Определение невозможно					
0,150	150,0	1 : 1000	0,147	-2,0	0,150	1,0	1 : 6	0,145	-3,3	
0,200	210,0	1 : 1000	0,200	±0,0	0,150	15,0	1 : 100	0,144	-4,0	
0,250	250,0	1 : 1000	0,242	-3,3	0,150	15,0	1 : 100	0,144	-4,0	

А. П. Терентьев и Е. Г. Рухадзе [25], обследуя методику Дюке по осаждению меди и никеля при помощи салицилальдимина, показали, что подобное осаждение может быть произведено не готовым реактивом, а последовательным добавлением к раствору соли определяемого элемента (меди или никеля) 2%-ного спиртового раствора салицилового альдегида и 20%-ного водного аммиака. Аналогичный метод последовательного слияния реактивов использован И. П. Алимариным [26] при осаждении ниobia и тантала в присутствии оксикислот продуктами конденсации формальдегида с фенолами.

Известно, что обычно для аналитических целей применяют заранее приготовленные моноксимы и диоксимы. Как показали работы Астина и Рилея [27], выделение, например, салицилальдоксима в твердом состоянии не является обязательным. Эти авторы предложили применять салицилальдоксим, который получается предварительно в растворе путем смешения салицилового альдегида и солянокислого гидроксиламина в определенных отношениях и в определенных условиях.

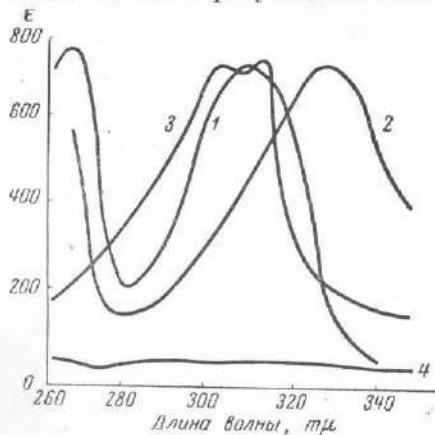
Нами установлено, что для реакции с палладием также достаточно прибавить к раствору соли палладия последовательно растворы гидроксиламина и салицилового альдегида. Реакция протекает с тем же эффектом, что и с раствором заранее приготовленного салицилальдоксима. Очевидно,

что в присутствии такого сильного комплексообразователя, как ион двухвалентного палладия, происходит образование внутрикомплексного соединения. Чтобы проверить это положение, мы исследовали возможность образования соединений палладия путем последовательного добавления к раствору его соли салицилового альдегида или кетонов и гидроксиламина.

### Реакция палладия со смесью салицилолового альдегида и гидроксиламина

Предварительно нами было установлено, что палладий не реагирует ни с салициловым альдегидом, ни с гидроксиламином.

При добавлении к раствору соли палладия последовательно салицилолового альдегида, а затем гидроксиламина\* медленно на холода и быстрее при нагревании образуется желтый кристаллический осадок. Необходимо заметить, что образующийся таким образом осадок имеет более интенсив-



Фиг. 3. Спектры поглощения салицилолового альдегида (1), гидроксиламина (4), смеси их (2) и салицилальдоксима (3) в отсутствии палладия.

также отдельно салицилолового альдегида и гидроксиламина без палладия.

Как видно, при простом смешении салицилолового альдегида и гидроксиламина без комплексообразователя салицилальдоксима не образуется.

Необходимо заметить, что при колориметрическом определении одного и того же количества палладия смесью салицилолового альдегида и гидроксиламина и готовым салицилальдоксимом в первом случае мы всегда получали более высокие значения оптической плотности растворов в неводном растворителе.

Состав образующегося в растворе в присутствии соли палладия реактива был обследован нами методом Остромысленского и Джоба. Для этого, оставляя строго постоянную концентрацию палладия, мы приготовили ряд растворов с различными молярными соотношениями салицилолового альдегида и гидроксиламина. Суммарная их концентрация в растворах оставалась постоянной и составляла  $3,07 \cdot 10^{-6}$  М/л. Полученные результаты приведены в табл. 3 и на фиг. 4.

ный желтый цвет и явно выраженную кристаллическую структуру, неожели осадок, полученный непосредственным добавлением салицилальдоксима к раствору соли палладия. Выделенное соединение обладает всеми свойствами салицилальдоксимина палладия, т. е. оно растворяется в щелочах и неводных растворителях.

Чтобы выяснить вопрос о возможности образования салицилальдоксимина палладия при последовательном добавлении салицилолового альдегида и гидроксиламина к раствору комплексообразователя (соли двухвалентного палладия), мы изучили при помощи спектрофотометра СФ-4 (фиг. 3) спектры поглощения растворов салицилальдоксима, смеси салицилолового альдегида и гидроксиламина, а

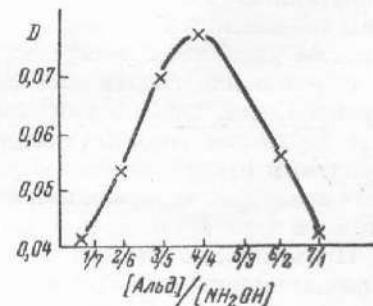
\* Для работы употреблялся 0,06 М спиртовой раствор салицилолового альдегида и 0,06 М водный раствор гидроксиламина.

Таблица 3  
Определение состава реактива

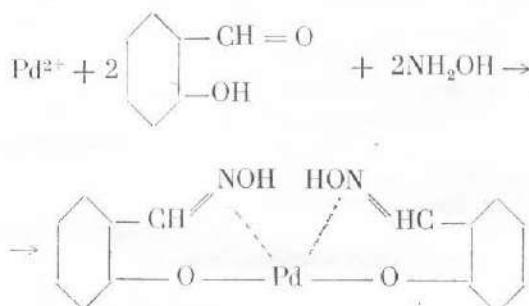
Концентрация альдегида, $10^{-4}$ М/л	Концентрация гидроксиламина, $10^{-7}$ М/л	Отношение [альд.] : [NH <sub>2</sub> OH]	Оптическая плотность
3,84	26,88	1 : 7	0,041
7,68	23,04	2 : 6	0,053
11,52	19,20	3 : 5	0,070
15,36	15,36	4 : 4	0,078
23,04	7,68	6 : 2	0,057
26,88	3,84	7 : 1	0,042

Максимальной оптической плотности растворов отвечает соотношение молярных концентраций салицилового альдегида и гидроксиламина, равное 1 : 1, а это указывает, что в присутствии комплексообразователя при последовательном добавлении к раствору салицилового альдегида и гидроксиламина образуется салицилальдоксим.

Таким образом, при последовательном добавлении к раствору соли палладия салицилового альдегида и гидроксиламина образуется внутренекомплексная соль палладия согласно следующему уравнению:



Фиг. 4. Диаграмма оптическая плотность — состав для соединения салицилового альдегида и гидроксиламина.



Для колориметрического определения палладия смесью салицилового альдегида и гидроксиламина был разработан следующий метод. К слабокислому раствору соли палладия добавляют салициловый альдегид в 5–6-кратном избытке и гидроксиламин в 10–15-кратном избытке по отношению к палладию. Смесь нагревают в течение двух минут при температуре 60–70°, и после охлаждения образовавшийся осадок салицилальдоксимиша палладия экстрагируют двумя порциями бензола, по 3–5 мл каждая, в течение двух минут. Определение палладия по такой методике дало вполне удовлетворительные результаты.

## Реакции палладия со смесью $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина

К соединениям, реагирующим по типу моноксимов, относятся нитрозо-соединения, представителями которых являются  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоль и  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтоль. В качестве аналитического реактива более широкое применение нашел  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоль.

В 1949 г. Альварес применила  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоль и  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтоль для колориметрического определения палладия [16].

Однако во всех работах оба реактива синтезируются, выделяются в свободном состоянии, а затем применяются для аналитических целей.

Нами было установлено, что при последовательном добавлении к раствору соли двухвалентного палладия  $\beta$ -нафтинона и большого избытка гидроксиламина образуется осадок темнофиолетового цвета, растворимый в неводных растворителях.

Можно предположить, что в растворе, вследствие взаимодействия  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина, в присутствии палладия могут быть получены соединения последнего с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоловом,  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтоловом, а также диоксимом  $\beta$ -нафтинона.

Образование соединения палладия с диоксигном  $\beta$ -нафтинона мало вероятно, так как, по указаниям Л. А. Чугаева, диоксигнафтинон не дает труднорастворимых соединений с солями тяжелых металлов. Более вероятным представляется образование соединения с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоловом и его изомером, которые, как известно, в зависимости от pH среды существуют в двух таутомерных формах.

Представляло интерес выяснить, какой продукт образуется при последовательном добавлении к раствору соли палладия  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина, обследовать состав образующегося соединения и разработать методику колориметрического определения палладия.

Нами было установлено, что растворы  $\beta$ -нафтинона неустойчивы и разлагаются при стоянии, причем степень разложения зависит от применяемого растворителя. По скорости разложения растворы можно расположить в ряд: водный > спиртовый > ацетоновый > диоксановый. Однако оказалось, что ацетоновый и диоксановый растворы  $\beta$ -нафтинона в присутствии гидроксиламина реагируют с палладием медленнее, чем спиртовый раствор. Поэтому один раз в 10—12 дней мы готовили раствор  $\beta$ -нафтинона в ацетоне и каждый день готовили спиртовый раствор разбавлением 1—2 мл ацетонового раствора спиртом в 10 раз. Концентрация рабочего раствора равнялась  $23,5 \cdot 10^{-4}$  М/л.

Как указывалось ранее, при добавлении к раствору соли палладия растворов  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина образуется темнофиолетовый осадок, хорошо растворимый в хлороформе, дихлорэтане, хуже в бензоле и спиртах с образованием растворов, окрашенных в фиолетовый цвет. Для практических целей мы употребляли хлороформ.

Опыты показали, что для получения максимальной оптической плотности слоя неводного растворителя необходим 2—3-кратный избыток  $\beta$ -нафтинона и 50-кратный избыток гидроксиламина по отношению к содержанию палладия в растворе. После добавления реактивов смесь следует перемешать и нагреть в течение 5—6 мин. при температуре 60—80° на водяной бане. В присутствии 30—50 γ Pd в объеме 6 мл выпадает осадок, а в присутствии 5—15 γ Pd появляется характерное фиолетовое окрашивание раствора. И в том и в другом случае при экстрагировании соединение полностью переходит в слой хлороформа.

Необходимо отметить, что раствор  $\beta$ -нафтинона окрашен в красновато-

желтый цвет и извлекается хлороформом. Однако избыток реагента может быть легко удален из слоя неводного растворителя промыванием последнего раствором щелочи по методу, предложенному Альварес [16]. Соединение палладия при этом остается без изменения.

Оптическая плотность образующихся при экстрагировании растворов зависит от pH среды (табл. 4), в которой образуется соединение.

Таблица 4

Зависимость оптической плотности раствора в хлороформе от pH

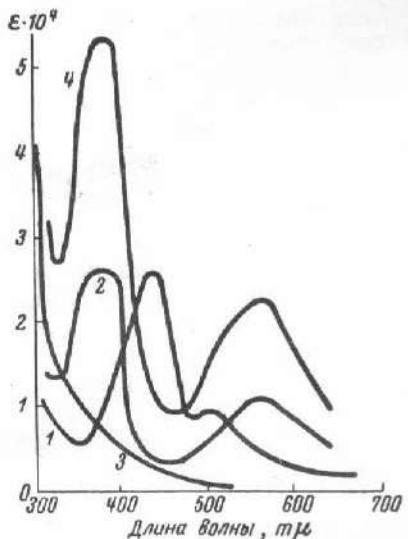
pH раствора	Оптическая плотность	pH раствора	Оптическая плотность
0,65	0,190	3,7	0,180
1,7	0,188	4,3	0,165
2,3	0,185	4,7	0,140
2 н. $\text{CH}_3\text{COOH}$	0,195	5,1	0,120

Из приведенных данных следует заключить, что для достижения максимальной оптической плотности необходимо проводить реакцию pH 0,65—3,7.

Нами были изучены спектры поглощения соединений палладия с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом (кривая 1),  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом (кривая 2) и смесью  $\beta$ -нафтихинона и гидроксиламина (кривая 4), а также самого  $\beta$ -нафтихинона в хлороформе (кривая 3), показанные на фиг. 5.

Из данных фиг. 5 видно, что по своему характеру соединение палладия со смесью  $\beta$ -нафтихинона и гидроксиламина совершенно аналогично соединению палладия с  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом и отличается от соединения палладия с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом. Весьма характерно, что растворы этого соединения в хлороформе обладают намного большей величиной молярного коэффициента светопоглощения ( $\varepsilon_{\text{макс}} = 55\,000$ ).

Чувствительность реакции палладия со смесью  $\beta$ -нафтихинона и гидроксиламина с применением неводных растворителей составляет 0,038  $\gamma/\text{мл}$ , если  $\varepsilon_{\text{макс}}$  принимать равным 55 000, как это следует из фиг. 5. Интересно отметить для сравнения, что чувствительность реакции палладия с  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом в тех же условиях составляет 0,085  $\gamma/\text{мл}$ ;  $\lambda = 380 \text{ м}\mu$ ;  $\varepsilon_{\text{макс}} = 26\,000$ .



Фиг. 5. Спектры поглощения соединений палладия с  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафталом (1),  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом (2), смесью  $\beta$ -нафтихинона и гидроксиламина (4) и  $\beta$ -нафтихинона (3) в хлороформе.

**Определение состава соединения палладия со смесью  
 $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина**

Состав соединения, образованного палладием со смесью  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина, мы установили, пользуясь методом Остромысленского и Джоба. Переменными величинами в данном случае были концентрации палладия и  $\beta$ -нафтинона. Суммарная молярная концентрация этих реагентов в растворе была постоянной и составляла  $5,4 \cdot 10^{-7}$  М/л. Гидроксиламин был взят в небольшом избытке, его концентрация оставалась практически постоянной для всех растворов приготовленного ряда и равной  $2,25 \cdot 10^{-6}$  М/л. Ниже мы приводим таблицу и диаграмму состав — свойство (фиг. 6), из которых следует, что максимуму оптической плотности соответствует раствор с молярным соотношением компонентов, равным 1 : 2.

Таблица 5  
 Определение состава соединения

Концентрация Pd, $10^{-8}$ М/л	Концентрация $\beta$ -нафтинона, $10^{-8}$ М/л	Отношение $[Pd] : [R]$	Оптическая плотность
4,5	49,5	1 : 11	0,30
9,0	45,0	2 : 10	0,50
13,5	40,5	3 : 9	0,60
18,0	36,0	4 : 8	0,78
22,5	31,5	5 : 7	0,72
27,0	27,0	6 : 6	0,62
31,5	22,5	7 : 5	0,50
36,0	18,0	8 : 4	0,42
40,5	13,5	9 : 3	0,35
45,0	9,0	10 : 2	0,30
49,5	4,5	11 : 1	0,22

Из табл. 5 и фиг. 6 видно, что состав изучаемого соединения отвечает соотношению молярных концентраций компонентов, равному 1 : 2, что соответствует формуле  $Pd(C_{10}H_6NO_2)_2$ .

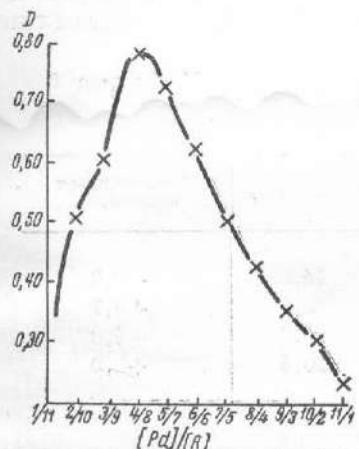
Итак, спектрофотометрическое обследование соединения, образующегося при последовательном добавлении  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина к раствору соли двухвалентного палладия, а также определение его состава методом Джоба и Остромысленского достаточно убедительно показывает, что в этих условиях образуется внутрикомплексная соль  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтола.

Таблица 6  
 Зависимость оптической плотности раствора от содержания палладия

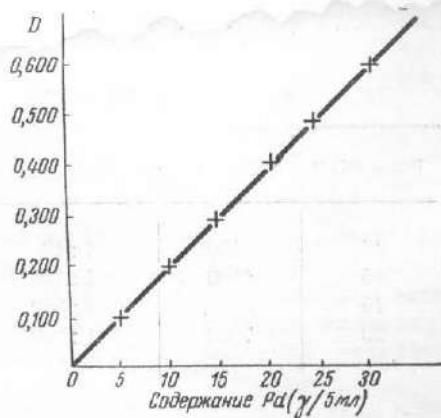
Содержание Pd, $10^{-8}$ М/л	Оптическая плотность	Содержание Pd, $10^{-8}$ М/л	Оптическая плотность
4,7	0,05	28,2	0,302
9,4	0,105	37,6	0,408
4,1	0,150	47,0	0,496
18,8	0,202	56,4	0,588

Установлено, что изучаемая реакция в пределах концентраций от 5 до 30 γ Pd при 5 мл общего объема слоя неводного растворителя подчиняется закону Бера. Интервал градации цветности составляет 5 γ (табл. 6 и фиг. 7).

Полученные данные позволяют предложить следующий метод колориметрического определения палладия: к кислому ( $\text{pH} = 0,6\text{--}4,0$ ) раствору палладия, содержащему от 5 до 30 γ Pd, приливают раствор  $\beta$ -нафтинона в 2–3-кратном избытке и гидроксиламина в 50-кратном избытке по отношению к палладию; смесь тщательно перемешивают и нагревают в течение



Фиг. 6. Диаграмма оптическая плотность — состав для соединения палладия со смесью  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина.



Фиг. 7. Зависимость оптической плотности раствора от содержания палладия.

5–6 мин. при температуре 60–80° на водяной бане. После охлаждения образовавшееся соединение экстрагируют двумя порциями хлороформа (3 и 2 мл). Слой хлороформа промывают 0,5 н. раствором щелочи для удаления избытка реактива. Оптическую плотность растворов измеряют на фотометре ФМ-1 при  $\lambda = 560 \text{ мкм}$ .

Предлагаемая методика позволила определить палладий с достаточной точностью как в растворах его чистой соли (табл. 7), так и в присутствии Co, Cu, Ni, Fe, Pt (IV) и Ir (IV).

Таблица 7

Определение палладия в растворе его чистой соли

Взято Pd, γ	Найдено Pd, γ	Относительная ошибка, %
7,5	7,25	-3,3
13,2	13,0	-1,5
15,0	14,5	-3,3
20,0	19,8	-1,0
22,5	22,0	-2,3

**Определение палладия смесью  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина в присутствии других элементов**

Определение в присутствии кобальта. В условиях, предлагаемых согласно приведенной выше методике, кобальт со смесью  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина не реагирует. Реакция с кобальтом проходит в незначительной степени лишь в присутствии больших количеств кобальта (0,5 мг в 1 мл) или в присутствии очень большого избытка  $\beta$ -нафтинона (10-кратное количество по отношению к палладию).

Нам удалось получить вполне удовлетворительные результаты колориметрического определения палладия в присутствии 350-кратных количеств кобальта (табл. 8).

Таблица 8

**Определение палладия в присутствии кобальта**

Взято Pd, $\gamma$	Взято Co, $\gamma$	Отношение Pd : Co	Найдено Pd, $\gamma$	Относительная ошибка, %
15	150	1 : 10	14,5	-3,3
15	1500	1 : 100	15,1	+0,7
15	5250	1 : 350	15,6	+4,0
20	7000	1 : 350	20,4	+2,0

Необходимо заметить, что одновременно с экстракцией соединения палладия в слой хлороформа увлекается небольшое количество кобальта. При промывании хлороформенного раствора щелочью, как это требуется согласно методике, создаются благоприятные условия для образования аналогичного соединения кобальта, результатом чего являются завышенные результаты при определении палладия. Во избежание этого мы рекомендуем перед промыванием щелочью слой нейтрального растворителя промыть разбавленным раствором уксусной кислоты.

Определение палладия в присутствии меди. Cu (II) в тех же условиях, что и палладий реагирует со смесью  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина с образованием труднорастворимой внутрикомплексной соли, экстрагирующейся хлороформом. Цвет растворов соединений палладия и меди в хлороформе очень близки. Но внутрикомплексное соединение меди нестабильно по отношению к щелочам, а потому вместе с избытком реактива легко вымывается раствором щелочи. Такое явление позволило нам определить палладий в присутствии 1000-кратных количеств меди с относительной ошибкой, не превышающей 2—3% (табл. 9).

Таблица 9

**Определение палладия в присутствии меди**

Взято Pd, $\gamma$	Взято Cu, мг	Отношение Pd : Cu	Найдено Pd, $\gamma$	Относительная ошибка, %
30	1,8	1 : 600	29,0	-3,3
15	9,0	1 : 600	14,5	-3,3
20	10,0	1 : 500	19,5	-2,5
20	20,0	1 : 1000	19,6	-2,0

Определение палладия в присутствии никеля и железа не вызывает никаких затруднений. Соответствующие результаты приведены в табл. 10.

Таблица 10

## Определение палладия в присутствии никеля и железа

Взято Pd, γ	Взято Fe, мг	Взято Ni, мг	Отношение Pd : Me	Найдено Pd, γ	Относительная ошибка, %
15	1,0	—	1 : 60	15,1	+0,6
20	6,0	—	1 : 300	20,5	+2,5
20	20,0	—	1 : 1000	20,3	+1,5
5	—	0,5	1 : 100	4,8	-4,0
5	—	5,0	1 : 1000	5,0	±0,0
20	—	10,0	1 : 500	20,2	-1,0

Ir(IV) со смесью  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина не реагирует, но ион  $[Ir Cl_6]^{2-}$  может экстрагироваться в слой хлороформа. Однако большой избыток введенного в реакционную смесь гидроксиламина восстанавливает Ir(IV) до Ir(III), который уже не мешает определению палладия.

Предлагаемый метод позволяет определять палладий, содержащийся в виде следов в платине.

Для определения палладия при одновременном присутствии в растворе никеля, кобальта, железа, меди, платины и иридия нами была приготовлена искусственная смесь, содержащая соли этих элементов. Опыты показали, что в такой смеси палладий может быть определен с относительной ошибкой, не превышающей 5% (табл. 11).

Таблица 11

## Определение палладия в присутствии никеля, кобальта, железа, меди, платины и иридия

Взято Pd	Взято Ir	Взято Pt	Взято Cu	Взято Co	Взято Ni	Взято Fe	Найдено Pd	Относительная ошибка, %
			γ					
20	800	500	1800	900	1600	240	21,0	+5,0
20	1600	1000	3600	1800	3200	480	21,0	+5,0
20	2400	1500	5400	2700	4800	720	20,5	+2,5
5	800	500	1800	900	1600	240	5,25	+5,0
2,5	1600	1000	3600	1800	3200	480	2,57	+2,8

Таким образом, предлагаемый метод очень чувствительный. Он может служить для определения малых количеств палладия в присутствии обычно сопутствующих ему элементов.

## ВЫВОДЫ

1. Избирательность действия оксимиев по отношению к палладию в кислой среде, а также способность образующихся соединений растворяться в неводных растворителях могут быть положены в основу разработки

колориметрических методов определения палладия без предварительного отделения его от ряда элементов.

2. Исследованы диметилглиоксим, метилглиоксим, салицилальдоксим и  $\beta$ -оксинафтальдоксим. Найдено, что практически более удобные для колориметрического определения палладия — метилглиоксим и салицилальдоксим.

3. Изучение спектров поглощения растворов указанных оксиминых палладия в хлороформе позволили проследить влияние строения органической молекулы оксимида на свойства оксиминых палладия.

4. Установлено, что для проведения реакции с палладием можно пользоваться не готовыми оксимиами, а оксимобразующими компонентами. В этом направлении изучены смеси салицилового альдегида и гидроксиламина, а также  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина.

5. Разработан удобный и чувствительный метод колориметрического определения палладия со смесью  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина в присутствии Co, Ni, Cu, Fe, Pt (IV) и Ir (IV).

6. Изучение спектров поглощения показало, что при последовательном добавлении  $\beta$ -нафтинона и гидроксиламина к раствору соли палладия образуется внутрикомплексное соединение последнего с  $\beta$ -нитрозо- $\alpha$ -нафтолом.

Поступило в редакцию  
17 мая 1955 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Княжева. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 129.
2. R. A. Mc Allister. Analyst, 1953, 78, 65.
3. G. G. Pierson. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1934, 6, 437.
4. О. Е. Звягинцев. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1926, 4, 365.
5. И. В. Танаев. Журн. анал. химии, 1949, 4, вып. 2, 67.
6. G. H. Ayres, B. L. Tuffly. Anal. Chem., 1952, 24, 949.
7. K. Hradecky. Oesterr. Chem. Z., 1920, 22, 151.
8. J. H. Yoe, L. C. Overholser. J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 2058.
9. L. G. Overholser, J. H. Yoe. J. Am. Soc., 1941, 63, 3224.
10. D. E. Ryan. Analyst, 1951, 76, 167.
11. J. H. Yoe, J. J. Kirkland. Anal. Chem., 1954, 26, 1335.
12. Е. Б. Сендел. Колориметрическое определение следов металлов. М.—Л., Госхимиздат, 1949.
13. P. W. West, E. S. Amis. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1946, 18, 400.
14. D. E. Ryan. Analyst, 1951, 76, 310.
15. E. W. Rice. Anal. Chem., 1952, 24, 1995.
16. E. R. Alvarez. C. A., 1951, 69.
17. W. Niclsch. Mikrochim. Acta, 1954, 5, 532.
18. W. W. Mc Nevin, O. H. Krieg. Anal. Chem., 1954, 26, 1769.
19. Л. А. Чугаев. Исследования в области комплексных соединений, М., 1906.
20. F. Feigl, H. Suter. J. Chem. Soc., 1948, 378.
21. F. Feigl, H. Feigl. Anal. Chem. Acta, 1949, 3, 300.
22. D. Ettling. Ann. Chem., 1840, 35, 265.
23. G. Schiff. Ann. Chem., 1869, 150, 193.
24. P. Pfeiffer, E. Buchholz, O. Baueg. J. prakt. Chem., 1931, 129, 163.
25. А. Б. Терентьев и Е. Г. Рухадзе. Журн. анал. химии, 1951, 6, вып. 3, 186.
26. И. П. Алимарин. Заводская лаборатория, 1947, 5, 547.
27. S. Astin, H. Riley. J. Chem. Soc., 1933, 314.