

АКАДЕМИЯ НАУК СОЮЗА ССР  
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ  
имени Н. С. КУРНАКОВА

---

На правах рукописи

О. М. ИВОНИНА

ПРИМЕНЕНИЕ ДИОКСИМОВ К АНАЛИЗУ  
ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Автореферат диссертации, представленной на соискание  
ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель член-корреспондент  
Академии наук Союза ССР Н. К. ПШЕНИЦЫН

Москва — 1958 г.

---

Органические реагенты с успехом применяются в современных методах химического анализа. Блестящие исследования Л. А. Чугаева, относящиеся к началу XX в., явились основой теории и практики применения органических реактивов.

Советские ученые А. К. Бабко, В. И. Кузнецов, Л. М. Кульберг, И. М. Коренман, В. М. Пешкова своими исследованиями внесли существенный вклад в создание теории органических реактивов. Однако, несмотря на имеющиеся крупные достижения, в аналитической литературе до сих пор отмечаются недостатки в изучении и освоении новых органических реагентов.

Реакционная способность органического соединения в отношении того или иного иона определяется наличием в молекуле определенной группы атомов.

В результате исследования ряда органических соединений Л. А. Чугаев установил способность 1,2-диоксимов реагировать с никелем (II), палладием (II) и некоторыми другими элементами VIII группы периодической системы с образованием внутрикомплексных соединений, обладающих высокой прочностью и характерной окраской. Наиболее широкое применение из диоксимов получил диметилглиоксим.

Несмотря на то, что за последние годы в литературе предложено большое количество органических реагентов для открытия и определения палладия, до настоящего времени для весового определения палладия применяется почти исключительно один диметилглиоксим.

Однако диметилглиоксим имеет ряд недостатков. Одним из недостатков является его малая растворимость в воде, что создает осложнения в методике при применении этого реагента. Поэтому представляют интерес диоксимы, растворимые в воде. Из растворимых в воде диоксимов по литературным данным большого внимания заслуживает 1,2-циклогександиондиоксим.

Целью настоящего исследования являлось изучение возможности применения 1,2-циклогександиондиоксима (ниоксима), а также  $\alpha$ -бензилдиоксима для весового и колориметрического определения палладия и отделения его от других обычно сопутствующих ему элементов.

Наряду с этим представляло интерес определение состава ниоксимата и  $\alpha$ -бензилдиоксимата палладия в твердом состоянии, в растворах щелочи и хлороформа, а также изучение некоторых физико-химических свойств соединений палладия с исследуемыми диоксимами.

Предполагалось также выяснение возможности применения ниоксима для амперометрического титрования палладия.

### **1. Применение 1,2-циклогександиондиоксима (ниоксима) и $\alpha$ -бензилдиоксима для весового определения палладия, а также отделения последнего от других металлов платиновой группы и некоторых неблагородных металлов**

Все исследования проводились на титрованных растворах Pd(II), Pt(IV), Ir(IV), Rh(III), Au(III), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Se(IV), Te(IV), содержащих  $\sim 1$  г. металла в литре раствора.

Для разработки методики весового определения палладия ниоксимом необходимо было установить оптимальные условия реакции.

Осаждение палладия из растворов его комплексных хлоридов при различных рН показало, что палладий количественно выделяется при изменении рН в пределах от 0,5 до 8,0. Низкие значения рН способствуют более полному отделению палладия от других металлов, присутствующих в растворе. Поэтому весовые определения палладия ниоксимом проводились из растворов со значением рН около 0,5. При дальнейшем повышении кислотности растворов наблюдается частичное растворение ниоксимата палладия, что особенно заметно при осаждении из горячих растворов.

Для количественных определений важное значение имеет чувствительность метода, которая в весовом анализе характеризуется растворимостью осадка.

Количественных данных о растворимости ниоксимата палладия в литературе не имеется.

В настоящей работе была изучена растворимость ниоксимата палладия при 25 и 70° в воде и водных растворах HCl различной концентрации. Из полученных результатов следует, что с повышением кислотности, а также температуры растворимость ниоксимата палладия растет довольно быстро. Однако в условиях проведения опытов весового определения палладия (рН 0,5) растворимость ниоксимата палладия очень низкая ( $6,4 \cdot 10^{-5}$  г/л при 25° и

$3,16 \cdot 10^{-4}$  г/л при  $70^\circ$ ) и позволяет использовать ниоксим для количественного определения палладия.

Необходимо отметить, что растворимость ниоксимата палладия значительно меньше растворимости диметилглиоксимата палладия, что является одним из наиболее существенных преимуществ ниоксима для применения в анализе платиновых металлов.

На основании исследования оптимальных условий осаждения палладия была рекомендована простая по технике выполнения методика весового определения, позволяющая с большой точностью и малой затратой времени проводить определение палладия, как из чистых растворов его комплексных хлоридов, так и из растворов, содержащих посторонние элементы.

Результаты опытов показывают, что относительная ошибка определения 25 мг Pd в присутствии Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) не превышает  $\pm 0,8\%$ , в присутствии неблагородных металлов —  $\pm 2\%$ .

Осадки ниоксимата палладия исследовались спектрографически на примесь посторонних металлов.

Результаты весового и спектрального исследований показывают, что при взятых соотношениях палладий количественно осаждается ниоксимом из растворов, содержащих четыре платиновых металла, а также из растворов, содержащих Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Se(IV), Te(IV).

С целью применения для весового определения палладия и отделения его от обычно сопутствующих ему элементов был также изучен  $\alpha$ -бензилдиоксим.

$\alpha$ -Бензилдиоксим представляет интерес, так как имея больший молекулярный вес, чем диметилглиоксим, является более чувствительным.

В литературе не имеется работ по применению  $\alpha$ -бензилдиоксима для весового и колориметрического определения палладия. На основании проведенных опытов нами была разработана методика весового определения палладия при помощи  $\alpha$ -бензилдиоксима. Ввиду того, что реагент нерастворим в воде и очень мало растворим в спирте и ацетоне, для осаждения палладия прибавлялся свежеприготовленный щелочной раствор  $\alpha$ -бензилдиоксима.

Реакционная смесь после прибавления реагента подкислялась водным раствором соляной кислоты до кислотности соответствующей  $\sim 3\%$  HCl по объему.

По разработанной методике были проведены опыты весового определения палладия как в растворах его комплексных хлоридов, так и в присутствии платины.

Полученные результаты показывают, что  $\alpha$ -бензилдиоксим может быть использован для весового определения палладия и отделения его от платины. Однако, реагент не растворим в воде и мало растворим в спирте и ацетоне, что создает осложнения в методике и снижает аналитическую ценность этого реагента. Поэтому  $\alpha$ -бензилдиоксим не рекомендуется нами для весового определения палладия.

## II. Спектрофотометрическое определение палладия ниоксимом и $\alpha$ -бензилдиоксимом

Несмотря на то, что оксимы давно известны как избирательные реагенты на палладий, образующие с последним сильно окрашенные внутрикомплексные соединения, только в последние годы появились попытки разработать колориметрические и спектрофотометрические методы определения палладия с применением этих реагентов.

Еще Л. А. Чугаев в своих исследованиях установил способность диоксиматов металлов растворяться в щелочах и неводных растворителях с образованием окрашенных растворов.

В настоящем исследовании изучалась возможность применения щелочных растворов ниоксимата палладия для спектрофотометрического определения палладия.

Максимум светопоглощения щелочного раствора ниоксимата палладия находится при  $\lambda = 370\text{--}380$   $m\mu$ . Закону Бэра подчиняются растворы с концентрацией палладия от  $3 \gamma_{\text{мл}}$  до  $24 \gamma_{\text{мл}}$  Pd, оптическая плотность, измеренная при  $\lambda = 370$   $m\mu$ , изменяется от 0,071 до 0,512.

Молярный коэффициент светопоглощения реакции определен равным  $\epsilon_{\text{мах}} = 2 \cdot 3 \cdot 10^3$ . Чувствительность реакции  $0,85 \gamma_{\text{мл}}$  Pd.

Определение палладия проводилось следующим образом: к раствору хлоропалладита натрия, содержащему от  $3 \gamma_{\text{мл}}$  до  $24 \gamma_{\text{мл}}$  добавляют 1,6 мл 0,08%-ного водного раствора ниоксима.

Выделившийся осадок растворяют в 3—4 мл 0,5 н. NaOH и доводят водой до объема 25 мл в мерных колбах. Затем измеряют оптическую плотность полученных растворов.

По разработанной методике определялся палладий в присутствии небольших количеств платины.

Методом хроматографического анализа доказано, что в щелочном растворе ниоксимат палладия существует в виде комплексного аниона. Состав комплексного аниона оказалось возможным подтвердить методом изомолярных серий.

Несмотря на простоту и достаточную чувствительность метод определения палладия в щелочном растворе ниоксимата палладия не может представлять большой ценности, так как определение палладия невозможно в присутствии Ni(II), Cu(II), Fe(III) и больших количеств Pt(IV) и Ir(IV).

В настоящей работе выяснялась возможность использования 1,2-циклогександиондиоксима (ниоксима) и  $\alpha$ -бензилдиоксима для спектрофотометрического определения палладия с применением экстрагирования комплексных соединений палладия органическими растворителями.

С этой целью были изучены: хлороформ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, изоамиловый спирт, этилацетат, смесь бензола с хлороформом.

Наиболее подходящим из перечисленных выше органических растворителей является хлороформ, который и применялся в дальнейшем в качестве экстрагирующего растворителя.

Изучение кривых поглощения растворов названных диоксиматов палладия в хлороформе показало, что комплексные соединения палладия с ниоксимом и  $\alpha$ -бензилдиоксимом обладают характерными максимумами в ультрафиолетовой области спектра. В то время как растворы названных реагентов в хлороформе в данной области спектра почти не поглощают. Максимум светопоглощения ниоксимата палладия в хлороформе находится при  $\lambda = 280 \text{ м}\mu$ . Раствор  $\alpha$ -бензилдиоксимата палладия в хлороформе имеет два максимума: один при  $\lambda = 273 \text{ м}\mu$  и другой при  $\lambda = 323\text{—}325 \text{ м}\mu$ . Измерения оптической плотности удобнее проводить при длине волны  $323\text{—}325 \text{ м}\mu$ , так как при этой длине волны оптическая плотность реактива ничтожно мала и не оказывает влияния на результаты измерений, тогда как максимум при  $\lambda = 273 \text{ м}\mu$  находится близко к максимуму оптической плотности раствора  $\alpha$ -бензилдиоксима в хлороформе.

При выяснении оптимальных условий экстрагирования были изучены: зависимость от pH водного раствора, концентрации реактива, времени реагирования.

Результаты проведенных опытов показывают, что оптическая плотность растворов диоксиматов палладия в хлороформе, являющаяся функцией образования комплексного соединения в водном растворе, почти не меняется при изменении pH водного раствора от 0,7 до 6,0 для ниоксимата палладия и от 2,0 до 5,0 для  $\alpha$ -бензилдиоксимата палладия.

Опытами с возрастающей концентрацией реактивов был определен избыток реактивов, обеспечивающий количественное образование соединений. Установлено, что для получения оптимальной

оптической плотности соединения палладия с ниоксимом необходимо 2-х-кратный избыток реактива, а для соединения палладия с  $\alpha$ -бензилдиоксимом достаточно 10% избытка по отношению к теоретическому.

Проводились также опыты по выяснению времени, необходимого для полного реагирования диоксима с палладием.

В результате изучения оптимальных условий экстрагирования была разработана следующая методика спектрофотометрического определения палладия: к определенному объему раствора палладия, помещенному в делительную воронку, приливают 5—7 мл ацетатной буферной смеси с определенным значением  $pH = 1,0$  для реакции палладия с ниоксимом и  $pH = 2,0$  для реакции палладия с  $\alpha$ -бензилдиоксимом. Затем добавляют необходимое количество реактива (0,08%-ного водного раствора ниоксима или 0,02%-ного спиртового раствора  $\alpha$ -бензилдиоксима) и реакционную смесь оставляют при перемешивании. Образовавшееся комплексное соединение экстрагируется двумя порциями хлороформа. Хлороформенные растворы собирают в мерные колбочки на 25 мл и разбавляют хлороформом до метки. После чего измеряют оптическую плотность раствора ниоксимата палладия при  $\lambda = 280 \text{ м}\mu$  и  $\alpha$ -бензилдиоксимата палладия при  $\lambda = 323—325 \text{ м}\mu$ . Измерения оптической плотности проводились на кварцевом фотоэлектрическом спектрофотометре «СФ-4» в цилиндрических кварцевых кюветах с толщиной слоя 1,0 см на фоне эталона, приготовленного в аналогичных условиях, но без добавления палладия.

Изучение оптической плотности исследуемых соединений показало, что растворы ниоксимата палладия в хлороформе подчиняются закону Бэра в пределах концентраций от 25 до 250  $\gamma$  палладия на 25 мл хлороформа, оптическая плотность изменяется от 0,127 до 1,25.

Растворы  $\alpha$ -бензилдиоксимата палладия в хлороформе подчиняются закону Бэра в пределах концентраций от 10 до 100  $\gamma$  палладия на 25 мл хлороформа, оптическая плотность изменяется от 0,064 до 0,710.

Определены величины молярных коэффициентов светопоглощения для реакции палладия с ниоксимом  $\epsilon_{\text{max}} = 13,5 \cdot 10^3$  и с  $\alpha$ -бензилдиоксимом  $\epsilon_{\text{max}} = 19,0 \cdot 10^3$ .

Исходя из полученных величин молярных коэффициентов светопоглощения рассчитаны чувствительности реакций по формуле

$$C = \frac{0,02}{\epsilon \cdot d}$$

Чувствительность реакции палладия с ниоксिमом с применением экстракции комплексного соединения хлороформом составляет

$$\equiv \frac{0,02}{13,5 \cdot 10^3} = 1,48 \cdot 10^{-6} \text{ м/л или } 0,16 \text{ } \gamma/\text{мл Pd (при } \lambda = 280 \text{ м}\mu\text{)}.$$

Чувствительность реакции палладия с  $\alpha$ -бензилдиоксिमом, вычисленная подобным образом, равна  $1,04 \cdot 10^{-6}$  м/л или  $0,11 \text{ } \gamma/\text{мл Pd (при } \lambda = 323\text{—}325 \text{ м}\mu\text{)}$ .

Состав комплексных соединений палладия, экстрагированных хлороформом, определялся по методу изомолярных серий. Согласно этому методу была приготовлена серия растворов с постоянной молярной концентрацией палладия и реактива, но с различным их соотношением. Образующееся в результате реакции комплексное соединение извлекалось хлороформом и измерялась оптическая плотность этих растворов, как функция состава смесей. На основании полученных результатов построены диаграммы состав — свойство.

Полученные результаты показывают, что максимальную оптическую плотность обнаруживают растворы с отношением  $[\text{Pd}] : [\text{R}] = 1 : 2$ , что отвечает формуле обычного внутрикомплексного соединения палладия с диоксимами, а именно:

$\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_2)_2$  — для ниоксимата палладия,

$\text{Pd}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{O}_2)$  — для  $\alpha$ -бензилдиоксимата палладия.

Таким образом, состав комплексного соединения в растворе хлороформа отвечает составу комплексного соединения в твердом состоянии.

Результаты подробного изучения условий реакций палладия с ниоксिमом и  $\alpha$ -бензилдиоксिमом с достаточной убедительностью свидетельствуют о возможности использования этих диоксимов для спектрофотометрического определения палладия. Разработанные методики вполне пригодны для колориметрического определения палладия в растворах его комплексных хлоридов, а также в присутствии обычно сопутствующих ему элементов, а именно: Pt(IV), Ir(IV), Rh(III), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III). Установлено, что по рекомендованным методикам можно определять палладий в растворах его комплексных хлоридов с относительной ошибкой, не превышающей  $\pm 1\text{—}2\%$ . Относительная ошибка определения палладия в присутствии Pt(IV), Rh(III), Ir(IV) не превышает 2% при применении обоих диоксимов. Определение палладия диоксимами в присутствии Ni, Cu, Pb не вызывает затруднений. Относительная ошибка определения не превышает 5% в случаях 100-кратного избытка постороннего металла.



Железо (III) мешает определению палладия. Прибавление комплексообразующего агента (5% раствор комплексона III) позволяет провести колориметрическое определение палладия в присутствии небольших количеств (1 мг) железа.

### III. Амперометрическое титрование палладия ниоксिमом

Преимущества ниоксима перед диметилглиоксिमом в качестве реагента для весового и спектрофотометрического определения палладия побудили нас предпринять попытку применения ниоксима также и для объемного определения палладия с использованием амперометрического метода определения эквивалентной точки.

В литературе отсутствуют данные о возможности применения ниоксима для амперометрического титрования палладия.

Нами была предпринята попытка провести такое титрование на платиновом вращающемся электроде. В качестве электрода сравнения был использован насыщенный каломельный электрод.

Амперометрическое титрование проводилось при 0 в. приложенной э. д. с.

Работа проводилась на полярографе С.Г.М.-8 «Геологоразведка», сила тока регистрировалась гальванометром, чувствительностью  $2,3 \cdot 10^{-9}$  а/мм.

Титрование проводилось в полярографической ячейке, представляющей собой стакан емкостью  $\sim 50$  мл, с навинчивающейся крышкой, в которой имеются отверстия для электродов, микробюретки и тока  $\text{CO}_2$ . Из ячейки удалялся кислород путем пропуска  $\text{CO}_2$  в течение 30 минут и при 0 вольт приложенной э. д. с. производилось титрование. В качестве фона использовался 0,1 н  $\text{NaNO}_3$ . Сила тока регистрировалась после достижения постоянного значения.

При титровании палладия ниоксिमом кривые имеют  $\surd$ -образную форму (спадающая волна), а конец титрования определяется достаточно четко.

Наблюдается хорошая воспроизводимость результатов при повторном титровании одного и того же количества палладия.

Титрование различных количеств палладия ниоксिमом показало, что между концентрацией палладия в растворе и объемом реактива, идущего на титрование, наблюдается прямая пропорциональность. Амперометрическое титрование было проведено для концентраций палладия (от 0,5 мг до 5,0 мг в 20 мл раствора), соответствующих промежуточным между определяемыми спектрофотометрическим и весовым методами.

На основании проведенных опытов была показана возможность амперометрического титрования палладия водным раствором ниоксима. В пределах изученных концентраций палладия ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$  м/л) определение производится с точностью  $\pm 1,5\%$ .

### Выводы

1. Рекомендована методика весового определения палладия при помощи 1,2-циклогександиондиоксима (ниоксима) в растворах его комплексных хлоридов, а также в присутствии обычно сопутствующих элементов: Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ni(II), Cu(II), Pb(II), Fe(III), Se(IV), Te(IV).

2. Показано, что ниоксим в качестве реагента на палладий имеет значительные преимущества по сравнению с диметилглиоксимом. К таковым следует отнести: растворимость реагента в воде, повышение чувствительности определения палладия и сокращение времени определения.

3. Впервые изучена растворимость ниоксимата палладия при 25 и 70° в воде и водных растворах соляной кислоты (от 0,3 до 15% по весу). Показано, что с повышением кислотности, а также температуры растворимость ниоксимата палладия увеличивается.

В условиях проведения опытов весового определения палладия (3% HCl по объему) растворимость ниоксимата палладия очень низкая ( $6,4 \cdot 10^{-5}$  г/л при 25° и  $3,16 \cdot 10^{-4}$  г/л при 70°) и позволяет с успехом использовать ниоксим для количественного осаждения палладия.

4. Необходимо отметить, что растворимость ниоксимата палладия значительно меньше растворимости диметилглиоксимата палладия, что является одним из наиболее существенных преимуществ ниоксима для применения в анализе платиновых металлов.

5.  $\alpha$ -Бензилдиоксим может быть использован для весового определения палладия в растворах его чистых солей, а также для отделения палладия от платины. Реактив более чувствителен по сравнению с диметилглиоксимом, однако он не растворим в воде и мало растворим в спирте и ацетоне, что создает осложнения в анализе и снижает аналитическую ценность этого реактива. Поэтому  $\alpha$ -бензилдиоксим не рекомендуется нами для весового определения палладия.

6. Способность диоксиматов палладия растворяться в щелочах и неводных растворителях с образованием окрашенных в желтый цвет растворов была использована для разработки методик спектрофотометрического определения палладия.

7. Разработана методика спектрофотометрического определения палладия в щелочном растворе ниоксимата палладия.

Несмотря на простоту и достаточную чувствительность, данная методика не может представлять большой ценности, так как определение палладия невозможно в присутствии Ni(II), Cu(II), Fe(III) и больших количеств Pt(IV) и Ir(IV).

8. Методом хроматографического анализа доказано, что в щелочном растворе ниоксимат палладия существует в виде комплексного аниона. Состав комплексного аниона определялся по методу изомолярных серий.

9. Изучена возможность использования 1,2-циклогександиондиоксима (ниоксима) и  $\alpha$ -бензилдиоксима для спектрофотометрического определения палладия с применением экстрагирования комплексных соединений палладия хлороформом. Впервые разработаны методики спектрофотометрического определения палладия с помощью ниоксима и  $\alpha$ -бензилдиоксима.

10. Предложенные методики вполне пригодны для спектрофотометрического определения палладия в растворах его комплексных хлоридов, а также в присутствии ряда элементов: Pt(IV), Rh(III), Ir(IV), Ni(II), Cu(II), Pb, Fe(III).

Рекомендованные методики имеют достаточную чувствительность для определения микрограммовых количеств палладия.

Чувствительность реакции палладия с ниоксимом равна  $0,16 \gamma / \text{мл. Pd}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 13,5 \cdot 10^3$ ), с  $\alpha$ -бензилдиоксимом  $0,11 \gamma / \text{мл. Pd}$  ( $\epsilon_{\text{max}} = 19 \cdot 10^3$ ).

11. Методом изомолярных серий установлено, что состав соединений палладия с диоксимами в хлороформе отвечает составу соединений в твердом состоянии.

12. Показана возможность определения палладия амперометрическим титрованием водным раствором ниоксима с применением твердого вращающегося электрода.

В пределах изученных концентраций палладия ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$  м/л) титрование производится с точностью, вполне удовлетворительной для данного метода.

**Публикации по материалам, вошедшим в диссертацию:**

1. Н. К. Пшеницын, О. М. Ивонина «Весовое определение палладия 1,2-циклогександиондиоксимом (ниоксимом)» Ж.Н.Х. т. II, № 1, 121 (1957).
  2. Н. К. Пшеницын, О. М. Ивонина «О растворимости циклогександиондиоксимата палладия» Ж.Н.Х. т. II, № 2, 317 (1957).
  3. Н. К. Пшеницын, О. М. Ивонина «Спектрофотометрическое определение палладия ниоксимом и  $\alpha$ -бензилдиоксимом». «Зав. лаборатория», т. 24, в. 8—9 (1958) в печати.
  4. Авторские свидетельства. № 7121 и 7125.
-

Т-04466. От 30/V-58 г.

Об'ем 1 п. л.

Тираж 150.

Заказ 4317.

---

Типография «На боевом посту», Павловская, 8