



УДК 542.61

Межфазное распределение разнозарядных хлоридных комплексов палладия(II) в экстракционных системах на основе жидких анионообменников

Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С.

Донецкий национальный университет, Донецк

Поступила в редакцию 31.10.2018 г.

DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2018.18/623>

Методами экстракции, молекулярной абсорбционной спектроскопии изучено межфазное распределение ассоциатов хлоридных комплексов палладия(II) с жидкими анионообменниками в хлороформе. Установлена дифференциация экстракционного поведения разнорадикальных органических оснований при извлечении разнозарядных хлоридных комплексов палладия(II). Установлено разделение анионных форм палладия(II) из концентрированных хлоридных растворов. Соль три-*n*-октиламмония экстрагирует низкозарядные анионы. Первичные алкиламины нормального строения C₁₂–C₁₈ и разнорадикальные третичные алкиламины типа диметил-*n*-додециламмония сдвигают равновесие в сторону образования высокозарядных анионов.

Ключевые слова: экстракция, хлоридные комплексы палладия(II), жидкие анионообменники, первичные алкиламины C₁₂–C₁₈, разнорадикальные третичные алкиламины.

Interphase distribution of palladium(II) different-charged chloride complexes in extraction systems based on liquid anion exchangers

Simonova T.N., Gontar E.S.

Donetsk National University, Donetsk

The extraction of palladium(II) different-charged chloride acid complexes was investigated depending on structure of the liquid anion exchanger in chloroform and the concentration of ligand. Extractants 0.1 M solutions of primary alkylamine nitrates were studied (using *n*-dodecylammonium as an example), extractants tertiary alkylamines were also used (dimethyl-*n*-dodecylammonium and tri-*n*-octylammonium (TOA) as an examples). The differentiation of the extraction behavior of liquid anion exchangers of various structures during the extraction of palladium(II) mixed-charge chloride complexes has been established. In concentrated chloride solutions with a ratio of $[Pd^{2+}] / [Cl^-] = 1:1700$, where $[PdCl_4]^{2-}$ is in equilibrium with high charged acid complexes (HCAC) $[PdCl_5]^{3-}$, $[PdCl_6]^{4-}$, the behavior of 4-*n*-dodecylammonium and dimethyl-*n*-dodecylammonium is approximately equivalent ($R = 74$ and 68%).

Higher degree of extraction compared with three-*n*-octylammonium ($R = 28\%$) is observed for these extractants. The reducing of tertiary alkylamine radicals volume by replacing of two alkyl radicals with methyl ones makes it possible to reduce steric factors and to use different-radicals tertiary alkylamines to extract HCAC of palladium(II) that was not previously used for these purposes. An increase in the concentration of the extractant dimethyl-*n*-dodecylammonium to 0.2 mol / dm³ leads to the complete extraction of the analyte. In the system with the ratio $[Pd^{2+}] / [Cl^-] = 1:4$ TOA extracts palladium(II) by 58% from the aqueous phase. The separation of anionic forms of palladium in chloride solutions was established by extraction and molecular absorption spectrophotometry. The absorption maximum of palladium associates with *n*-dodecylammonium and dimethyl-*n*-dodecylammonium in the extracts and the aqueous phase is at $\lambda = 470$

nm. In the absorption spectrum of TOA associate with a maximum is observed at $\lambda = 430$ nm, which is a characteristic of low-charged acid complex. The composition $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{NH}]_3\text{PdCl}_5$ of palladium(II) associate with dimethyl n-dodecylammonium in the organic phase was established by the methods of equilibrium shift and molecular absorption spectrophotometry.

Keywords: extraction, chloride complexes of Palladium (II), liquid anion exchangers, primary alkylamines $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$, hetero-radical tertiary alkylamines.

Введение

На извлечение и разделение комплексных анионов значительное влияние оказывает величина заряда ацидокомплекса, стерические и другие факторы [1, 2]. Изучение распределения родия(III), рутения(III) из концентрированных хлоридных растворов анионообменниками различных структур позволило выявить тонкие различия их экстракционного поведения и прогнозировать новые экстрагенты высокозарядных ацидокомплексов $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ типа диметил-н-додециламина [3]. Представляет интерес исследование экстракции комплексов палладия, присутствующих в хлоридных растворах при избытке лиганда преимущественно в виде двузарядного аниона $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ [4]. Отмечено, что палладий(II) в концентрированных хлоридных растворах является ненасыщенным и способен присоединять дополнительные лиганды за счет увеличения своего координационного числа [7-8]. Методами спектрофотометрии в работах Сундарама А.К. и Гринберга А.А. показано существование в водных растворах, содержащих избыток хлорид-ионов, кроме $[\text{PdCl}_3]^-$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ высокозарядных ацидокомплексов (ВЗА) палладия, которые более диссоциированные, чем низкозарядные [6-8]. Высказано мнение, что в водных растворах при соотношении $[\text{Pd}^{2+}] / [\text{Cl}^-] > 50$ преобладающая форма $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ находится в равновесии с трех- и четырех-зарядными анионными комплексами $[\text{PdCl}_5]^{3-}$ и $[\text{PdCl}_6]^{4-}$ [6-8]. Нами показана возможность разделения разнорядных хлоридных комплексов палладия(II) жидкими анионообменниками [9].

Цель данной работы – изучение закономерностей экстракционного разделения разнорядных анионных форм палладия(II) из концентрированных хлоридных растворов жидкими анионообменниками.

Эксперимент

Для экстракции применяли 0.1 и 0.2 моль/дм³ растворы аминов в органических растворителях. Содержание основного вещества в н-додецилаmine составило 98%, три-н-октиламин фирмы Fluka содержал 95%. Дополнительно определяли содержание основного вещества титрованием спиртовых растворов аминов соляной кислотой с индикатором нейтральным красным. Хлороформ применяли реактивной чистоты. При экстракции амины переводили в солевую форму встряхиванием в делительной воронке равных объемов 0.1 и 0.2 моль/дм³ раствора органического основания в хлороформе с 1 моль/дм³ раствором азотной кислоты. Стандартный раствор палладия готовили растворением 0.1000 г аффинированного палладия, растворяли в смеси 10 см³ концентрированной азотной кислоты и 10 см³ дистиллированной воды при нагревании, переносили количественно в мерную колбу вместимостью 100 см³, разбавляли водой до метки. Содержание палладия в водной и органической фазах контролировали спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Содержание палладия(II) в водной фазе после экстракции определяли иодидным методом [10]. Фотометрические измерения проводили на колориметре концентрационном КФК-3 и спектрофотометре СФ-46, атомно-абсорбционные – на спектрофото-

метре «Сатурн-3» в пламени ацетилен – воздух. Исследования проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

Экстракция хлоридных комплексов палладия(II) жидкими анионообменниками позволяет сдвинуть равновесия, существующие в водных растворах, в сторону образования определенных форм аналита. Экстракцию проводили при соотношениях $[\text{Pd}^{2+}]/[\text{Cl}^-]=1:4$ и $1:1700$, обусловленных существованием в водных растворах низко- и высокозарядных ацидокомплексов соответственно. Соотношение водной и органической фаз составляло 1:1, концентрация Pd(II) – 0.004 моль/дм³. В качестве экстрагентов применяли 0.1 и 0.2 моль/дм³ растворы хлоридов и нитратов *n*-додециламина, диметил-*n*-додециламина, три-*n*-октиламина в хлороформе. Экстракционное равновесие в системе устанавливается в течение 10 минут.

На основании представлений о пространственной совместимости ионов при образовании ассоциатов можно было ожидать различное экстракционное поведение разнорадикальных алкиламинов при извлечении двух- и более зарядных ацидокомплексов Pd(II). Экспериментальные исследования подтвердили это предположение (табл. 1).

Таблица 1. Влияние структуры органических оснований на экстракцию хлоридных комплексов палладия(II)

Экстракционный реагент: 0.1 моль/дм ³ раствор нитрата алкиламина в хлороформе	Степень извлечения R, %	
	Pd ²⁺ /Cl ⁻ =1:4	Pd ²⁺ /Cl ⁻ =1:1700
<i>n</i> -додециламмоний	$\lambda=470$ нм	
	–	74
диметил- <i>n</i> -додециламмоний	50	68
три- <i>n</i> -октиламмоний	$\lambda=430$ нм	
	58	28

В концентрированных хлоридных растворах ($[\text{Pd}^{2+}]/[\text{Cl}^-]=1:1700$), в которых находятся преимущественно $[\text{PdCl}_5]^{3-}$, $[\text{PdCl}_6]^{4-}$, *n*-додециламин и диметил-*n*-додециламин ведут себя примерно одинаково. Для этих экстрагентов наблюдается более высокая степень извлечения по сравнению с три-*n*-октиламином. Максимумы поглощения хлоридного комплекса палладия(II) в водной фазе и в ассоциатах с этими экстрагентами совпадают и находятся при $\lambda=470$ нм, что указывает на идентичность состава водной и органической фаз (рис. 1).

Три-*n*-октиламин в этих условиях извлекает палладий(II) на 28%. В спектре поглощения экстрагируемого соединения с третичным алкиламином максимум поглощения не совпадает с водной фазой и находится при $\lambda = 430$ нм, характерный для низкозарядных ацидокомплексов палладия(II) [7, 8]. Были проведены аналогичные исследования в растворах при соотношении $[\text{Pd}^{2+}]/[\text{Cl}^-] = 1:20$, в которых возможно образование смеси анионных форм палладия(II). В спектре поглощения ассоциатов с третичным алкиламином типа ТОА наблюдается максимум при $\lambda = 430$ нм, характерный для низкозарядных ацидокомплексов (рис. 2). Максимум поглощения экстракта с диметил-*n*-додециламмонием сдвигается в длинноволновую область и находится при $\lambda = 470$ нм, что соответствует трех- и четырехзарядным анионным комплексам палладия. Таким образом, в зависимости от структуры третичного алкиламина наблюдается извлечение соединений палладия(II) разного состава.

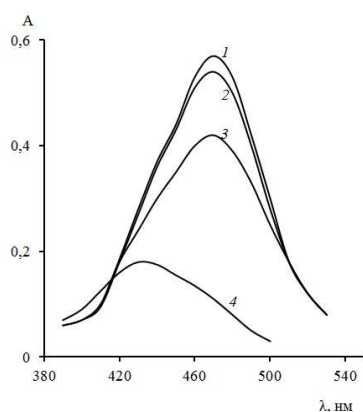


Рис. 1. Спектры поглощения хлоридных комплексов палладия(II): 1 – водная фаза, 2 – экстракт с *n*-додециламмонием, 3 – экстракт с диметил-*n*-додециламмонием, 4 – экстракт с три-*n*-октиламмонием ($C(\text{Pd(II)})=4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C(\text{HCl})=6$ моль/дм³, $C(\text{соли амина}) = 0.1$ моль/дм³)

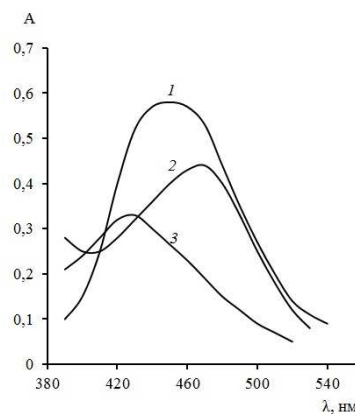


Рис. 2. Спектры поглощения хлоридных комплексов палладия(II) при соотношении $\text{Pd}^{2+}/\text{Cl}^- = 1:20$: 1 – водная фаза, 2 – органическая фаза с диметил-*n*-додециламмонием, 3 – органическая фаза с три-*n*-октиламмонием ($C(\text{Pd(II)})=4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, $C(\text{HNO}_3)=1$ моль/дм³)

Следует отметить, что увеличение концентрации экстрагента (0.2 моль/дм³) приводит к полному извлечению палладия(II) диметил-*n*-додециламмонием из концентрированных хлоридных растворов ($R=100\%$). При этом наблюдается увеличение светопоглощения в органической фазе по сравнению с водным раствором, что можно объяснить влиянием внешнесферного катиона на прочность связи металл-лиганд.

Для определения состава экстрагируемого ассоциата с диметил-*n*-додециламмонием при соотношении $\text{Pd}^{2+}/\text{Cl}^- = 1:1700$ изучали зависимость степени извлечения его от концентрации экстрагента. Угловой коэффициент зависимости $\lg D - \lg[R_3\text{NHCl}]$ близок к трем. Предполагаемый состав ассоциата палладия(II): $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_2\text{NH})_3[\text{PdCl}_5]$.

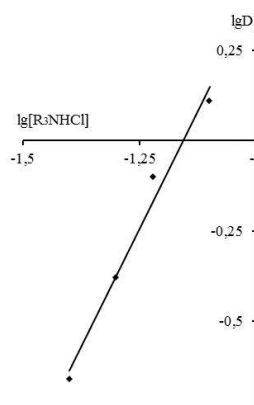


Рис. 3. Определение состава экстрагируемого ассоциата палладия(II) методом сдвига равновесий ($C(\text{Pd(II)})=4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³)

При постоянных концентрациях хлорид-ионов, ионной силе логарифм константы экстракции равен: $\lg K_{\text{ex}} = \lg D - 3 \lg[R_3\text{NHCl}]$. В табл. 2 приведены данные для расчета константы экстракции хлоридных комплексов палладия. Равновесная концентрация соли амина принималась равной исходной, так как доля катионов диметил-*n*-додециламмония, связанных в ассоциат при концентрации палладия $4 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³, незначительна.

Таблица 2. Данные для расчета константы экстракции хлоридных комплексов палладия(II) хлоридом диметил-*n*-додециламмония

$[R_3NHCl]_3$, моль/дм ³	$\lg[R_3NHCl]$	D	$\lg D$	$\lg \tilde{K}_{ex}$
0.040	-1.40	0.22	-0.66	3.54
0.050	-1.30	0.42	-0.38	3.52
0.060	-1.22	0.79	-0.10	3.56
0.075	-1.12	1.56	0.19	3.55
$\lg \tilde{K}_{ex} = 3.54 \pm 0.03$				

Заключение

Методами экстракции и молекулярной абсорбционной спектрофотометрии установлено разделение разнозарядных анионных форм палладия из концентрированных хлоридных растворов жидкими анионообменниками. Уменьшение объема радикалов третичных алкиламинов путем замены двух алкилрадикалов на метильные позволяет снизить стерические факторы и использовать для извлечения ВЗА палладия(II) разнорадикальные третичные алкиламины типа диметил-*n*-додециламмоний, ранее не применяемые для этих целей. При избытке хлорид-ионов $Pd^{2+}/Cl^- = 1:1700$ первичные и разнорадикальные третичные алкиламины извлекают высокозарядные комплексы палладия(II) в присутствии низкозарядных. Методами сдвига равновесий и молекулярной абсорбционной спектрофотометрии установлен состав ассоциата палладия(II) – $(C_{12}H_{25}(CH_3)_2NH)_3[PdCl_5]$, $\lg K_{ex} = 3.54 \pm 0.03$.

Список литературы

1. Шевчук И.А. Экстракция органическими основаниями. Киев. Вища школа. 1978. 172 с.
2. Шевчук И.А., Симонова Т.Н. Экстракция соединений цветных и редких металлов из карбонатных, серусодержащих и галогенидных растворов. Донецк. ДонГУ. 1999. 215 с.
3. Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2017. Т.17. № 4. С.585-591.
4. Гинзбург С.И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М. Наука. 1972. 613 с.
5. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сб. обзорных статей. М. Едиториал УРСС. 2003. 592 с.
6. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины. М. Мир. 1978. 366 с.
7. Sundaram A.K., Sandell E.B. // *J. Amer. Chem. Soc.* 1955. Vol.77. pp. 855-857.
8. Гринберг А.А., Киселева Н.В. // *Журн. неорган. химии.* 1958. Т. 3. № 8. С. 1804-1809.
9. Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С. // Международная конференция по химической технологии. 17-23 июня 2007 г. Москва. 2007. С. 227.
10. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М. БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.

References

1. Shevchuk I.A. Jekstrakcija organicheskim osnovanijami, Kiev, Vishha shkola, 1978, 172 p.
2. Shevchuk I.A., Simonova T.N. Jekstrakcija soedinenij cvetnyh i redkih metallov iz karbonatnyh, serusoderzhashhih i galogenidnyh rastvorov, Donetsk, DonGU, 1999, 215 p.
3. Simonova T.N., Gontar E.S., Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy. 2017, Vol. 17, No 4, pp. 585-591.

4. Ginzburg S.I. et al. Analiticheskaja himija platinovyh metallov. M., Nauka, 1972, 613 p.
5. Zolotov Yu.A., Varshal G.M., Ivanov V.M. Analiticheskaja himija metallov platinovoj grupy: Sb. obzornyh statej. Moscow, Editorial URSS, 2003, 592 p.
6. Livingston S. Himiya ruteniya, rodiya, palladiya, osmiya, iridiya, platinyi. M., Mir, 1978, 366 p.
7. Sundaram A.K., Sandell E.B., *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, Vol. 77, pp. 855–857.
8. Ginzburg S.I., Kiseleva N.V., *ZHurn. neorgan. khimii.*, 1958, Vol. 3, No 8, pp. 1804-1809.
9. Shevchuk I.A., Simonova T.N., Gontar E.S., Mezhdunarodnaya konferentsiya po himicheskoy tehnologii, June 17-23, 2007, M., 2007, p. 227.
10. Marchenko Z., Baltsezhak M. Metodyi spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize. Moscow, BINOM. Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p.

Симонова Тамара Николаевна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет, Донецк

Гонтарь Елена Сергеевна – к.х.н., научный сотрудник кафедры аналитической химии, Донецкий национальный университет, Донецк

Simonova Tamara N. – Ph.D. (chemistry), associate professor, department of analytical chemistry, Donetsk National University, Donetsk, e-mail: simonova@yandex.ru

Gontar Elena S. - Ph.D. (chemistry), researcher, department of analytical chemistry, Donetsk National University, Donetsk