

УДК 543.42+546.92+547.632.3

О.И. Соловей-Вандерстен, О.С. Бонишко, Т.Я. Врублевская

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕКОТОРЫМИ ТРИФЕНИЛМЕТАНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

Сделан обзор по взаимодействию трифенилметановых красителей (ТФМК) с ионами платиновых металлов соответственно литературным данным и нашим исследованиям. Установлено существование 11 новых комплексных соединений ионов Ru (II,III,IV), Ir (IV), Os (IV) и Pt (IV) с хромазуолом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым, приведены их спектрофотометрические характеристики. Разработаны новые эффективные с улучшенными характеристиками методики их определения, которые опубликованы в литературе.

Одним из универсальных методов определения элементов платиновой группы остается спектрофотометрия. Среди реагентов, используемых при спектрофотометрическом определении благородных металлов, которые доступны и применимы в аналитической лаборатории, — трифенилметановые красители, а именно: хромазуол S (XAS), эриохромцианин R (ЭR), ксиленоловый оранжевый (КО), пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ), бриллиантовый зеленый, кристаллический фиолетовый, малахитовый зеленый [1—40].

Цель настоящей работы состояла в объединении и представлении всех данных, полученных нами по комплексообразованию платиновых металлов с трифенилметановыми красителями с улучшенными аналитическими характеристиками, и сравнение их с опубликованными в литературе. Нашей задачей было получение комплексных соединений платиновых металлов с более высокими константами устойчивости, изучение условий доминирования отдельных химических форм комплексов, их спектрофотометрических характеристик. Использование изученных свойств дает новые возможности при разработке спектрофотометрических методик исследования платиновых металлов в сложных объектах.

Степень изученности комплексообразования платиновых элементов: Pd (II) [1—9, 16—23, 25, 34 — 36], Rh (III) [13, 14, 23—25, 38], Pt (IV) [14, 31—33, 39], Ru (II),(III), (IV) [10—13, 15, 26—30, 37, 39], Os (IV) [39, 40] и Ir (III),(IV) [31—33,

39] с хромазуолом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым иллюстрирует табл. 1. Как видно из приведенных в таблице данных, взаимодействие ионов платиновых элементов с ПКФ, XAS, ЭR и КО изучено практически полностью. Следует отметить, что простейший трифенилметановый краситель — пирокатехиновый фиолетовый — не взаимодействует с платиноидами с образованием окрашенных комплексных соединений.

Комплексообразование платиновых металлов с хромазуолом S. В водных растворах XAS претерпевает многоступенчатую диссоциацию из-за изменения pH раствора, поэтому данный реагент, прежде всего, нашел применение в комплексонометрическом титровании. Впоследствии хромазуол S стал также применяться в аналитической химии для фотометрического определения более чем 30 элементов [41, 42].

Спектрофотометрическое изучение комплексо-

Т а б л и ц а 1

Степень изученности комплексообразования платиновых элементов с некоторыми трифенилметановыми красителями

Краситель	Pd (II)	Rh (III)	Ir (III)	Ir (IV)	Ru (II)	Ru (III)	Ru (IV)	Pt (IV)	Os (IV)
ПКФ	—	—	—	—	—	—	—	—	—
XAS	+	+	—	√	—	+	√	+	√
ЭR	+	+	—	√	—	+, —	—	√	—
КО	+	+	—	√	√	+, √	√	√	√

П р и м е ч а н и е: + — комплексообразование описано в литературе; — — комплексообразование отсутствует (согласно нашим исследованиям); √ — комплекс, установленный и описанный нами [26—33, 39, 40].

© О.И. Соловей-Вандерстен, О.С. Бонишко, Т.Я. Врублевская, 2007

Т а б л и ц а 2

Спектрофотометрические характеристики комплексных соединений платиновых металлов с эриохромцианином R [16—24, 31]

Система	pH	λ_{\max} , нм	$\epsilon_{\lambda}^{\lambda_1}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:L(:R)	Линейность, мкг/мл	Литература
Pd (II) + ЭR	6.3–6.5	575	46000	1:2	—	[16]
Pd (II) + ЭR	4.0–5.6	605	68000	1:2	—	[17]
Pd (II) + ЭR + ХБА	4.0–5.6	620	99000	1:2:3	0.1–1.2	
Pd (II) + ЭR	4.5	550	135000	1:1	0.21–5.12	[18]
Pd (II) + ЭR + БЦА	5.5–6.0	600–620	96000	1:2:3	—	[19]
Pd (II) + ЭR + БЦП	3.5–5.5	630	65000	—	0.2–2.7	[20, 23]
Pd (II) + ЭR + БЦА	5.0	625	68000	—	0.1–2.8	[21]
Pd (II) + ЭR + ТЛ	3–4	480–510	14000	1:2:4	20–160	[22]
Rh (III) + ЭR + БЦП	3.2–3.6	600	12000	1:2:4	0.2–3.2	[23, 24]
Ru (III) + ЭR	3.0–5.0	570	—	1:2	0.4–6.5	[15]
Pt (IV) + ЭR	6.2–6.7	533	12000	1:2	0.8–7.8	[31, 39]
Ir (IV) + ЭR	6.0–6.6	533	23000	2:1	0.9–11.5	[31, 39]

П р и м е ч а н и е: ХБА — хлорид тетрадецилдиметилбензиламмония, ТЛ — тиолактам.

образования платиновых элементов с хромазуролом S проводилось многими исследователями [1—14, 26, 27, 33, 39]. Так, в литературе описано взаимодействие ХАС с Pd (II), Pt (IV), Ir (IV), Rh (III), Ru (III),(IV).

Большинство работ посвящено изучению комплексов Pd (II) с ХАС: исследованы как двух-, так и трехкомпонентные системы (с бромидом цетилпиридина (БЦП), бромидом цетилтриметиламмония (БЦА), бромидом алкилтриметиламмония (БАА), S-зефирамином (S3A)) [5, 6, 8, 9]. Как видно из данных табл. 2, результаты, полученные разными исследователями, существенно отличаются.

Это можно объяснить прежде всего различием форм существования ионов Pd (II) в растворах, а состояние ионов металла в растворе зависит от таких факторов, как способ приготовления растворов, концентрации ионов металла и H⁺-ионов в растворе. Кроме того, процесс комплексообразования зависит от активной ионной формы металла в растворе (самой формы и ее концентрации) в условиях проведения эксперимента. Различия также связаны с качеством (чистотой) реагента-комплексообразователя [43, 44], на что указывает установленное разными авторами различное соотношение компонентов M:L для комплекса, образующегося в одинаковых условиях.

Значения λ_{\max} при исследовании растворов разных ионных форм одного и того же металла (табл. 2) могут несколько изменяться в зависимости от избытка реагента [45]. Очевидно, что для сис-

темы Pd (II) + ХАС получают разные значения λ_{\max} для одного комплекса: 580 [1], 585 [2], 596 [4], и 610 нм [3, 7]. Оптимальные значения pH образования комплексов Pd (II) с ХАС для всех описанных методик лежат в интервале 3.5—8.0 и хорошо согласуются между собой. Величины коэффициентов экстинкции для комплекса Pd (II) с ХАС устанавливались только некоторыми исследователями. Авторами работ [4, 7] использовался очищенный ХАС: значения ϵ_{λ} , соответственно, равны $1.4 \cdot 10^4$ и $1.86 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. При использовании неочищенного красителя результаты ϵ_{λ} существенно отличаются — $4.34 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹. Анализируя литературные данные, можно сделать следующие выводы: двухкомпонентный комплекс Pd (II) с ХАС с максимумом поглощения при λ_{\max} 580—610 нм и соотношением M:L=1:1 образуется при pH 4—5, а ϵ_{λ} принимает значения в интервале $(1.40—1.86) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Исследованию комплексов Ru (III) с ХАС посвящены работы [10—13], двухкомпонентную систему изучали авторы [10, 13]. Полученные исследователями данные противоречивы (табл. 2), работы выполнялись в разное время с интервалом в 10 лет, кроме того, существенным фактором является то, что авторы [10] использовали для исследования очищенный реагент. Принимая во внимание различные условия исследования комплексообразования — при нагревании [10] и без него [13], следует отметить, что ионы Ru (III), вероятно, образуют несколько комплексов с ХАС с раз-

ными спектрофотометрическими характеристиками (табл. 2). Так, при комнатной температуре ионы Ru (III) образуют с XAS комплексное соединение с λ_{\max} 540 нм (рН 4.0) [13], тогда как при нагревании наблюдается образование комплекса Ru (III) с XAS с максимумом светопоглощения при λ_{\max} 615 нм (рН 3.0) [10].

Нами впервые исследовано взаимодействие ионов Ru (IV) с хромазуролом S (табл. 2) [26, 27, 39]. Данный комплекс с максимумом светопоглощения при длине волны 600 нм ($\epsilon_{600} = 1.4 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹) образуется в щелочной среде (рН 11.5—11.8). Максимальная окраска комплексного соединения Ru (IV) с XAS развивается при стоянии растворов на протяжении 90 мин; условная константа устойчивости комплекса с соотношением Ru (IV) : XAS = 1:1 определена двумя методами — изомольных серий и кривой насыщенности при рН 11.70 и равна $\beta = 6.04(\pm 0.14) \cdot 10^5$. Все описанные ниже исследования по изучению соотношения реагентов в комплексах основаны на этих двух независимых методах.

Комплексообразование ионов Rh (III) с XAS исследовали для двухкомпонентной [13] и трехкомпонентной [14] Rh (III)—XAS—БЦП систем. Двухкомпонентный комплекс Rh (III) с XAS образуется в слабокислой среде (рН 4.0) при комнатной температуре: комплексное соединение максимально поглощает свет при λ_{\max} 570 нм ($\epsilon_{570} = 8.0 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), а ионы металла взаимодействуют с реагентом в соотношении M : R = 1:2 (табл. 2).

Взаимодействие ионов платины исследовали для трехкомпонентных систем Pt (IV)—XAS—ПАВ (где ПАВ — БЦП, БЭА) [14].

Согласно данным наших исследований [33, 39], ионы Ir (IV) образуют с XAS комплексное соединение при оптимальном значении рН 5.7—6.0 [33]. Максимум светопоглощения этого комплекса наблюдается при длине волны λ_{\max} 545 нм ($\epsilon_{545} = 5.0 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), соотношение реагентов комплекса установлено равным Ir (IV) : XAS = 2:1, а условная константа устойчивости, рассчитанная авторами [33], имеет значение $\beta = 1.36(\pm 0.04) \cdot 10^{11}$.

Нами также исследован комплекс Os (IV)—хромазурол S. Экспериментально установлено образование двух комплексных соединений в щелочной среде: оптимальное значение рН для одного комплекса осмия (IV) с XAS наблюдается при рН 10.0—10.4, а для другого — при рН 12.0—12.5. Каждый комплекс максимально поглощает свет при λ_{\max} 420 нм ($\epsilon_{570} = (1.5 + 0.42) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) и 370 нм ($\epsilon_{570} = (4.0 + 0.17) \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹) соот-

ветственно. Ионы металла взаимодействуют с реагентом в двух случаях в соотношении M : R = 1:1, а их константы устойчивости имеют значения $\beta_1 = 1.56(\pm 0.34) \cdot 10^6$, $\beta_2 = 4.2(\pm 0.23) \cdot 10^6$ соответственно.

Комплексообразование платиновых металлов с эриохромцианином R. Эриохромцианин R является одним из простейших производных трифенилметана. Реагент используют для определения Pd (II) [16—23], Rh (III) [23, 24], Ir (IV) [31, 39], Pt (IV) [31, 39] и Ru (III) [15] (табл. 3).

Взаимодействие ионов Ru (III) с ЭР изучалось индийскими исследователями [15]. Данный комплекс образуется в области рН 3.0—5.0 при нагревании растворов на протяжении 40—50 мин, максимум светопоглощения окрашенного соединения ML₂ наблюдается при 570 нм (табл. 3). Результаты наших исследований [39] показали отсутствие образования комплексов ионов рутения (II), (III), (IV) с эриохромцианином R в области рН от 1.0—12.0 как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Комплексообразование иридия (IV) и платины (IV) с эриохромцианином R также исследовано и описано нами [31, 39]. Установлены оптимальные условия взаимодействия ионов Ir (IV) и Pt (IV) с ЭР (табл. 3): комплексы образуются в нейтральной среде при комнатной температуре и характеризуются максимумом светопоглощения при одинаковой длине волны — 533 нм; определено соотношение компонентов комплексов — Ir₂ЭР и PtЭР₂. Условные константы устойчивости (β) комплексов Ir (IV) и Pt (IV) рассчитаны по данным изомольных серий и кривых насыщенности и составляют $5.10(\pm 0.12) \cdot 10^{10}$, $2.47(\pm 0.09) \cdot 10^{11}$ соответственно.

Реакция комплексообразования ионов родия (III) с ЭР исследована в присутствии БЦП [23, 24] (табл. 3). Взаимодействие ионов Pd (II) с ЭР изучалось многими исследователями в двух- [16—18] и трехкомпонентных системах [19—23] (табл. 3). Авторы [17] указывают на образование комплекса Pd (II) с ЭР в области рН 4.0—5.6 с максимумом светопоглощения при 605 нм и соотношением компонентов M : L = 1:2. Согласно данным авторов [18], комплекс Pd (II) с ЭР, который максимально поглощает свет при длине волны λ_{\max} 550 нм, образуется при рН 4.5 (M : L = 1:1). В работе [16] исследовано комплексообразование Pd (II) с ЭР в нейтральной среде (рН 6.3—6.5) и установлено, что светопоглощение комплекса ML₂ максимально при длине волны λ_{\max} 575 нм.

Таким образом, данные (табл. 3), полученные разными исследователями для системы Pd (II)—

Т а б л и ц а 3

Спектрофотометрические характеристики комплексных соединений платиновых металлов с хромазуролом S [1—14, 26, 27, 33, 39]

Система	pH	λ_{\max} , нм	$t_{\text{нагр}}$, мин	ϵ_{λ}^{-1} , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	M:L (:R)	Линейность, мкг/мл	Литература
Pd (II) + XAS	3.5–8.0	580	—	—	1:1	0.3–7.3	[1]
Pd (II) + XAS	3.5–8.0	585	—	—	1:1	—	[2]
Pd (II) + XAS	5.8–6.7	610	—	43400	1:1	—	[3]
	5.8–6.7	610	—	43400	1:2	0.12–2.80	
Pd (II) + XAS	4.3–5.3	596	—	18600	1:1	0.0–7.0	[4]
	нейтр.	500	—	—	1:1	—	
Pd (II) + XAS	4.4–6.8	610	—	14000	1:1	—	[7]
Pd (II) + XAS + БЦА	3.8–5.0	630	—	8800	1:2:2	0.01–0.04	[6]
Pd (II) + XAS + БЦА	4.6–5.6	620	—	52500	1:1:2	0.05–2.98	[5]
Pd (II) + XAS + БЦП	4.6–5.6	620	—	61600	1:1:2	0.05–2.98	
Pd (II) + XAS + БАА	5.0	636	—	130000	1:1:2	0.0–1.0	[8]
Pd (III) + XAS + СЦА	5.0	620	—	65000	—	0–0.0016	[9]
Ru (III) + XAS	3.0	615	90	12000	—	—	[10]
Ru (III) + XAS	4.0	540	—	—	1:2	0.45–7.0	[13]
Ru (III) + XAS + БЦА	4.6–5.6	610	—	4400	1:2:4	0.05–6.47	[12]
Ru (IV) + XAS	11.5–11.8	600	90*	14000	1:1	0.02–0.25	[26, 27, 39]
Rh (III) + XAS	4.0	570	—	8000	1:2	0.7–7.0	[13]
Rh (III) + XAS + БЦП	3.8	650	30	1600	1:2:2	0.006–0.15	[14]
Pt (IV) + XAS + БЦП	4.5	650	40	100	—	0.5–5.8	[14]
Pt (IV) + XAS + БЭА**	3.5	650	100	9600	—	0.5–5.8	
Ir (IV) + XAS	5.7–6.0	545	—	5000	2:1	0.77–8.07	[33, 39]

* Время развития окраски при стоянии; ** БЭА — бромид 1-(этоксикарбонил)-пентадецилтриметиламмония.

ЭР, различны, что позволяет сделать выводы о существовании нескольких комплексных соединений ионов Pd (II) с ЭР в зависимости от условий проведения реакции и формы существования ионов Pd (II) в растворе.

Согласно данным наших исследований [39], ионы Os (IV) не образуют с эриохромцианином R окрашенных комплексных соединений при значениях pH от 1 до 12 как при комнатной температуре, так и при нагревании.

Комплексообразование платиновых металлов с ксиленоловым оранжевым. При исследовании комплексов с ксиленоловым оранжевым важная роль отводится чистоте реагента [46, 47]. Литературные данные по комплексообразованию платиноидов с КО и результаты наших исследований обобщены в табл. 4.

Нами изучено комплексообразование Ru (II) с КО (табл. 4) [30, 39]: оптимальными для комплекса Ru₂КО являются значения pH 2.7–4.0, максимум светопоглощения наблюдается при 583 нм ($\epsilon_{583}=2.88 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹·см⁻¹), а его условная конста-

нта устойчивости имеет значение $\beta=7.76(\pm 0.09) \cdot 10^{10}$. Отметим, что данное соединение образуется при нагревании растворов на водяной бане, а максимальная интенсивность его окраски достигается после 90 мин нагревания.

Ионы рутения (III) взаимодействуют с КО как при комнатной температуре, так и при нагревании. Согласно данным авторов [37], красный комплекс Ru (III) с КО, который характеризуется широкой полосой поглощения при λ 500–600 нм, образуется в слабокислой среде при нагревании растворов на водяной бане (70 мин). Условная константа устойчивости данного комплекса (β), рассчитанная авторами [37] и нами [39], имеет значение $3.98(\pm 0.11) \cdot 10^9$ и $8.32(\pm 0.15) \cdot 10^9$ соответственно. Значения эффективных молярных коэффициентов светопоглощения, установленные авторами [37] и нами [39] для комплекса Ru (III) с КО, различны, что можно объяснить разными условиями фотометрирования (разное значение λ при определении ϵ_{λ}), а также качеством используемого реагента.

Т а б л и ц а 4

Спектрофотометрические характеристики комплексов платиновых металлов с ксиленоловым оранжевым

Система	λ_{\max} , нм	pH _{опт}	$\epsilon_{\lambda} \cdot 10^{-3}$, л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹	lg β	M : L	t _{нагр} , мин	Литература
Ru (II)—КО	583	2.7–4.0	28800	10.89	2:1	90	[30, 39]
Ru (III)—КО	Плечо 500–600	4.2–4.7	12000 7700	9.60 9.95	1:2	70	[37, 39]
Ru (IV)—КО		4.2–4.7	7600	9.92	1:2	70	[39]
Ru (III)—КО	575	6.0–6.6	3300	6.74	1:1	Без	
Ru (IV)—КО	575	6.0–6.6	3200	6.72	1:1	нагревания	[28, 29, 39]
Ir (IV)—КО	570	6.0–6.1	?	?	2:1	”	
Ir (IV)—КО	570	6.0–6.1	1100	5.33	1:1	”	[32, 39]
Ir (IV)—КО	570	6.0–6.1	8600	8.91	1:2	”	
Pt (IV)—КО	570	6.0–6.2	1500	5.70	1:1	”	[32, 39]
Pd (II)—КО	518	1.1–1.7 н. HClO ₄	26000	10.30	1:2	2–3	[34]
Pd (II)—КО	520	1.2–2.6	18000	?	1:2	Без	[35]
Pd (II)—КО	595	5.8–6.2	73000	?	2:1	нагревания	[36]
	520	5.8–6.2	28500	?	1:1	”	
Rh (III)—КО	520	2.7–3.3	?	3.45	1:1	60	[38]
	598				2:1		
Os (IV)—КО	500	5.0–6.0	5800	7.83	1:2	15	[40]

Согласно нашим исследованиям [39], ионы Ru (III) взаимодействуют с КО также при комнатной температуре при pH 6.0–6.6: максимум светопоглощения этого комплекса наблюдается при длине волны 575 нм ($\epsilon_{575} = 3.3 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹), а условная константа устойчивости имеет значение $5.49(\pm 0.09) \cdot 10^6$.

Нами впервые изучено комплексообразование ионов Ru (IV) с КО. Установлено, что ионы Ru (IV) образуют с КО два комплексных соединения в условиях, аналогичных взаимодействию Ru (III) с этим реагентом (табл. 4).

Взаимодействие ионов Ru (IV) с КО при комнатной температуре описано нами в работах [28, 29, 39]. Комплекс характеризуется максимумом светопоглощения при длине волны 575 нм и pH 6.0–6.6 (табл. 4). Нагревание растворов Ru (IV) с КО при pH 4.2–4.7 также сопровождается комплексообразованием [39] (табл. 4). Причем характеристики комплексов (λ , β , ϵ , M : R) ионов Ru (III) и Ru (IV) с КО, которые образуются в одинаковых условиях, имеют близкие значения (табл. 4), что свидетельствует об аналогичном механизме комплексообразования и позволяет определять суммарную концентрацию Ru (III), (IV) в растворе.

Отомо Макото [38] исследовал комплексообразование ионов Rh (III) с КО (табл. 4). Уста-

новлено [38], что ионы Rh (III) взаимодействуют с КО с образованием двух комплексных соединений. При комнатной температуре образуется малоустойчивое координационное соединение синего цвета (λ_{\max} 598 нм, Rh (III) : КО = 2:1); более устойчивый комплекс с λ_{\max} 520 нм образуется в области pH 2.7–3.3 при нагревании растворов около 60 мин. Условная константа устойчивости красного комплекса (λ_{\max} 520 нм), установленная при pH 2.50, имеет значение $2.80 (\pm 0.12) \cdot 10^3$.

Комплексообразование Ir (IV) с КО описано нами в работах [32, 39] (табл. 4). Показано, что в зависимости от избытка реагента ионы Ir (IV) ступенчато взаимодействуют с КО с образованием комплексов различного состава M : R = 2:1, 1:1 и 1:2, причем все три комплекса Ir (IV) с КО максимально поглощают свет при одной длине волны — 570 нм.

Согласно нашим исследованиям, ионы Pt (IV) взаимодействуют с КО в нейтральной среде с образованием малоустойчивого комплексного соединения состава MR с максимумом светопоглощения при λ_{\max} 570 нм [32, 39] (табл. 4). Интенсивность окраски данного комплекса сохраняется постоянным свое значение на протяжении 1 ч после приготовления растворов.

Нами также исследовано комплексообразование

вание ионов Os (IV) с КО (табл. 4) [39, 40]. В результате их взаимодействия в слабкокислой среде (рН 5—6) при нагревании образуется окрашенное соединение с максимумом светопоглощения при длине волны λ_{\max} 500 нм. Эффективный молярный коэффициент светопоглощения данного комплекса состава М : R = 1:2 имеет значение $1.6 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹·см⁻¹.

Детально исследовано комплексообразование ионов Pd (II) с КО [34—36]. Авторы [34] указывают на взаимодействие Pd (II) с КО в 1.1—1.7 М растворах азотной, сульфатной или хлоридной кислоты, причем в среде хлоридной кислоты интенсивность светопоглощения комплекса максимальна. Комплексообразование возможно как без нагревания растворов, так и при нагревании на водяной бане на протяжении 2—3 мин, что ускоряет проявление окраски комплекса. Рассчитанная условная константа устойчивости данного комплекса имеет значение $2.0 \cdot 10^{10}$ (табл. 4).

Данные работы [35] хорошо согласуются с результатами автора [34]. В работе [35] взаимодействие ионов Pd (II) с КО исследовалось при комнатной температуре в средах HNO₃ и H₂SO₄, тогда как максимальная интенсивность окраски комплекса Pd (II) с КО наблюдалась в растворах HClO₄ [34]. Этим, вероятно, и объясняется значительно меньшее значение ϵ_{λ} комплекса, рассчитанное автором. В обеих работах отмечается, что данный комплекс не образуется в среде хлоридной кислоты; это, очевидно, обусловлено большей устойчивостью хлоридного комплекса Pd (II).

В работе [36] взаимодействие ионов Pd (II) с КО исследовалось в слабкокислой среде (рН 5.8—6.2). Установлено, что ионы Pd (II) в одинаковых условиях образуют два координационных соединения с λ_{\max} 595 нм (Pd (II) : КО = 2:1) и 520 нм (Pd (II) : КО = 1:1) (табл. 4).

Образование нескольких комплексных соединений ионов Ru (III), (IV), Rh (III), Os (IV) и Pd (II) с одним реагентом можно объяснить разнообразием форм их существования в растворах.

Таким образом, нами проведено полное исследование комплексообразования платиновых элементов с некоторыми трифенилметановыми красителями — пирокатехиновым фиолетовым, хромазуролом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым методом спектрофотометрии. Впервые установлено существование новых комплексных соединений рутения, осмия, иридия и платины с хромазуролом S, эриохромцианином R и ксиленоловым оранжевым [26—33, 39, 40] (табл. 1). Подтверждено существование описанного в лите-

ратуре комплекса Ru (III) с ксиленоловым оранжевым (рН 4.2—4.7) [37, 39]; результаты наших исследований [39] позволяют опровергнуть данные работы [15] о комплексообразовании ионов Ru (III) с эриохромцианином R. Поскольку данные о взаимодействии ионов Os (IV) с XAS в литературе отсутствуют, проведение таких исследований остается актуальным и ведется нами в настоящее время.

РЕЗЮМЕ. Розглянуто взаємодію трифенілметанових барвників (ТФМ Б) з йонами платинових металів згідно з літературними даними і нашими дослідженнями. Встановлено існування 11 нових комплексних сполук йонів Ru (II,III,IV), Ir (IV), Os (IV) та Pt (IV) з хромазуролом S, еріохромціаніном R і ксиленоловим оранжевим, наведено їх спектрофотометричні характеристики. Розроблено нові ефективні, з кращими характеристиками методи їх визначення, що опубліковані в літературі.

SUMMARY. The ability of triphenylmethane dyes (TPM D) to form of complex connections with inorganic ions has been known for a long time. We considered it expedient to make the review on the interaction of these reagents with ions of platinum metals according to our researches and the data published in literature. The existence of an 11 new complex compounds of Ru(II),(III),(IV), Ir(IV), Os(IV) and Pt(IV) ions with chromeazurol S (XAS), eriochrome cyanine R (ER) and xylenol orange (XO) has been established, their spectrophotometric characteristics have been adduced. The new effective with improved characteristics methods have been worked out.

1. Sangal S.P., Dey A.K. // Mikrochim. Ichnoanal. Acta. -1963. -5, № 6. -P. 993—995.
2. Sangal S.P., Dey A.K. // J. Indian Chem. Soc. -1963. -40, № 6. -P. 464—466.
3. Horiuchi Y., Nishida H. // Bunseki Kagaku. -1967. -16, № 10. -P. 1018—1026.
4. Ishida R. // Bull. Chem. Soc. Jap. -1969. -42, № 4. -P. 1011—1016.
5. Kant R., Srivastava R. // Croat. Chem. Acta. -1981. -54, № 4. -P. 465—472.
6. Тухонов В.Н., Александрова Н.П. // Журн. аналит. химии. -1981. -36, № 2. -С. 242—247.
7. Тухонов В.Н. // Там же. -1982. -37, № 11. -С. 1960—1965.
8. Sum S., Li L. // Fenxi Ceshi Tongbao. -1985. -4, № 3. -P. 14—17.
9. Huang D., Guo J. // Huaxue Shiji. -1989. -11, № 6. -P. 373, 374.
10. Roebisch G., Hofmann W. // Z. Chem. -1979. -19, № 11. -P. 420—421.
11. Chen X., Wang X., Hu Z. // Anal. Lett. -1996. -29, № 6. -P. 1003—1012.
12. Kant R., Prakash O., Kumar S., Mushran S.P. //

- Proc. Natl. Acad. Sci. (India). Sect. A. -1981. -**51**, № 2. -P. 221—227.
13. Saxena K.K., Dey A.K. // Indian J. Chem. -1969. -**7**, № 1. -P. 75, 76.
 14. Sabartova J., Herrmannova M., Malat M., Cermakova L. // Czech. Chem. Zvesti. -1980. -**34**, № 1. -P. 111—117.
 15. Sikarwar M., Gupta K.D., Saxena K.K. // J. Ind. Council Chem. -2002. -**19**, № 1. -P. 19—23.
 16. Тихонов В.Н. // Журн. аналит. химии. -1983. -**35**, № 5. -С. 778—782.
 17. Shigematsu T., Matsui M., Uesugi K. // Bull. Inst. Chem. Res. (Kyoto). -1972. -**50**, № 6. -P. 634—644.
 18. Shrivastawa S.C., Munshi K.N., Dey A.K. // J. Indian Chem. Soc. -1970. -**47**, № 10. -P. 1013, 1014.
 19. Тихонов В.Н., Петухова Е.А., Вацуркина Е.А. // Химия и хим. технол. -1978. -**21**, № 1. -С. 43—45.
 20. Duchkova H., Malat M., Cermakova L. // Czech. Anal. Lett. -1976. -**9**, № 5. -P. 487—495.
 21. Hu J., Xu L., Qian Y., Cai W. // Huaxue Fence. -1996. -**32**, № 1. -P. 41—58.
 22. Sikorska-Tomiczka H. // Chem. Anal. (Warsaw). -1985. -**30**, № 4. -P. 657—663.
 23. Duchkova H., Cermakova L., Malat M. // Chem. Listy. -1977. -**71**, № 5. -P. 535—537.
 24. Duchkova H., Cermakova L., Malat M. // Anal. Lett. -1975. -**8**, № 2. -P. 115—122.
 25. Budesinsky V. // Czech. Chelates Anal. Chem. -1967. -**1**. -P. 15—47.
 26. Врублевська Т., Голас Я., Соловей О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2001. -**40**. -С. 152—154.
 27. Врублевская Т.Я., Соловей О.И. // Завод. лаборатория. -2002. -**68**. № 6. -С. 14, 15.
 28. Врублевська Т.Я., Соловей О.И., Воляник О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2003. -**43**. -С. 126—129.
 29. Solovey O., Golas J., Vrublevska T. // Вопр. химии и хим. технол. -2003. -№ 2. -С. 9—12.
 30. Solovey-Vandersteen O., Vrublevska T., Lang H. // Acta. Chim. Slov. -2004. -**51**. -P. 95—106.
 31. Соловей О.И., Врублевская Т.Я. // Мат-лы междунар. форума "Аналитика и аналитики", Воронеж. -2003. -**4**, № 11. -С. 1—9.
 32. Соловей О.И., Врублевська Т.Я. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. -2004. -№ 1. -С. 120—122.
 33. Соловей-Вандерстен О.И., Врублевська Т.Я., Бонішко О.С. // Вісн. Націон. ун-ту "Львівська політехніка". Хімія, технол. речовин та їх застосування. -2004. -№ 497. -С. 16—19.
 34. Otomo M. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1963. -**36**, № 8. -P. 889—892.
 35. Смирнов С.М. // Тр. 8-го совещ. по химии, анализу и технол. благор. металлов "Анализ и технология благородных металлов". -Новосибирск. -1969. -С. 164—167.
 36. Тихонов В.Н. // Координац. химия. -1986. -**12**, № 8. -С. 1122—1126.
 37. Srivastava S.C., Dey A.K. // Chim. Anal. (Paris). -1969. -**51**, № 3. -P. 131—135.
 38. Otomo M. // Bunseki Kagaku. -1968. -**17**, № 2. -P. 125—129.
 39. Вандерстен Модюї, Ларів О.Л. Автореф. дис. ... канд. хім. наук. -Дніпропетровськ: Український держ. хім.-технол. ун-т, 2004.
 40. Врублевська Т., Бонішко О., Бутинець О. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -**44**. -С. 115—119.
 41. Бишон Э. Индикаторы. -М.: Мир, 1976. -Т. 1.
 42. Аналитическая химия металлов платиновой группы // Под ред. Ю.А. Золотова, Г.М. Варшава, В.М. Иванова. -М.: Едиториал УРСС, 2003.
 43. Мартынов А.П., Новак В.П., Резник Б.Е. // Журн. аналит. химии. -1977. -**3**, № 3. -С. 519—525.
 44. Пилипенко А.Т., Сафронова В.Г., Фалендыш Е.Р. // Укр. хим. журн. -1982. -**48**, № 3. -С. 299—303.
 45. Иванов В.М., Коллазо И., Кастро М.Т. // Журн. аналит. химии. -1988. -**43**, № 4. -С. 606—612.
 46. Nakayama H., Tachiyashiki S., Ishii M. // Anal. Sci. -1989. -**5**, № 5. -P. 619—621.
 47. Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. // Talanta. -1967. -**14**, № 11. -P. 1293—1307.

Львовский национальный университет им. Ивана Франка

Поступила 14.09.2005

УДК 546.541.12.017

Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш

ОСОБЛИВОСТІ ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ Тl—Ti—S

Методом сингулярної триангуляції на основі літературних даних і вивчення фазового складу синтезованих взірців визначено фазові рівноваги у талієвому куті системи Тl—Ti—S. Встановлено квазібінарність шести перерізів Tl_4TiS_4 — Tl_2S (Tl_2TiS_4 , Tl, Ti, S), Tl_2TiS_4 —S та чотирьох вторинних потрійних систем.

У системі Тl—Ti—S виявлено ряд тернарних фаз з перспективними у практичному відношенні властивостями. Зокрема, Tl_4TiS_4 має високу тер-

моелектричну ефективність [1], $TlTi_5S_8$, з каркасною структурою, може використовуватися як базова матриця для суперіонного матеріалу [2], а

© Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, І.Є. Барчій, Є.Ю. Переш, 2007