

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 58, №4, 2005 Химический журнал Армении

УДК 546.98 + 543.25 + 668.8

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II) N,N-
ДИФЕНИЛ- И N,N'-ДИФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ

А. Р. МКРТЧЯН, Г. Г. ДАРБИНЯН, Г. Н. ШАПОШНИКОВА и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступил 25 VI 2004

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие палладия(II) с N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами. Электронные спектры светопоглощения реагирующих компонентов и продуктов реакции свидетельствуют об образовании индивидуального химического соединения. Определены оптимальные для определения палладия(II) концентрации соляной (рН 1,0-7,0 *моль/л*) и серной (рН 1,0-5,0 *моль/л*) кислот. Градуировочные графики линейны в интервале содержаний Pd(II) $3 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ М. Молярный коэффициент светопоглощения ($\epsilon_{330} = 1,6 \cdot 10^4$ *л/моль·см*¹). Разработан метод спектрофотометрического определения палладия(II) указанными производными тиомочевины, который был применен для анализа электролита палладирования.

Рис. 3, библиографических ссылок 10.

В аналитической химии палладия достаточно большое место занимают окрашенные комплексные соединения, образование которых положено в основу спектрофотометрических определений. В последние годы предложены также иные оригинальные методы. Так, например, описан высокочувствительный метод определения палладия с предварительным концентрированием на пене, содержащей триоктиламин [1] (возможно определение 0,1-1000 *нг/г* палладия).

Сорбция палладия кремнеземом, модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, положена в основу спектрофотометрического определения палладия в медно-никелевых рудах и промпродуктах [2]. Кремнезем с привитыми N-пропил-N'-[1-(тиобензилтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами применен для сорбционно-фотометрического определения палладия [3].

Палладий(II) в виде комплекса с 1(5-бром-2-пиридилазо)-2-нафтол-6-сульфоновой кислотой определяют при 690 и 800 *нм* методом "твердофазной" спектрофотометрии [4].

Предложен новый метод двухволновой спектрофотометрии с β -коррекцией, которая позволяет устранить влияние избытка оптически активного реагента [5].

Серусодержащие реагенты довольно успешно применяются при определении палладия(II). В качестве аналитической формы предложен ионный ассоциат меркаптобензимидазолат палладия(II) с однозарядным анионом бромкрезолового пурпурного [6]. Диэтилдитиокарбаминат в присутствии поверхностно-активных веществ был использован для определения палладия в стали и сплавах [7].

Для экстракционно-фотометрического определения палладия применены вновь синтезированные хромогенные реагенты – тиосемикарбазоны фталевого ангидрида [8] и N-аллил-N¹(натрий-*л*-аминобензолсульфонат) тиомочевины [9]. Изучено использование тиомочевины и фенилтиомочевины для спектрофотометрического определения палладия [10]. Представляет определенный интерес изучение взаимодействия палладия(II) с производными тиомочевины – N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевинами с целью разработки спектрофотометрического метода его определения, чему и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор палладия(II) готовили согласно методике [10]. Рабочие растворы N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевин готовили растворением точных навесок перекристаллизованных реагентов в смеси ацетона и этанола (2:3). Оптическую плотность полученных окрашенных соединений измеряли на спектрофотометре “СФ-16”.

Предварительно было установлено, что палладий(II) реагирует с N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевинами в среде соляной или серной кислот с образованием желто-красных нерастворимых соединений. Для получения гомогенных растворов использовали этанол. Спектры светопоглощения реагирующих компонентов приведены на рис. 1, из которого можно заключить, что образуется новое индивидуальное соединение с двумя максимумами светопоглощения при 330-340 и 400 нм.

Изучение влияния кислотности среды на взаимодействие палладия(II) с указанными реагентами показало, что образование комплексного соединения отмечается в широком диапазоне концентраций соляной (рН 1,0-7,0 *моль/л*) и серной (рН 1,0-5,0 *моль/л*) кислот. Растворы с рН выше 1,0 не использовались из-за возможного гидролиза солей палладия(II), а повышение кислотности вышеуказанных значений нецелесообразно. В дальнейшем все измерения проводили при средних концентрациях кислот (1,0-2,0 *моль/л*).

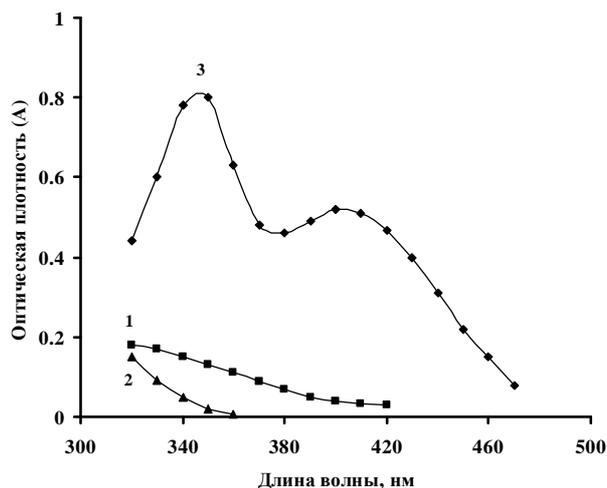


Рис. 1. Спектры светопоглощения: 1 – 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II); 2 – 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины; 3 – 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II) + 5,0 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины + 19,5 мл 2,0 М HCl.

Изучение пределов подчиняемости закону Бэра показало, что градуировочные графики линейны в интервале содержаний палладия(II) $3 \cdot 10^{-5}$ – $3 \cdot 10^{-6}$ М (3,20–0,32 мг/мл) как в серноокислой, так и в солянокислой средах ($\lambda_{\text{макс.}} = 330$ нм, $l = 1,0$ см). Градуировочный график, построенный при $\lambda_{\text{макс.}} = 400$ нм ($l = 5,0$ см), линеен в интервале содержаний палладия(II) $2,1(10^{-4}$ – $7,5(10^{-6}$ М (2,25–0,80 мг/мл).

Средние значения кажущихся молярных коэффициентов светопоглощения ($л \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$) равны: $\epsilon_{330} = 1,73 \cdot 10^4$ (H₂SO₄); $\epsilon_{330} = 1,58 \cdot 10^4$ (HCl) и $\epsilon_{400} = 4,50 \cdot 10^3$ (HCl). При сравнении с соответствующими значениями для тиомочевины $\epsilon_{330} = 4,0(10^3)$ и фенилтиомочевины ($\epsilon_{330} = 5,0 \cdot 10^3$) отмечается увеличение чувствительности определения палладия(II), что следует объяснить появлением в молекулах изученных реагентов второй фенильной группы, повышающей интенсивность окраски.

Состав образующихся комплексных соединений палладия(II) с N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевинами был определен методами мольных отношений (рис. 2) и сдвига равновесия (рис. 3). В серноокислых растворах оба метода однозначно фиксируют образование комплексного соединения при мольном отношении Pd(II):R=1:2. Что касается солянокислых растворов, то регистрируется образование двух комплексов различного состава с $\lambda_{\text{макс.}} = 330$ и 400 нм. При 330 нм оба метода дают Pd(II):R=1:2, а при 400 нм наблюдается соотношение Pd(II):R=1:4. Данные, полученные при использовании N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевин, аналогичны.

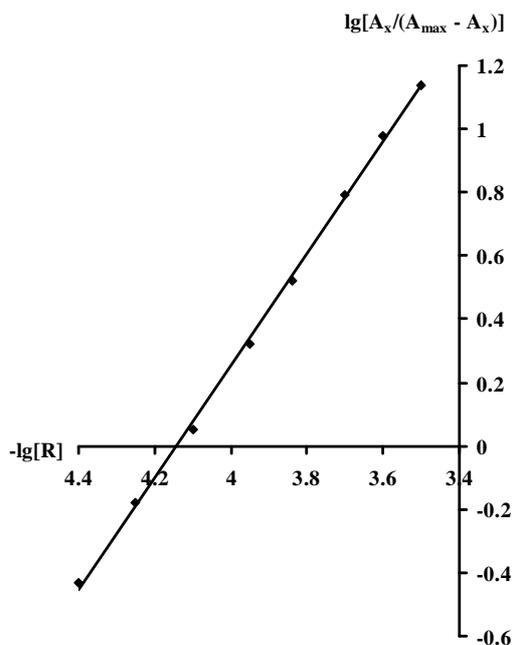


Рис. 2. Определение состава комплексного соединения Pd(II) с N,N-дифенилтиомочевинной методом "сдвига равновесия", $\lambda = 330$ нм. 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II) + переменные объемы $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины; 2,0 М раствор HCl до V = 25,0 мл.

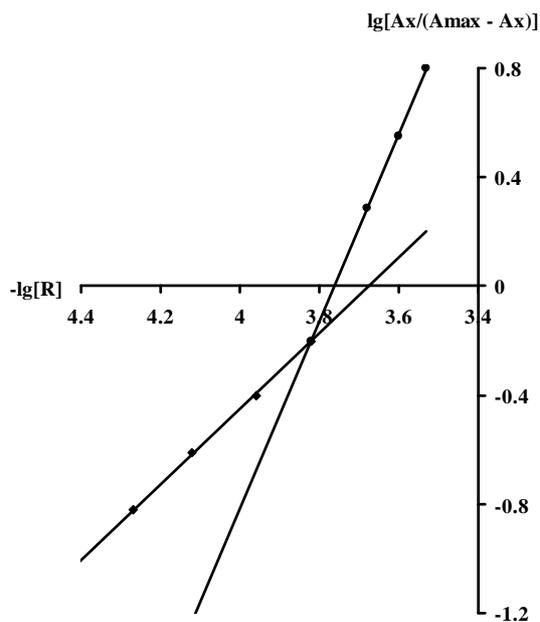


Рис. 3. Определение состава комплексного соединения Pd(II) с N,N-дифенилтиомочевинной методом "сдвига равновесия", $\lambda = 400$ нм. 0,5 мл $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л Pd(II) + переменные объемы $7,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора N,N-дифенилтиомочевины; 2,0 М раствор HCl до V = 25,0 мл.

На основании полученных данных разработан спектрофотометрический метод определения палладия(II) в электролите палладирования.

Ход анализа. К аликвотному объему пробы электролита добавляют соляную кислоту в количестве, необходимом для создания оптимальной кислотности среды (2,0 М по HCl), 1,0 мл 0,5% раствора N,N-дифенил- или N,N¹-дифенилтиомочевины. Доводят объем до 25,0 мл в мерной колбе этанолом и измеряют оптическую плотность раствора при длине волны 330 нм ($t = 1,0$ см).

Образец электролита палладирования был проанализирован по предложенной методике и по разработанной нами ранее амперометрической методике с использованием в качестве реагента N,N¹-дифенилтиомочевины.

Результаты анализа: (0,14±0,01) и (0,15 ± 0,01) мг/мл, т. е. расхождение не превышает 6,6 отн.% Погрешность определения находится в допустимых пределах.

Таким образом, N,N-дифенил- и N,N¹-дифенилтиомочевины могут быть предложены в качестве реагентов для спектрофотометрического определения палладия(II).

ՊԱԼԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ N,N-ԴԻՖԵՆԻԼ-ԵՎ N,N¹-ԴԻՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ

Ա. Ռ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Ուսումնասիրվել է N,N-դիֆենիլ- և N,N¹-դիֆենիլթիոմիզանյութերի փոխազդեցությունը պալադիում(II)-ի հետ սպեկտրոֆոտոմետրիկ եղանակով: Փոխազդող բաղադրիչների, ինչպես նաև ռեակցիայի արգասիքների լուսակլանման էլեկտրոնային սպեկտրները վկայում են ինդիվիդուալ քիմիական միացության գոյացման մասին: Պարզվել են պալադիում(II)-ի որոշման համար օպտիմալ աղաթթվի (pH 1,0-7,0 մոլ/լ) և ծծմբական թթվի (pH 1,0-5,0 մոլ/լ) կոնցենտրացիաները: Աստիճանավորման կորերը գծային են պալադիում(II)-ի $3 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ Մ պարունակության տիրույթում: Լուսակլանման մոլային գործակիցը՝ $\epsilon_{330} = 1,6 \cdot 10^4$ լ·մոլ⁻¹·սմ⁻¹: Մշակվել է միզանյութի նշված ածանցյալներով պալադիում(II)-ի սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշման եղանակ, որը կիրառվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտի անալիզի համար:

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II) BY N,N-DIPHENYL- AND N,N¹-DIPHENYLTHIOUREAS

A. R. MKRTCHYAN, H. H. DARBINYAN,
G. N. SHAPOSHNIKOVA and H. G. KHACHATRYAN

The interaction of palladium(II) with N,N-diphenyl- and N,N¹-diphenylthioureas has been studied by means of spectrophotometric method. Electronic absorption spectra of the acting components as well as the reaction products witness formation of the individual chemical compound. Concentration ranges of the hydrochloric (pH 1.0-7.0 mol/l) and sulphuric (pH 1.0-5.0 mol/l) acids optimal conditions for the determination of palladium(II) have been determined. Graduate plots are linear in the $3 \cdot 10^{-5}$ - $3 \cdot 10^{-6}$ mol/l

Pd(II) content range. Light absorption molar coefficient is $\epsilon_{330} = 1.6 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. A method of spectrophotometric determination of palladium(II) by aforesaid reagents has been developed which has been applied for the analysis of the palladium-plating electrolyte.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Huang Hwa Luan. Chin // J. Spectrosc. Lab., 2000, v.19, №4, p.516. РЖХим 03.18-19 Г123.*
- [2] *Лосев В.Н., Волкова Г.В. // ЖАХ, 1999, т. 54, №2, с. 1254.*
- [3] *Chen J., Wu X. // Spectroscopy and Spectral Analysis, 2000, v.20, №1, p.119. РЖХим 00.16-19 Г191.*
- [4] *Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К. // ЖАХ, 1999, т. 54, №2, с.159.*
- [5] *Хоанг-Вен Гао // Заводская лаборатория, 2001, т. 67, №4, с.19.*
- [6] *Уварова К.А., Годына Н.Ф. // Наукові Праці Донецького держ. техн. унів., 2001, № 33, с.48. РЖХим 03.14-19 Г166.*
- [7] *Kaul K.N., Malik A.K. // Rev. Roum. Chim., 2000, v.45, №3, p.221. РЖХим 02.09-19 Г172.*
- [8] *Salinas F., Espinosa M. // Chem. Anal., 2001, v.46, №2, p.239. РЖХим 02.06-19 Г180.*
- [9] *Ma Donglan, Ling Guosheng // Anal. Lett., 2000, v.33, №12, p.2533. РЖХим 01.01-19 Г151.*
- [10] *Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. // Ученые записки ЕГУ, 2004, №3, с. 65.*