

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ
АРМЕНИЯ

Հայաստանի քիմիական հանդես 59, №1, 2006 Химический журнал Армении

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК.546.98+543.25+668.6

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ(II)
АЛЛИЛТИОМОЧЕВИНОЙ

А. Р. МКРТЧЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 27 VI 2005

Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие палладия(II) с аллилтиомочевинной. Определены оптимальные концентрации серной и хлористоводородной кислот. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале содержаний $5,0 \cdot 10^{-6}$ - $1,4 \cdot 10^{-4}$ М Pd(II) (2 М H₂SO₄) и $1,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,2 \cdot 10^{-4}$ М Pd(II) (2 М HCl). Методами молярных отношений, изомолярных серий и сдвига равновесия определены составы образующихся комплексных соединений. Разработанный метод фотометрического определения палладия(II) аллилтиомочевинной применен для его определения в электролите палладирования.

Рис. 3, библиограф. ссылок 8.

Для спектрофотометрического определения палладия(II) широко применяются органические реактивы. Предложен высокочувствительный спектрофотометрический метод одновременного определения палладия и кобальта. В качестве реагента применен 5-(5-нитро-2-пиридилазо)-2-4-диаминотолуол. Палладий реагирует в сильноокислой среде ($\lambda_{\max} = 592$ нм), а кобальт – при pH 5,0-6,5 ($\lambda_{\max} = 586$ нм). Градуировочный график линеен в интервале 0-1,5 мг/л [1].

Определение микроколичеств палладия(II) в катализаторах каталитическим кинетическим спектрофотометрическим методом основано на реакции восстановления кристаллического фиолетового гипофосфитом натрия, катализируемой палладием в среде ацетатного буфера (pH 5,5). Градуировочный график линеен от 0 до 0,8 мкг/25 мл палладия [2].

Установлено, что палладий реагирует с диэтазонгидрохлоридом с образованием комплексов состава 1:1 и 1:2. Количественная экстракция

диэтизинтетрайодопалладия в хлороформе может быть применена для спектрофотометрического определения палладия [3]. Чувствительный каталитический фотометрический метод определения следов палладия с использованием компьютеризованного фотометра зондового типа описан в работе [4]. Фотометрическое определение палладия в гальванических ваннах может быть проведено в присутствии золота и меди [5].

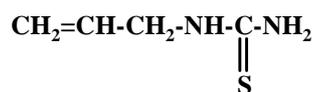
Применение S-ундецилтиуроний хлорида положено в основу определения палладия в рудах экстракционным методом. Экстракция проходит быстро по типу ионнообменных реакций. Высказано предположение об образовании комплексного соединения палладия с возможным участием серы [6].

Тиомочевина и ее производные – фенилтиомочевина [7], N-N-дифенил- и N-N'-дифенилтиомочевины [8], предложены в качестве реактивов для фотометрического определения палладия.

Настоящая работа посвящена изучению взаимодействия палладия(II) с производным тиомочевины – аллилтиомочевиной, разработке метода его фотометрического определения, а также имеет целью сравнение метрологических характеристик вышеуказанных производных тиомочевины.

Экспериментальная часть

Стандартный раствор палладия(II) готовили растворением металлического палладия в азотной кислоте с последующей денитрацией. Раствор аллилтиомочевины (АТМ)



готовили растворением точно взятой навески в дистиллированной воде. Рабочие растворы серной и хлористоводородной кислот готовили разбавлением концентрированных растворов. Оптические плотности измеряли на спектрофотометре “СФ-4А”.

Предварительными опытами было установлено, что при добавлении АТМ к раствору палладия(II) образуются прозрачные растворы желтого цвета. Спектры реагирующих компонентов и продукта химической реакции представлены на рис. 1.

Как следует из приведенных данных, образуется новое индивидуальное соединение комплексного характера. Максимальное и постоянное значение оптической плотности достигается при соотношении Pd(II):АТМ = 1:3 и Pd(II):АТМ = 1:4 соответственно в солянокислой и сернокислой средах. В широком диапазоне концентраций (рН 1-7 М НСl и рН 1-5 М Н₂SO₄) наблюдается постоянство значений оптической плотности.

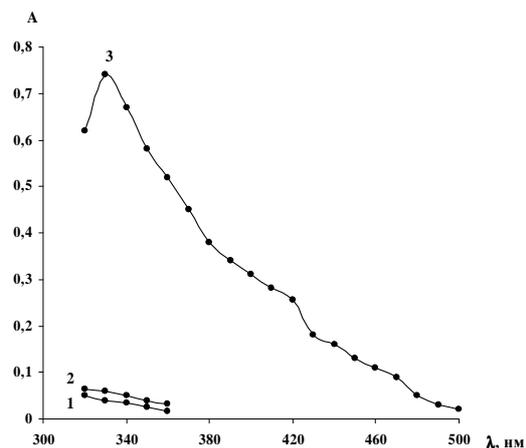


Рис.1. Спектры поглощения ($l = 1 \text{ см}$): 1) $0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-3} \text{ М Pd(II)}$; 2) $0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-2} \text{ М АТМ}$; 3) $0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-3} \text{ М Pd(II)} + 0,2 \text{ мл } 7,572 \cdot 10^{-2} \text{ М АТМ} + 2 \text{ М HCl}$.

В дальнейшем измерения проводили при средних значениях, а именно, в 2 М растворах кислот. Максимальное значение оптической плотности достигается через 5 мин после добавления реагента и остается неизменным в течение 30 мин .

Градуировочный график (2 М соляная кислота) линеен в области в $2,0 \cdot 10^{-5}$ - $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ палладия ($1,06$ - $13,0 \text{ мкг/мл}$). Мольный коэффициент поглощения, рассчитанный по данным градуировочного графика, $\epsilon_{320} \sim 5000 \text{ л } \epsilon \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Градуировочный график для сернокислых растворов линеен в интервале $5 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ - $1,4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$ ($0,53$ - $14,9 \text{ мкг/мл}$). Мольный коэффициент поглощения комплексного соединения палладия с аллилтиомочевинной равен $\epsilon_{320} = 6040 \text{ л } \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

Чувствительность определения палладия в сернокислой среде несколько выше, чем в солянокислой. Состав комплекса палладия(II) с АТМ был определен методами сдвига равновесия и изомолярных серий (рис. 2 и 3).

Как следует из приведенных данных, результаты в солянокислых растворах ($\text{Pd(II):АТМ}=1:3$) отличаются от результатов в сернокислых растворах ($\text{Pd(II):АТМ}=1:4$).

Составы комплексов палладия(II) с АТМ были определены также методом изомолярных серий (рис. 3). Метод изомолярных серий подтверждает данные, полученные как методом мольных отношений, так и сдвига равновесия – в зависимости от природы кислот образуются комплексы различного состава $\text{Pd(II):АТМ}=1:3$ и $\text{Pd(II):АТМ}= 1:4$. Образование последнего регистрируется также и методом амперометрического титрования.

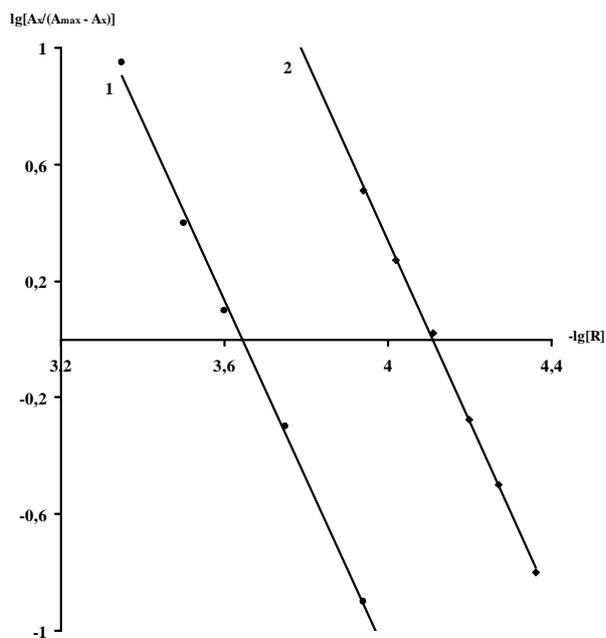


Рис. 2. Определение состава комплекса Pd(II) с АТМ методом сдвига равновесия; 1 – [HCl] = 2 M, $l = 1$ см, $\lambda = 330$ нм; 2 – [H₂SO₄] = 2 M, $l = 1$ см, $\lambda = 330$ нм.

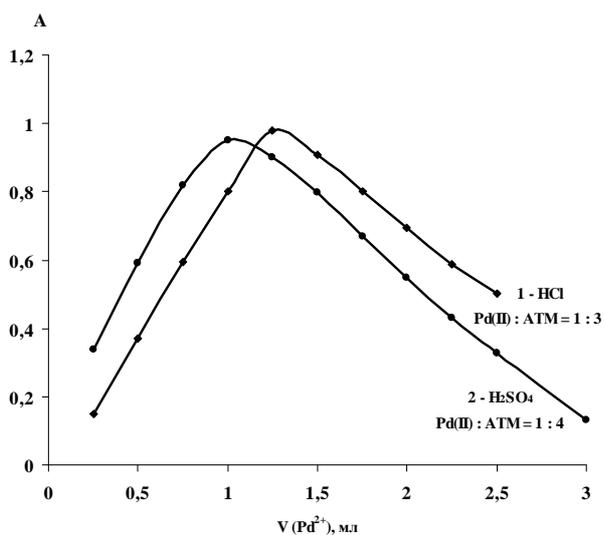


Рис. 3. Определение состава комплекса Pd(II) с АТМ методом изомолярных серий: [Pd(II)] = [АТМ] = 7,572 (10⁻², (V_{сумм.} = 5,0 мл). 1) [HCl] = 0,5 M, $l = 1$ см, $\lambda = 320$ нм. 2) [H₂SO₄] = 2 M, $l = 1$ см, $\lambda = 330$ нм

По-видимому, состав образующихся комплексов можно представить в виде [Pd(ATM)₃Cl]Cl и [Pd(ATM)₄]SO₄. В отличие от аквакомплекса палладия в сернокислой среде, в солянокислых растворах палладий(II) находится в виде

прочного хлоридного комплекса, что затрудняет образование координационно-насыщенного соединения с АТМ.

Полученные данные позволили разработать метод спектрофотометрического определения палладия(II) в электролите палладирования. С этой целью к аликвотной части анализируемого электролита добавляли концентрированную серную кислоту для получения 2,0 М раствора, затем 1,0 мл 0.5% АТМ, доводили объем дистиллированной водой до 25,0 мл и измеряли оптическую плотность растворов по отношению к “холостому” раствору ($l = 1$ см, $\lambda = 330$ нм). Методом добавок получено содержание 2.89 мкг/мл Pd(II). Погрешность определения (2,78%) вполне допустима, что позволяет рекомендовать аллилтиомочевину в качестве реактива для спектрофотометрического определения палладия.

Молярные коэффициенты поглощения окрашенных комплексов, образующихся при взаимодействии палладия(II) с ТМ, АТМ, ФТМ, а также N,N- и N,N¹-ДФТМ, имеют следующие значения, соответственно: $\epsilon(\text{ТМ}) = 4 \cdot 10^3$; $\epsilon(\text{АТМ}) = 5 \cdot 10^3$; $\epsilon(\text{ФТМ}) = 6 \cdot 10^3$; $\epsilon(\text{N,N-ФТМ}) = 1,4 \cdot 10^4$.

Ароматические производные ТМ обеспечивают несколько большие значения молярного коэффициента светопоглощения, однако работать с ними неудобно, поскольку они не растворимы в воде (растворяются в смеси ацетона и этанола). Использование аллилтиомочевины более целесообразно, поскольку она водорастворима, а также более доступна с точки зрения стоимости и простоты синтеза.

ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԱԼԻԼԹԻՈՄՄԻՉԱՆՅՈՒԹՈՎ

Ա. Ռ. ՄԿՐՏՅԱՆ

Սպեկտրաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է պալադիումի փոխազդեցությունը ալիլթիոմիզանյութի հետ: Որոշվել են ծծմբական թթվի և աղաթթվի օպտիմալ կոնցենտրացիաները: Ֆոտոմետրիայի հիմնական օրենքին ենթարկումը նկատվում է $5,0 \cdot 10^{-6} - 1,4 \cdot 10^{-4}$ М Pd(II) (2 М H₂SO₄) և $1,0 \cdot 10^{-5} - 1,2(10^{-4}$ М Pd(II) (2 М HCl) տիրույթում: Մոլային հարաբերությունների, իզոմոլյար սերիաների և հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակներով որոշվել է առաջացած կոմպլեքսային միացությունների բաղադրությունը: Ալիլթիոմիզանյութով պալադիում(II)-ի սպեկտրաչափական որոշման եղանակը կիրառվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտում նրա որոշման համար:

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II) BY ALLYLTHIOUREA

A. R. MKRTCHYAN

An interaction between allylthiourea and palladium(II) has been studied by means of spectrophotometric method. Optimal concentrations of hydrochloric and sulfuric acids have been determined. Subjecting of the data obtained to the photometry's main law is observed within $5.0 \cdot 10^{-6} - 1.4 \cdot 10^{-4} M$ Pd(II) ($2 M H_2SO_4$) and $1.0 \cdot 10^{-5} - 1.2 \cdot 10^{-4} M$ Pd(II) ($2 M HCl$) concentration range. Compositions of the forming complex compounds have been determined by means of molar ratio, isomolar series and equilibrium shift methods. The method of spectrophotometric determination of palladium(II) by allylthiourea has been applied for analysis of palladium-plating electrolytes.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] *Lin Gen-Gi, Cheng Yong-Ging* // Spectroscopy and Spectral Analysis, 2003, v. 23, №5, p. 1021 // РЖХ 04.05-19Г.135.
- [2] *Dong Hui-Ru, Lio Li-Na* // Chinese Journal of Spectroscopy, 2003, v. 20, №1, p. 39 // РЖХ 04.02-19Г.166.
- [3] *Miciuk W., Regulska E., Puzanowska H.* // Journal of Trace and Microprobe Technique, 2003, v. 21, №4, с. 583 // РЖХ 04.08-19Г.130.
- [4] *Моусави М.Ф., Рахмани А., Барзегар М.* // ЖАХ, 2004, т.59, №1, с.80.
- [5] *Qiu Shan, Qiu Xiang-Chu, Huang Shu-Ming* // Plating and Surface Finishing, 2003, v. 25, №1, p.26 // РЖХ 04.10-19Г.166.
- [6] *Миргород Ю.А., Егорова Г.А., Аникин В.Ю.* // Сб. статей по материалам Первой всероссийской конференции, Орел, изд. «Орлик», 2003, с. 74 // РЖХ 04.11.-19Г.164.
- [7] *Мкртчян А.Р., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Ученые записки ЕГУ, 2004, №3, с. 65.
- [8] *Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г.* // Хим. ж. Армении, 2005, т. 58, №4, с. 26.