

**ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ И АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗОЛОТА (III) И ПЛАТИНЫ (IV)
АЛЛИЛ- И ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНАМИ**

Г. Г. ДАРБИНЯН, М. С. АЛЕКСАНИЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет
Армения, 0025, Ереван, ул. А.Манукяна, 1
E-mail: gold@ysu.am

Поступило 10 V 2014

Методами потенциометрического и амперометрического титрования изучено взаимодействие золота (III) и платины (IV) с аллил- и фенилтиомочевинами. Определены оптимальные условия протекания химических и электрохимических процессов. Установлены пределы концентраций указанных металлов, подчиняющихся основному закону амперометрии при титровании по катодному и анодному токам. Фенилтиомочевина применена для определения золота (III) в стандартных растворах. Относительная ошибка определения не превышает 0.23%.

Рис. 1, табл. 1, библиографические ссылки 10.

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия золота (III) и платины (IV) с производными тиомочевина — аллил- и фенилтиомочевинами, методами потенциометрии и амперометрического титрования и разработка метода их определения в стандартных растворах.

Определение микроколичеств платины требует предварительного концентрирования. Используя сульфидный расплав в качестве коллектора, платину осаждают в виде сульфида, затем растворяют в смеси HCl и HNO₃ с последующим атомно-абсорбционным определением [1]. Изучен процесс извлечения Pt (IV) и Pd (II) из солянокислых растворов жидкими мембранами дифенилтиомочевина-1,2-дихлорэтан в условиях гальваностатического электролиза. Pt (IV) транспортируется через жидкую мембрану с катионом комплекса палладия [2].

Определение платины и палладия в налете на медном аноде проводится методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с применением концентрирования путем пробирной

плавки со свинцом. Относительное стандартное отклонение <0.03 . Доверительный интервал определения составляет 94.0-98.0% для платины и 99.0-108.8% для палладия [3]. Для определения платины в катализаторе на основе оксида алюминия предложена сложная система определения – выделение платины и родия из растворов после автоклавного вскрытия катализатора кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N'-пропилтиомочевинной с последующим определением платины люминесцентным методом [4]. Разработана высокоточная методика определения палладия, платины и родия в автомобильных катализаторах с применением масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой с мультиколлектором [5].

Описан атомно-спектральный метод определения золота, серебра и палладия, основанный на образовании устойчивых аммиакатов при pH 9-11 [6].

Предложено ионометрическое определение золота и палладия в электролитах гальванических ванн. Метод отличается простотой, экспрессностью и избирательностью. Для определения был изготовлен пластифицированный ион-селективный электрод на основе поливинилхлорида с пластификатором диоктилфталатом. Предел обнаружения $1 \cdot 10^{-2}$ мг/мл для золота и $5 \cdot 10^{-3}$ мг/мл для палладия [7].

Из вышеприведенного обзора литературы видно, что при определении малых концентраций платины и золота применяются сложные, так называемые «гибридные» методы анализа. Обладая высокой чувствительностью, они представляют собой сложные и дорогостоящие системы, что затрудняет их широкое применение. Между тем, для определения высоких концентраций указанных металлов вполне оправдано применение «классических» методов анализа – спектрофотометрических и электрохимических.

В аналитической химии золота и платины существенное место занимают серосодержащие реагенты, как например, меркаптобензотиазол, тиосульфат, тионалид, рубеановодородная кислота, тиосалициловая кислота, унитиол [8], тиомочевина [9].

Экспериментальная часть

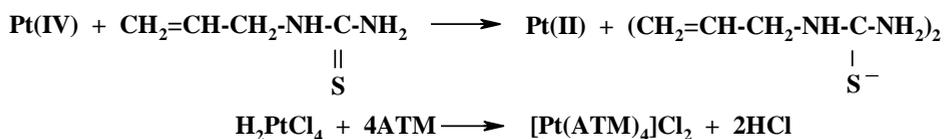
Раствор платины (IV) ($H_2[PtCl_6]$) готовили растворением платины («х.ч.») в смеси соляной и азотной кислот при нагревании. Отсутствие оксидов азота проверяли по реакции с дифениламином, раствор золота (III) – растворением навески $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ в 0.1 моль/л растворе хлорида натрия. Рабочий раствор аллилтиомочевинной (АТМ) готовили растворением точно рассчитанной навески перекристаллизованного препарата в дистиллированной воде, фенолтиомочевинной (ФТМ) – в этиловом спирте. Потенциометрическое титрование золота(III) и платины (IV)

осуществляли с применением платинового индикаторного электрода в паре с хлорсеребряным электродом сравнения на потенциометре рН-метр-милливольтметр рН-121. Амперометрическое титрование проводили на собранной установке с применением платинового микроэлектрода. Электрод сравнения – ртутно-йодидный. Все титрования проводили при комнатной температуре.

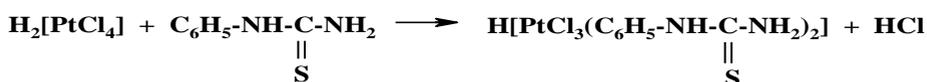
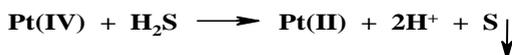
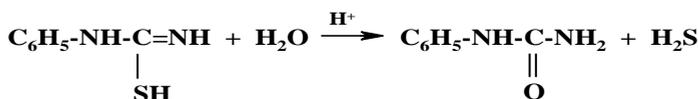
Для выбора подходящего потенциала, обуславливающего диффузионный ток, были сняты вольт-амперные характеристики участвующих в реакциях компонентов: золота (III), платины (IV), АТМ, ФТМ на сернокислых и азотнокислых фонах. Следует отметить, что реагенты дают волну анодного окисления при потенциале +1.0-1.4 В. Таким образом, при потенциале +0.2-0.4 В амперометрическое титрование возможно по току восстановления Au (III) и Pt(IV), а при потенциале +1.0-1.4 В – по току окисления реагентов. Кривые титрования будут иметь _ и _/-образный вид, соответственно.

Амперометрическое титрование Pt(IV) АТМ и ФТМ. Титрование проводили в катодной и анодной областях. Величина диффузионного тока устанавливается быстро, перегиб на кривых титрования четкий, мольные соотношения реагирующих компонентов следующие: Pt(IV):АТМ = 1:6, а Pt(IV):ФТМ = 1:2. Эти соотношения не изменяются в широком интервале кислотности: от 0.1 до 6.0 моль/л по серной и азотной кислотам. Подчиняемость основному закону амперометрии соблюдается в $9.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (АТМ) и $6.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ФТМ) растворах Pt (IV).

Обращает на себя внимание следующее обстоятельство: при использовании АТМ реакция завершается при мольном соотношении Pt(IV):АТМ = 1:6. Аналогичные данные получены и в работе [9], где в качестве титранта была применена тиомочевина. Реакция взаимодействия Pt (IV) и АТМ, по-видимому, идет следующим образом: Pt (IV) восстанавливается до двухвалентного состояния, на что затрачивается 2 моля реагента, затем протекает реакция комплексообразования с участием 4 молей АТМ.

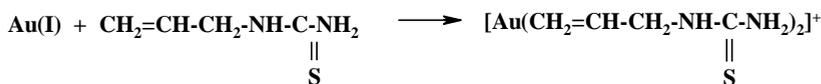
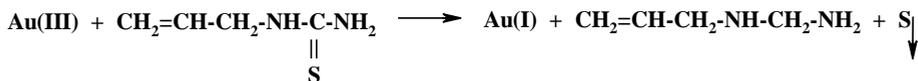


В случае ФТМ затрачивается 2 моля реагента, что, на наш взгляд, можно представить следующей схемой:



При титровании платины указанными реагентами от первых порций титранта образуется осадок оранжево-желтого цвета, который полностью растворяется вблизи конечной точки титрования, придавая раствору желтый цвет.

Потенциометрическое и амперметрическое титрование Au (III) АТМ и ФТМ. Изучение взаимодействия Au (III) с АТМ и ФТМ потенциометрическим методом проводили в широком интервале кислотности от 0.1 до 6.0 моль/л по серной и азотной кислотам. Скачок потенциала соответствует мольному отношению Au (III) : АТМ (ФТМ) = 1 : 3. Резкое изменение потенциала платинового индикаторного электрода свидетельствует об окислительно-восстановительном характере взаимодействия, которое в дальнейшем завершается комплексообразованием.



Система Au(III)-АТМ (ФТМ) была изучена также методом амперметрического титрования при потенциале индикаторного электрода +0.2 и +1.2 В.

Мольное соотношение 1:3 соблюдается: в катодной области в растворах Au(III) с концентрацией $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л (АТМ) и $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ФТМ), в анодной области — соответственно $2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (АТМ) и $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л (ФТМ).

Оба метода однозначно отмечают завершение химических реакций между Au (III) и АТМ (ФТМ) при мольных соотношениях 1:3. Аналогичное соотношение наблюдается и при амперметрическом титровании золота (III) тиомочевинной с применением золотого индикаторного электрода в работе [10], где отмечается восстановление Au (III) до Au (I) при соотношении Au(III):R = 1:1. Исходя из этого взаимодействие Au (III) с АТМ и ФТМ можно представить в виде следующих последовательных реакций:

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о достаточной точности и воспроизводимости предложенного потенциометрического метода определения золота (III) новым реагентом – фенилтио- мочевиной. Относительная погрешность определения 0.23%.

**ԱԼԼԻ- ԵՎ ՖԵՆԻԼԹԻՈՒՐԱՄԻՉԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՄԻՉՈՅՈՎ ՈՍԿԻ (III)-Ի
ԵՎ ՊԼԱՏԻՆ (IV)-Ի ԱՄՊԵՐՄԵՏՐԱՓԱԿԱՆ ԵՎ ՊՈՏԵՆՑԻՄԵՏՐԱՓԱԿԱՆ
ՈՐՈՇՈՒՄԸ**

Ն. Ն. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Մ. Ս. ԱԼԵԿՍԱՆՅԱՆ և Ն. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Պոտենցիաչափական և ամպերաչափական տիտրման եղանակներով ուսումնասիրվել է ալլիլ- և ֆենիլթիոմիզանյուլթերի հետ ոսկ(III)-ի և պլատին(IV)-ի փոխազդեցությունը:

Որոշվել են քիմիական և էլեկտրաքիմիական գործընթացների օպտիմալ պայմանները: Կատոդային և անոդային մարզերում տիտրման համար հաստատվել են նշված մետաղների այն կոնցենտրացիաները, որոնք ենթարկվում են ամպերաչափության հիմնական օրենքին: Ֆենիլթիոմիզանյուլթը կիրառվել է ստանդարտ լուծույթներում ոսկի (III)-ի որոշելու համար պոտենցիաչափական տիտրման եղանակով: Որոշման սխալը չի գերազանցում 0.23%:

**POTENTIOMETRIC AND AMPEROMETRIC DETERMINATION
OF GOLD (III) AND PLATINUM (IV) BY MEANS
OF ALLYL- AND PHENYLTHIOUREAS**

H. H. DARBINYAN, M. S. ALEKSANYAN and H. G. KHACHATRYAN

Yerevan State University

1, A. Manoukyan Str., Yerevan, 0025, Armenia

E-mail: gold@ysu.am

The interaction of gold (III) and platinum (IV) with allyl- and phenylthioureas has been studied by means of potentiometric and amperometric titration methods. The optimal conditions for passing chemical and electrochemical processes have been determined.

Voltamperic characteristics of the components taking part in the reactions – Au (III), Pt (IV), ATU and PhTU have been studied against sulfuric and nitric acid backgrounds to choose appropriate value of the potential providing significant diffusion current. It is necessary to mark that the reagents give anodic oxidation waves at +1.0-1.4 V potentials. Thus it is possible to carry out amperometric titration within +0.2-0.4 V range by reducing current of Au(III) and Pt(IV), while at +1.0-1.4 V by oxidation current of the reagents.

Amperometric titration of Pt (IV) by ATU and PhTU has been carried both in cathodic and anodic fields. The diffusion current values were established rapidly, molar ratios between the interacting components are as follows: Pt(IV):ATU=1:6, and Pt(IV):PhTU=1:2. Such ratios do not change within a wide range of acidity by sulfuric and nitric acids. The conformity with amperometry main law is adhered for $9.0 \cdot 10^{-6}$ - $1.2 \cdot 10^{-3}$ mol/l (ATU) and $6.0 \cdot 10^{-5}$ - $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/l (PhTU) solutions of Pt(IV).

The study of the interaction of Au (III) with ATU and PhTU by means of potentiometric titration method showed that potential jump of the platinum indicator

electrode corresponded to the molar ratio $\text{Au(III):ATU(PhTU)} = 1:3$. Such a sharp change of the indicator electrode potential prove oxidation-reduction character of the interaction, which proceeds to completion by complex formation.

The system $\text{Au(III)-ATU (PhTU)}$ has been also studied by amperometric titration method at indicator electrode potential $+0.2 \text{ V}$ and $+1.2 \text{ V}$.

Molar ratio 1:3 complied: for cathodic field in Au (III) solutions with $2 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (ATU) and $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (PhTU) concentration and in anodic field $2 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (ATU) and $1.6 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ (PhTU) correspondingly.

The two methods unambiguously indicate the completion of chemical reactions of Au (III) with ATU (PhTU) at molar ratio 1:3.

New experimental techniques of potentiometric and amperometric titration of gold (III) and platinum (IV) by the above mentioned reagents have been elaborated on the basis of experimental data described. Phenyltiourea has been applied for determination of gold (III) in standard solutions. Relative deviation values do not exceed 0.23%.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Скиба В.И., Новикова Ю.Н. // Зав. лаб., 2004, т. 70, №8, с. 9.
- [2] Садырбаева Т.Ж. // Вестник КазГУ, 2003, №3, с. 309, РЖХ 04.08-19 Г.113.
- [3] Yang Hong-Sheng, Wong Ting-Long // Chin. J. Spect. Lab., 2004, v. 21, №1, p. 83, РЖХ 05.23-19 Г.168.
- [4] Лосев В.Х., Буйко Е.В., Белоусов О.В., Трофимчук А.К. // Зав. лаб., 2005, т. 71, №2, с.16.
- [5] Simson Lorna A. // J. Anal. Atomspektrom., 2004, v. 19, №9, p. 1244, РЖХ 05.20-19 Г167.
- [6] Рязанова Л.Н., Филатова Т.Г. / Тезисы докладов XVII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 2003, с. 223.
- [7] Резник Л.Б., Амирханова Ф.А. / Химия и химическая технология, Материалы научно-практической конференции, посвященной 40-летию БашГУ, Уфа, 2002, с. 19, РЖХ 03.08-19 Г143.
- [8] Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М., Химия, 1979, с. 160, 230, 234.
- [9] Гавва Н.Ф., Захаров В.А., Сонгина О.А. // ЖАХ, 1976, т. 31, №7, с. 1334.
- [10] Пащенко А.И., Сонгина О.А. // Зав. лаб., 1965, т. 31, №12, с. 1312.