

Химия

УДК 546.98+543.25+668.8

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЛАДИЯ(II) С ТИОМОЧЕВИНОЙ И ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Выявлены оптимальные условия взаимодействия (λ_{max} , кислотность среды, пределы подчиняемости основному закону фотометрии). Методами молярных отношений и сдвига равновесия определены составы образующихся соединений.

Разработаны методики определения палладия(II) в электролите палладирования.

Для колориметрического определения палладия(II) предложены в основном органические реагенты – α -фурилдиоксим, паранитрозодиметиланилин, нитрозодифениламин и др. Между тем ни один из них не может быть применен для определения палладия(II) в растворах с высокой концентрацией нейтральных солей, так как при этом уменьшается интенсивность окраски, сужается интервал оптимальной кислотности, необходимо длительное выдерживание растворов для достижения максимальной окраски [1].

Данные по взаимодействию палладия(II) с тиомочевинной, представленные рядом авторов, довольно противоречивы. Состав тиомочевинных комплексов палладия(II) колеблется от 1:1 до 1:4 [2]. Методами потенциометрии и амперометрии установлено, что в сернокислой среде образуются соединения с молярным соотношением реагирующих компонентов 1:2 и 1:4 [3].

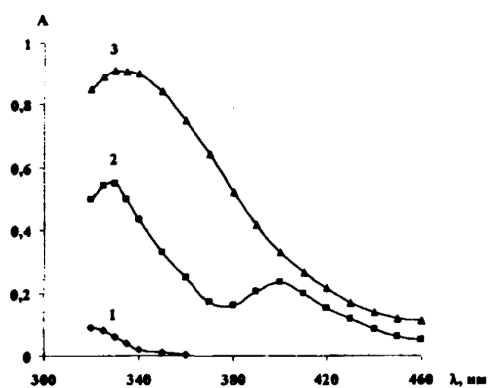
Целью настоящей работы является изучение взаимодействия палладия(II) с тиомочевинной (ТМ) и фенилтиомочевинной (ФТМ) в солянокислых растворах.

Экспериментальная часть. Стандартный раствор палладия(II) готовили растворением металлического палладия в концентрированной азотной кислоте с последующей денитрацией серной кислотой. Рабочие растворы

ТМ и ФТМ были получены растворением точных навесок реагентов, перекристаллизованных соответственно в дистиллированной воде и этаноле.

Оптическую плотность полученных окрашенных соединений измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Предварительными опытами было установлено, что в сернокислых растворах палладий(II) образует окрашенные осадки с ТМ и ФТМ, что делает невозможным их изучение спектрофотометрическим методом.

Изучение электронных спектров светопоглощения соединений палладия(II) с ТМ и ФТМ в солянокислых растворах показало, что при сливании реагентов спектры поглощения существенно отличаются от спектров светопоглощения исходных компонентов, что свидетельствует об образовании нового индивидуального соединения комплексного характера. Наблюдаются четко выраженные максимумы при 330 и 400 нм. С повышением концентрации органических реагентов второй максимум исчезает при мольном отношении Pd(II):R=1:1, а первый – увеличивается и достигает максимального значения при Pd(II):R=1:3 (см. рис.). Указанные мольные отношения не изменяются в пределах концентрации соляной кислоты 0,1–7,0 моль/л.



Спектры поглощения. 1 – 0,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2} M$ Pd(II) на фоне 2,0 M HCl; 2 – [Pd(II)] : [ФТМ]=1:1 на фоне 2,0 M HCl; 3 – [Pd(II)] : [ФТМ]=1:3 на фоне 2,0 M HCl.

Растворы с меньшей кислотностью не изучались из-за возможного гидролиза хлорида палладия(II), а использование более кислых растворов нецелесообразно из технических соображений. В дальнейшем все измерения оптической плотности растворов проводили при концентрации соляной кислоты 2,0 моль/л. Окраска образующихся в системе соединений развивается сразу же

после сливания реагентов и остается постоянной в течение 24 часов. Реагенты (ТМ и ФТМ) добавлялись в десятикратном избытке по отношению к палладию(II).

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в следующем интервале концентраций палладия(II): 0,865–21,6 мкг/мл (ТМ) и 0,210–21,6 мкг/мл (ФТМ). Средние значения кажущихся мольных коэффициентов светопоглощения составляют соответственно $\epsilon_{330} \approx 4000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ (ТМ) и $\epsilon_{330} \approx 5000 \text{ моль}^{-1} \cdot \text{л} \cdot \text{см}^{-1}$ (ФТМ).

Увеличение чувствительности определения палладия(II) следует объяснить появлением в молекуле фенилтиомочевинки группировки $-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$, повышающей интенсивность окраски образующихся соединений.

Исследование состава образующегося соединения палладия(II) с ТМ и ФТМ было проведено методами молярных отношений и сдвига равновесия. В обоих случаях подтверждается образование комплексных соединений при молярных отношениях Pd(II):R=1:1 и Pd(II):R=1:3. Для палладия(II) характерно образование квадратно-планарных комплексов с координационным числом 4 [4]. Известно, что палладий(II) образует комплексные соединения с нейтральными молекулами, содержащими атомы азота, серы, кислорода и других элементов со свободной неподеленной парой электронов. Таковыми являются, в частности, соединения моно-, ди-, три- и тетрааминового типа [5].

В случаях с ТМ и ФТМ комплексообразование происходит за счет координации через атом серы, поэтому соединения, образующиеся при взаимодействии палладия(II) с ТМ и ФТМ, можно представить следующим образом: $H[PdRCl_3]$ и $[PdR_3Cl]Cl$, где R – ТМ или ФТМ.

На основании полученных данных предложен метод определения палладия в электролите палладирования. С этой целью к аликвотному объему электролита добавляли соляную кислоту до концентрации 2,0 моль/л в конечном растворе, 1 мл 0,5%-го раствора ТМ или ФТМ, доводили до 25,0 мл дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при длине волны 330 нм ($l=1$ см). Данные представлены в таблице.

Определение палладия(II) в электролите палладирования

амперометрическим методом, мг/мл (ТМ)	Определено Pd(II)			
	фотометрическим методом			
	мг/мл (ТМ)	погрешность, % отн. (ТМ)	мг/мл (ФТМ)	погрешность, % отн. (ФТМ)
0,2605	0,2839	8,25	0,2918	2,9

Как видно из приведенных данных, погрешность определения находится в допустимых пределах, а тиомочевина и особенно фенилтиомочевина могут быть использованы для определения палладия(II) фотометрическим методом в солянокислых растворах палладирования.

Кафедра аналитической химии

Поступила 12.06.2003

ЛИТЕРАТУРА

1. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. М.: Мир, 1964, с. 640.
2. Бардин М.Б. – Журнал аналитической химии, 1964, т. 19, № 10, с. 1228.
3. Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Информационные технологии и управление. Ер., 2003, т. 1, № 2, с. 194.
4. Перрин Д. Органические аналитические реагенты. М.: Мир, 1967, с. 344.
5. Химическая энциклопедия (гл. ред. И.Л. Кнунянц). М.: Научное изд-во «Большая российская энциклопедия», 1998, т. 3, с. 441.

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

ԹԻՈՍԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ
ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ՓՈՆԱԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ
ՍՊԵԿՏՐՈՒՄՍԱՉԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Սպեկտրալուսաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է թիոմիզանյութի և ֆենիլթիոմիզանյութի հետ պալադիում(II)-ի փոխազդեցությունը: Հաստատվել են փոխազդեցության օպտիմալ պայմանները (λ_{max} , միջավայրի թթվությունը, լուսաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահմանները): Մոլային հարաբերությունների և հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակներով որոշվել է զոյացող միացությունների բաղադրությունը:

Մշակվել են պալադիումապատման էլեկտրոլիտում պալադիումի սպեկտրալուսաչափական քանակական որոշման եղանակներ:

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

INVESTIGATION OF INTERACTION OF PALLADIUM(II)
WITH THIOUREA AND PHENYLTHIOUREA USING
SPECTROPHOTOMETRIC METHOD

Summary

The interaction of palladium(II) with thiourea and phenylthiourea has been studied using spectrophotometric method. Optimal conditions for this interaction have been estimated (λ_{max} , medium acidity, the range of Submittance to the photometry main law). The composition of compounds formed in the system has been determined by means of the two methods: molar ratio and equilibrium shift methods.

Some methods have been elaborated for spectrophotometric determination of palladium in the galvanic electrolyte.