ԵՐԵՎԱՆԻ ՊԵՏԱԿԱՆ ՀԱՄԱԼՍԱՐԱՆԻ ԳԻՏԱԿԱՆ ՏԵՂԵԿԱԴԻՐ  
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ ЕРЕВАНСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА

Բնական գիտություններ 3,2004 Естественные науки

Химия

УДК 546.98+543.25+668.8

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПАЛЛАДИЯ(П) С ТИОМОЧЕ-  
ВИНОЙ И ФЕНИЛТИОМОЧЕВИНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ

МЕТОДОМ

Выявлены оптимальные условия взаимодействия кислотность

среды, пределы подчиняемости основному закону фотометрии) Методами молярных отношений и сдвига равновесия определены составы образую­щихся соединений.

Разработаны методики определения палладия(Н) в электролите пал ли­дирования.

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

Данные по взаимодействию палладия(П) с тиомочевиной, представлен­ные рядом авторов, довольно противоречивы. Состав тиомочевинимх комп­лексов палладия(П) колеблется от 1:1 до 1:4 [2]. Методами потенциометрии и амперометрии установлено, что в сернокислой среде образуются соедине­ния с мольным отношением реагирующих компонентов 1:2 и 1:4 [3].

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия палла­дия (П) с тиомочевиной (ТМ) и фенилтиомочевиной (ФТМ) в солянокислых растворах.

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

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

Оптическую плотность полученных окрашенных соединений изме-  
ряли на спектрофотометре СФ-4А. Предварительными опытами было  
установлено, что в сернокислых растворах палладий(П) образует окрашен-  
ные осадки с ТМ и ФТМ, что делает невозможным их изучение спектро-  
фотометрическим методом.

Изучение электронных спектров светопоглощения соединений палла-  
дия^) с ТМ и ФТМ в солянокислых растворах показало, что при слива-  
нии реагентов спектры поглощения существенно отличаются от спектров  
светопоглощения исходных компонентов, что свидетельствует об образова-  
нии нового индивидуального соединения комплексного характера. Наблюда-  
ются четко выраженные максимумы при 330 и 400нл<. С повышением кон-  
центрации органических реагентов второй максимум исчезает при мольном  
отношении Рс1(11):К=1:1, а первый - увеличивается и достигает максималь-

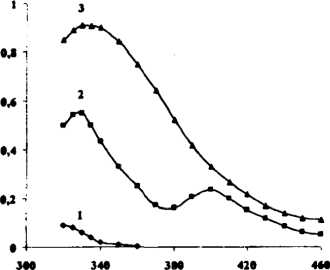
ного значения при Рс1(11):К= 1:3  
(см. рис.). Указанные мольные  
отношения не изменяются в  
пределах концентрации соляной  
кислоты 0,1-7,0моль/л.

Растворы с меньшей кис-  
лотностью не изучались из-за  
возможного гидролиза хлорида  
паладия(И), а использование бо-  
лее кислых растворов нецеле-  
сообразно из технических со-  
ображений. В дальнейшем все  
измерения оптической плот-  
ности растворов проводили  
при концентрации соляной  
кислоты 2,0моль/л. Окраска  
образующихся в системе соеди-  
нений развивается сразу же

после сливания реагентов и остается постоянной в течение 24 часов.  
Реагенты (ТМ и ФТМ) добавлялись в десятикратном избытке по отноше-  
нию к палладию(Н).

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в сле­дующем интервале концентраций палладия(П): 0,865-21,6мкг/мл (ТМ) и 0,210-2\,6мкг/мл (ФТМ). Средние значения кажущихся мольных коэффици­ентов светопоглощения составляют соответственно е33о я^ОООлюль"1 • л • см՜' (ТМ) и е330 «5000-иоль՜1 • л • см՜' (ФТМ).

Увеличение чувствительности определения палладия(П) следует объяс­нить появлением в молекуле фенилтиомочевины группировки -МН-СбРЬ, повышающей интенсивность окраски образующихся соединений.



Спектры поглощения. 1 - 0,5мл 1,0 10 2Л/ Рс1(11)  
на фоне 2,ОМ НС1; 2 - [Рс1(1Г)] : [ФТМ]=1:1 на  
фоне 2,0Л/НС1; 3 - (Р<1(П)]: [ФТМ]=1:3 на фоне  
2,ОМ НС1.

66

Исследование состава образующегося соединения палладия(П) с ТМ и ФТМ было проведено методами молярных отношений и сдвига равно­весия. В обоих случаях подтверждается образование комплексных соеди­нений при мольных отношениях Рс1(11):К=1:1 и Рс1(И):К=1:3. Для палладия(П) характерно образование квадратно-планарных комплексов с координацион­ным числом 4 [4]. Известно, что палладий(П) 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 тетрааминогого типа [5].

В случаях с ТМ и ФТМ комплексообразование происходит за счет координации через атом серы, поэтому соединения, образующиеся при взаимодействии палладия(Н) с ТМ и ФТМ, можно представить следующим образом: Н[Р(Н1С1з] и [РбК3С1]С1, где Я - 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 2,0моль/л в конечном растворе, 1 мл 0,5%-го раствора ТМ или ФТМ, доводили до 25,0мл дистиллированной водой и измеряли оптическую плотность при длине волны ЗЗОнм (1 = \см). Данные представлены в таблице.

Определение палладия(Н) в электролите палладирования

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Определено Р<3(11) | | | | |
| амперометрическим методом, мг/мл (ТМ) | 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(П) 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.

1. Бардин М.Б.-Журнал аналитической химии, 1964, т. 19, № 10, с. 1228.
2. Мкртчян А.Р., Дарбиняи Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. - Информацион­ные технологии и управление. Ер., 2003, т. 1, №2, с. 194.
3. 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.

67

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

ԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ԵՎ ՖԵՆԻԼԹԻՈՄԻԶԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ  
ՊԱևԱԴԻՈՒՄ(11)-Ի ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ  
ՍՊԵԿՏՐԱԼՈՒՍԱՉԱՓԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ամփոփում

Սպեկտրալուսաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է թիոմիզա- նյութի և ֆենիլթիոմիզանյութի հետ պալադիում(11)-ի փոխազդեցությունը: Հաստատվել են փոխազդեցության օպտիմալ պայմանները միջավայրի թթվությունը, լուսաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու սահման­ները): Մոլային հարաբերոությունների և հավասարակշռության տեղաշարժի եղանակներով որոշվել է գոյացող միացությունների բաղադրությունը:

Մշակվել են պալադիումապատման էլեկտրոփտում 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 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.