

Химия

УДК 546.98 + 543.25 + 668.8

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

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

Методом амперометрического титрования изучено взаимодействие палладия(II) с N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами. Регистрируется протекание реакций с мольным отношением реагирующих компонентов Pd(II):R=1:2 и Pd(II):R=1:4. Определение палладия(II) возможно в широком интервале концентраций серной и соляной кислот. Проведена математическая обработка экспериментальных результатов.

Разработана методика амперометрического титрования палладия вышеуказанными реагентами, которая была применена для его определения в электролите палладирования.

Палладий является довольно активным элементом как с электрохимической точки зрения, так и по способности образовывать устойчивые комплексные соединения с рядом органических и неорганических лигандов.

Известны методы амперометрического определения палладия с применением различных электродов [1]. В последние годы развиваются также и другие электрохимические методы, в том числе и «гибридные». Так, например, предложен метод катодной инверсионной вольтамперометрии [2]. Палладий(II) с α (2-бензимидазолом)- α' образует электрохимически активный комплекс, который при pH 5,0 накапливается на ртутном электроде (время накопления 180с).

Дитиопирилметан образует комплексные соединения с рядом благородных металлов (золото, палладий, осмий, платина) и может быть использован в качестве реагента для их потенциометрического определения [3]. Изучены также процессы комплексообразования палладия, золота и серебра с 8-меркаптохинолином и трийодидом калия в аммиачных растворах (хлорид серебра в этих условиях растворяется). Конечное определение проводится методом амперометрического титрования. Возможно также титрование с применением двух индикаторных электродов [4].

Предложен оригинальный метод определения палладия(II) дитизоном с помощью угольного пастового электрода графит-парафин-дитизон (85:9:6

по массе), потенциал накопления 0,9В [5].

Для потенциометрического титрования серебра и палладия предложен новый реагент – антипирилрубеановодородная кислота [6]. Индикаторными электродами являются золото, серебро, палладий.

Возможно кулонометрическое титрование платины и палладия при их совместном присутствии в системе 1,0М соляная кислота +0,1М хлористый этилендиамин (электрод углеграфитовый). Определение проводят путем предэлектролиза, время накопления 10мин при 0,2В. Обратный процесс окисления протекает при +0,4В [7].

Методами потенциометрии и амперометрии изучено взаимодействие палладия(II) с тиомочевинной (ТМ) и фенилтиомочевинной (ФТМ) [8, 9].

Представляет интерес изучение взаимодействия палладия(II) с производными ТМ N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами, чему и посвящена настоящая работа.

Экспериментальная часть. Рабочие растворы N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин (R) были получены растворением точных навесок реагентов, перекристаллизованных из смеси этанол-ацетон (3:2). Приготовление стандартного раствора палладия(II), а также условия амперометрического титрования описаны в [9].

При взаимодействии палладия(II) с N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами образуются желто-красные осадки. На кривых амперометрического титрования, полученных как по току восстановления палладия(II) ($E=+0,1В$), так и по току окисления реагентов ($E=+1,2В$), отмечаются два перегиба, соответствующие мольным соотношениям реагирующих компонентов Pd(II):R=1:2 и Pd(II):R=1:4. Из этого можно заключить, что реакция комплексообразования протекает ступенчато. Расчет концентрации палладия(II) проводят по второй конечной точке титрования.

Изучено влияние кислотности на амперометрическое определение палладия(II) вышеупомянутыми производными ТМ. Титрование осуществимо в широком интервале концентраций серной (рН 1,0–9,0М) и соляной кислот (рН 1,0–9,0М).

Таблица 1

Пределы подчиняемости основному закону амперометрии

Кислотность	$E=+0,1В$	$E=+1,2В$
2,0М HCl	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $8,0 \cdot 10^{-5}М$ или	$8,0 \cdot 10^{-3}$ – $8,0 \cdot 10^{-4}М$ или
	$1,61 \cdot 10^{-3}$ – $8,22 \cdot 10^{-5}мг/мл$	$8,22 \cdot 10^{-1}$ – $8,22 \cdot 10^{-2}мг/мл$
2,0М H ₂ SO ₄	$1,5 \cdot 10^{-3}$ – $8,0 \cdot 10^{-5}М$ или	$8,0 \cdot 10^{-3}$ – $8,0 \cdot 10^{-6}М$ или
	$1,61 \cdot 10^{-3}$ – $8,22 \cdot 10^{-5}мг/мл$	$8,22 \cdot 10^{-1}$ – $8,22 \cdot 10^{-4}мг/мл$

В табл. 1 представлены данные о подчиняемости (интервалы прямой зависимости диффузионного тока от концентрации палладия) основному закону амперометрии в зависимости от природы используемой кислоты и потенциала индикаторного электрода. Наиболее широкий интервал определяемых концентраций палладия(II) отмечается при титровании в

серноокислой среде при потенциале +1,2В (по току окисления реагентов). В солянокислой среде вследствие конкурирующего влияния образующихся хлоридных комплексов чувствительность определения снижается. Кроме того, перегибы на кривых титрования при потенциале +0,1В становятся нечеткими, что вызвано более высокими значениями остаточного тока, обусловленного восстановлением ионов водорода.

Интервал определяемых концентраций палладия(II) N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами практически совпадает с таковым при титровании ФТМ и существенно шире, чем в случае, когда в качестве реагента для определения палладия(II) используется ТМ ($1,5 \cdot 10^{-3}$ – $8,0 \cdot 10^{-5}$ М). Данное явление может быть объяснено эффектом «утяжеления». Применение N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин дает одинаковые результаты.

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты математической статистической обработке (табл. 2).

Таблица 2

*Правильность и воспроизводимость определения палладия(II). V=25мл; n=5; $t_a=2,58$
(платиновый электрод)*

Взято Pd(II), мг/мл	Найдено Pd(II), мг/мл	S_x	S_r	Доверительный интервал	Коэффициент вариации, %
0,1612	0,1860	0,0015	2,04	0,00417	2,51
0,0322	0,0332	0,0003	2,02	0,00083	2,50

Как видно из данных табл. 2, погрешность определения палладия(II) находится в допустимых пределах (не превышает 2,5% относительных).

Разработанная методика была использована для определения палладия(II) в электролите палладирования. Амперометрическое титрование проводили на фоне 2,0М серной кислоты при потенциале +1,2В. Содержание палладия при определении его N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевинами составляет 0,1379мг/мл. При амперометрическом титровании того же раствора с использованием ФТМ найдено 0,1394мг/мл.

Полученные данные свидетельствуют о возможности применения N,N-дифенил- и N,N'-дифенилтиомочевин в качестве реагентов для амперометрического определения микроколичеств палладия.

Кафедра аналитической химии

Поступила 01.06.2004

ЛИТЕРАТУРА

1. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование. М.: Химия, 1979, с. 228.
2. Kim Sing, Cha Ki-Won – Talanta, 2002, v. 57, № 4, p. 675. РЖХ 03.04-19Г, № 186.
3. Щербакова Л.В., Петрова Б.И., Чеботарев В.К. – Изв. Алтайского госуниверситета, 2000, № 3(17), с. 28.
4. Супрунович В.И., Плаксиенко И.А. – Тез. докладов XVII Международного совещания по химии, анализу и технологии платиновых металлов. М.: Изд-во ГЕОХИ РАН, 2001, с. 179.
5. Ваганова М.Л., Горелов И.А. – Тез. докладов Всероссийской конф. с международным участием «Сенсор-2000», «Сенсоры и микросистемы». Санкт-Петербург, 2000, с. 101.

6. Чеботарев В.К., Петрова Б.И. – Тез. докладов V Всероссийской конф. с участием стран СНГ: Электрохимические методы анализа ЭМА-99. М., 1999, с. 231.
7. Иванов А.Б. – Там же, 1999, с. 65.
8. Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. Информационные технологии и управление. Ер.: Энциклопедия-Армения, 2003, т. 1, № 2, с. 194.
9. Мкртчян А.Р., Дарбинян Г.Г., Шапошникова Г.Н., Хачатрян А.Г. – Ученые записки ЕГУ, 2005, № 1, с. 139.

Ա. Ռ. ՄԱՐՏՅԱՆ, Հ. Հ. ԴԱՐԲԻՆՅԱՆ, Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ, Հ. Գ. ԽԱՇԱՏՐՅԱՆ

**ՊԱԼԱԴԻՈՒՄ(II)-Ի ԱՄՊԵՐԱՉԱՓԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ
N,N-ԴԻՖԵՆԻԼ- ԵՎ N,N'-ԴԻՖԵՆԻԼԹԻՈՍԻԶԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ**

Ամփոփում

Ամպերաչափական տիտրման եղանակով ստանափրվել է պալադիում(II)-ի փոխազդեցությունը N,N-դիֆենիլ- և N,N'-դիֆենիլթիումիզանյութերի հետ: Արձանագրվել է փոխազդող քաղադրիչների Pd(II):R=1:2 և Pd(II):R=1:4 մոլային հարաբերակցություններով ռեակցիաների ընթացքը: Պալադիում(II)-ի որոշումը հնարավոր է ծծմբական և քլորաջրածնական թթուների կոնցենտրացիաների լայն տիրույթում: Կատարվել է փորձարարական տվյալների մաթեմատիկական վիճակագրական մշակում:

Մշակվել է վերը նշված ռեագենտներով պալադիում(II)-ի ամպերաչափական որոշման մեթոդիկա, որը կիրառվել է պալադիումապատման էլեկտրոլիտում նրա որոշման համար:

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

**AMPEROMETRIC DETERMINATION OF PALLADIUM(II)
BY N,N-DIPHENYL- AND N,N'-DIPHENYLTHIOUREAS**

Summary

Interaction of palladium(II) with N,N-diphenyl- and N,N'-diphenylthioureas has been studied by means of amperometric titration method. Passing of the reactions has been recorded with Pd(II):R=1:2 and Pd(II):R=1:4 molar ratio between the reacted components. Determination of the palladium(II) is possible within wide concentration range of the sulphuric and hydrochloric acids. Statistical mathematical treatment of the experimental data has been carried out.

Technique for amperometric determination of the palladium using the above-mentioned reagents has been elaborated and applied for its determination in the palladium-plating electrolyte.