

*Х. Я. Левитман, Р. П. Дейч*

## АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ ПРИ ПОМОЩИ РУБЕАНОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

Среди органических реагентов, используемых при амперометрическом определении палладия, значительную группу составляют серусодержащие соединения [1—8]. Рекомендуемые в приведенной литературе методы основаны на окислении титрующего раствора на платиновом электроде, а эквивалентная точка находится по пересечению  $\lambda$ -образных кривых титрования.

Целью настоящей работы явилось выяснение возможности применения в качестве реагента дитиооксамида (рубеановодородной кислоты), который образует с ионом двухвалентного палладия в широком интервале рН труднорастворимое соединение коричневатого-желтого цвета.

Хорошие аналитические свойства рубановодородной кислоты проявились в методах амперометрического определения меди в алюминиевых сплавах [9], таллия [10] и одновременного определения меди и никеля в легированных сталях [11].

Исследования по разработке метода амперометрического определения палладия при помощи рубановодородной кислоты проведены на визуальном полярографе с ртутным каплющим электродом с характеристикой капилляра 1,97 и периодом капания ртути 3,2 сек. Анодом служил насыщенный каломельный электрод.

Регистрация силы тока производилась на зеркальном гальванометре, чувствительность которого могла меняться в широких пределах.

Напряжение в цепи регулировалось реохордом и измерялось вольтметром с ценой деления 0,02 в.

Стандартный спиртовой раствор рубановодородной кислоты был приготовлен по точной навеске дважды перекристаллизованного препарата. Точная концентрация палладия в растворе  $\text{PdCl}_2$  устанавливалась весовым методом по реакции с диметилглиоксимом. Фоном служил ацетатный буфер с рН=5.

Потенциал титрования ( $-0,72$  в) находится в пределах диффузионных токов обоих реагирующих компонентов, что обеспечивает четкие V-образные кривые титрования.

Амперометрическое определение палладия рубановодородной кислотой проводилось следующим образом.

В электролизер вводились последовательно определенный объем 0,002М  $\text{PdCl}_2$ , 1 мл 0,5%-ного желатина, 2 мл 2М  $\text{CH}_3\text{COONa}$ , 2 мл 1М  $\text{CH}_3\text{COOH}$  и вода до общего объема в 20 мл.

Титрованный спиртовой раствор 0,002М  $(\text{CSNH}_2)_2$  добавлялся по 0,1 мл из вмонтированной над электролизером микробюретки.

Полученные в эксперименте значения силы тока корректировались на разведение.

Для выяснения влияния растворенного кислорода на результаты амперометрического определения была проведена серия опытов с про-

дуванием титруемого раствора очищенным азотом и без удаления кислорода.

На рис. 1 изображена типичная для первого случая кривая титрования, а в табл. 1 приведены результаты определения палладия рубeanоводородной кислотой.

Таблица 1

Определение палладия рубeanоводородной кислотой			
Pd мг/20 мл		Ошибка	
взято	получено	мг	% (относ.)
0,1064	0,1070	0,006	+0,6
0,2128	0,2128	0	±0
0,5320	0,5342	0,0022	+0,5
0,6380	0,6306	0,0074	-1,2
0,8510	0,851	0	±0
1,064	1,056	0,008	-0,7

На кривых титрования, проведенного без удаления кислорода, точки более разбросаны. Последнее сказывается на точности метода: погрешность определения возрастает до 4% (относ.).

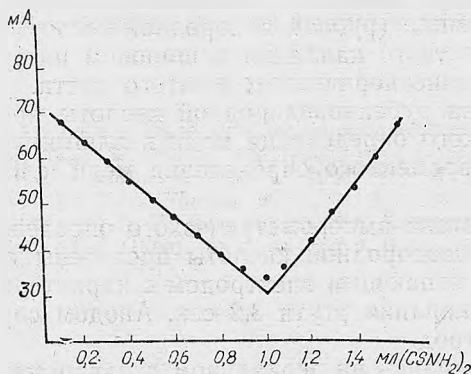


Рис. 1. Титрование раствора  $\text{PdCl}_2$  рубeanоводородной кислотой.

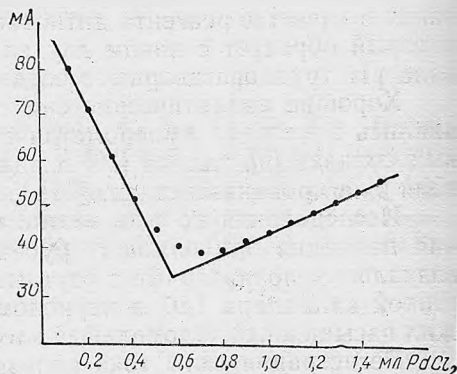


Рис. 2. Титрование рубeanоводородной кислоты раствором  $\text{PdCl}_2$ .

В процессе исследования было установлено, что при титровании  $\text{Pd}^{+2}$  рубeanоводородной кислотой молярное отношение реагирующих компонентов в конечной точке равно 1:1. Это отвечает формуле нормального рубeanата, строение которого было установлено спектрофотометрическим методом [12].

Если определение ведется в обратном порядке, т. е. рубeanоводородная кислота титруется раствором  $\text{PdCl}_2$ , эквивалентная точка смещается влево и близка к такому соотношению реагентов, когда на один атом Pd приходится две молекулы реактива (рис. 2). Такое же явление было обнаружено в методе амперометрического титрования палладия бензотриазолом [13].

Выяснение состава соединения, образующегося при титровании рубeanоводородной кислоты раствором  $\text{PdCl}_2$ , является предметом дальнейшего исследования.

### Выводы

1. Разработан метод амперометрического определения палладия при помощи рубeanоводородной кислоты на фоне ацетатного буфера.

2. Установлено, что в зависимости от порядка прибавления реагирующих компонентов образуются соединения различного состава [Pd:(CSNH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> = 1:1 и 1:2].

#### Л и т е р а т у р а

- [1] А. С. Сухоручкина, Ю. И. Усатенко. Тр. Днепропетр. хим.-технолог. ин-та, 16 (1963). [2] Ю. И. Усатенко, Т. В. Заморская. Зав. лаб., 29 (1963). [3] Ю. И. Усатенко, Т. В. Заморская. В сб.: Новые методы анализа на металлургических и металлообрабатывающих заводах. М., 1964. [4] Ю. И. Усатенко, В. И. Супрунович. Изв. АН ЛатССР, сер. хим., 1 (1963). [5] М. Б. Бардин, Н. С. Баландина, Г. И. Тодорова. Ж. аналит. хим., 19 (1964). [6] Ю. И. Усатенко, К. А. Уварова. Укр. хим. ж., 29 (1963). [7] К. А. Уварова, Ю. И. Усатенко. Науч. тр. Днепропетр. хим.-технолог. ин-та, 12, 2 (1961). [8] O. Tomiček, J. Šihalik, J. Dolezal, V. Simon, J. Zyka. Chem. Listy, 46, 710 (1952). [9] X. E. Левитман, Р. И. Резникова. Изв. АН БССР, 3 (1953). [10] X. Я. Левитман, Л. В. Лаптева. Сб. статей Белорусск. политехн. ин-та, 7. Химия и хим. технология, 31 (1967). [11] X. Я. Левитман, З. А. Кривчик. Зав. лаб., 4 (1955). [12] X. Я. Левитман, Р. П. Дейч. Изв. АН БССР, сер. хим., 4 (1967). [13] R. Wilson, L. Wilson. Analyt. Chem., 28 (1956).