

ANNALES
UNIVERSITATIS MARIAE CURIE-SKŁODOWSKA
LUBLIN—POLONIA

VOL. XIX, 9

SECTIO AA

1964

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Farm. AM w Lublinie

Kierownik: doc. dr Edward Soczewiński

i z Katedry Chemii Ogólnej WSR w Lublinie

Kierownik: prof. dr Jan Krupowicz

Stanisław PRZESZLAKOWSKI,
Maria PRZESZLAKOWSKA

**Kolorymetryczne oznaczanie palladu za pomocą 2-tio-4-amino-5-nitrozo-
-6-hydroksypirymidyny**

**Колориметрическое определение палладия 2-тио-4-амино-5-нитрозо-
-6-оксипиримидином**

**Colorimetric Determination of Palladium with 2-thio-4-amino-5-nitroso-
-6-hydroxypyrimidine**

2-tio-4-amino-5-nitrozo-6-hydroksypirymidyna (TANHP) tworzy barwne związki zespolone z jonami kobaltu, miedzi (II) i niklu w środowisku słabo zasadowym [2, 3]. Położenie grupy $-NO$ w stosunku do $-OH$ nasunęło przypuszczenie, że związek ten powinien tworzyć połączenia kompleksowe również z jonami Pd (II) na podobieństwo innych nitrozo-fenoli [1]. W pracy niniejszej podjęto badanie reakcji tego odczynnika z jonami palladowymi w celu ewentualnego wykorzystania jej do oznaczania kolorymetrycznego tego metalu.

CZEŚĆ DOSWIADCZALNA

Roztwory i aparatura

Roztwór palladu o stężeniu $4 \cdot 10^{-4}$ m przygotowano z palladu met. (spektr. cz.) prod. Johson, Matthey (Anglia) przez rozpuszczenie w wodzie królewskiej, odparowanie do usunięcia kwasów i rozpuszczenie w wodzie zakwaszonej kwasem solnym.

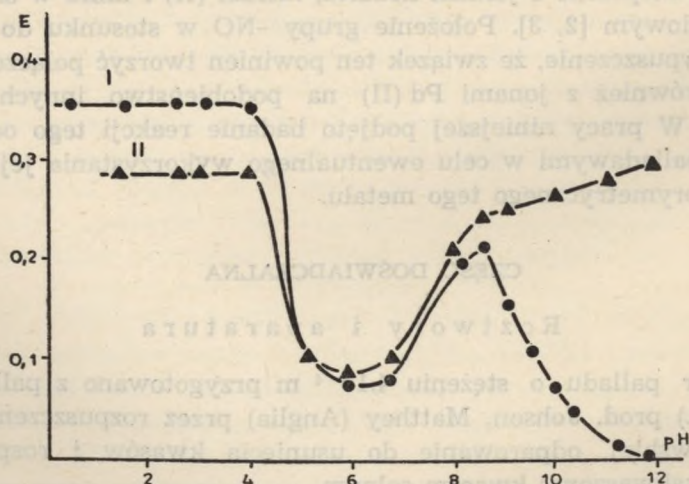
Roztwór TANHP $4 \cdot 10^{-4}$ molowy otrzymano przez rozpuszczenie substancji we wrzącej wodzie zakwaszonej kwasem solnym, a następnie

zobojętnienie do pH 7. TANHP pochodzący ze Spółdzielni Chemicznej „Permedia” Lublin poddawano oczyszczeniu metodą opisaną uprzednio [2]. Jako wzorzec stosowano roztwory TANHSP o odpowiedniej wartości pH .

Do wyznaczania zależności absorpcji światła od długości fali używano spektrofotometru firmy Zeiss VSU 1 i kiuwet kwarcowych o grubości warstwy 10 mm. Fotometr Pulfricha z przystawką „Elpho” i kiuwety o grubości warstwy 5—50 mm stosowano do badania zachowania się kompleksu podczas rozcieńczania i określania wpływu obcych jonów. Pozostałe pomiary kolorymetryczne wykonywano stosując spektrofotometr Spectronic 20 i kiuwety probówkowe o grubości warstwy $\frac{1}{2}$ cala. pH roztworów sprawdzono pehametrem LBS — 3A.

Zależność absorpcji kompleksów palladu od pH , długości fali i czasu

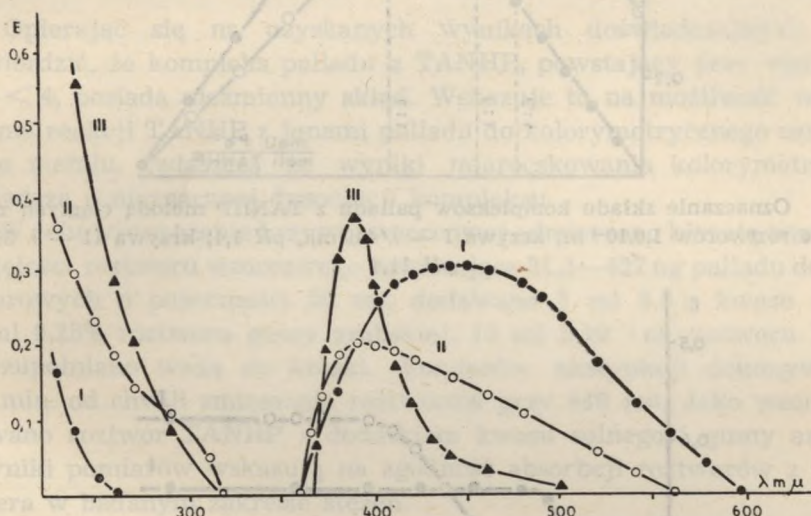
Wstępne badania wykazały, że jony palladu (II) reagują z TANHP w środowisku kwaśnym tworząc koloidowy roztwór barwy żółtej, z którego po kilku godzinach wytrąca się osad barwy brunatnej. W celu stabilizacji roztworu przy następnych doświadczeniach przed wprowadzeniem TANHP dodawano 2 ml 0,25% roztworu gumy arabskiej jako koloidu ochronnego. Ponieważ reakcja palladu z TANHP przebiega już w środowisku kwaśnym, a wzrost pH powoduje obniżenie intensywności zabarwienia, przeto w pierwszym rzędzie zbadano wpływ pH na absorpcję roztworów. Pomiary wykonano dla dwu długości fali: 390 i 440 $m\mu$.



Ryc. 1. Zależność absorpcji kompleksów palladu z TANHP od pH roztworów; stężenie Pd^{2+} $4 \cdot 10^{-5}$ m, stężenie TANHP $8 \cdot 10^{-3}$ m; krzywa I — $\lambda = 440 m\mu$, krzywa II — $\lambda = 390 m\mu$

Z ryc. 1 widać, że roztwory wykazują stałą wartość ekstynkcji w granicach pH 0,5—4,0. Obie krzywe zależności absorpcji od pH przechodzą przez minimum pH 6. Powyżej tej wartości obserwuje się ciągły wzrost absorpcji przy 390 $m\mu$, natomiast absorpcja roztworów odpowiadająca długości fali 400 $m\mu$ początkowo wzrasta ze wzrostem pH osiągając maksymalną wartość przy pH 8,6 (mniejszą jednak niż przy $pH < 4$). Dalszy wzrost pH powoduje szybki spadek absorpcji, a przy pH większym od 11 roztwory wykazują minimalną wartość absorpcji. Wyniki wskazują na powstawanie dwóch kompleksów palladu z TANHP, z których jeden jest trwały przy $pH < 4$, a drugi przy $pH > 11$.

Przypuszczenie to potwierdziły pomiary zależności absorpcji od długości fali (ryc. 2).



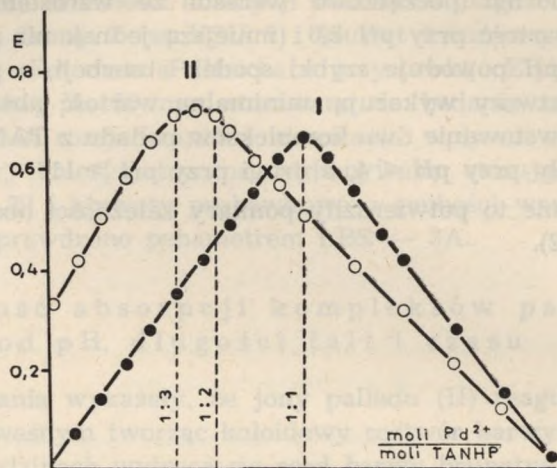
Ryc. 2. Zależność absorpcji roztworów od długości fali; stężenie Pd^{2+} $4 \cdot 10^{-5}$ m, stężenie TANHP $8 \cdot 10^{-5}$ m; krzywa I odpowiada absorpcji przy pH 1,5; krzywa II — pH 7,9; krzywa III — 11,4

Z uzyskanych danych wynika, że w środowisku kwaśnym powstaje kompleks posiadający maksimum absorpcji przy długości fali 440 $m\mu$, natomiast przy wysokich wartościach pH obserwuje się maksimum absorpcji przy 384 $m\mu$.

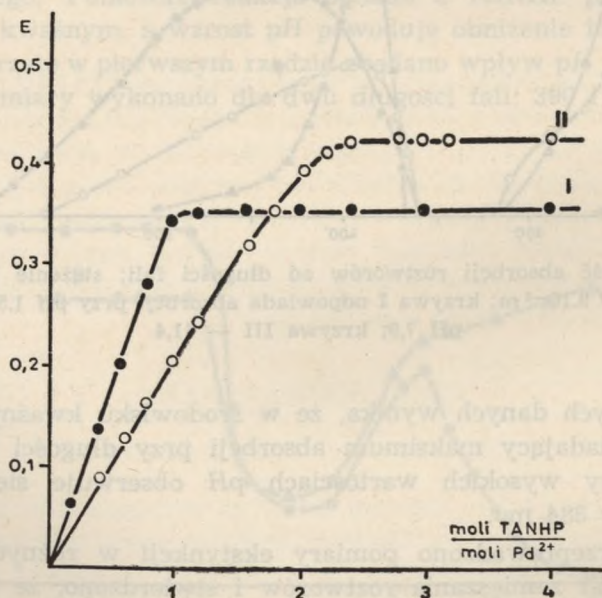
Z kolei przeprowadzono pomiary ekstynkcji w różnych odstępach czasu od chwili zamieszania roztworów i stwierdzono, że przy pH 1,4 ekstynkcja początkowo nieznacznie wzrasta osiągając stałą wartość po upływie 15 min., którą utrzymuje nawet po upływie 48 godz. Przy pH 11,4 ekstynkcja początkowo wzrasta i osiąga stałą wartość po 30 min.

Oznaczenie składu kompleksów w roztworze

W celu wyznaczenia składu kompleksów palladu z TANHP zastosowano metodę zmian ciągłych Joba (ryc. 3) oraz metodę miareczkowania kolorymetrycznego (ryc. 4).



Ryc. 3. Oznaczenie składu kompleksów palladu z TANHP metodą zmian ciągłych; stężenie roztworów $1,6 \cdot 10^{-4}$ m; krzywa I — λ 440 m μ , pH 1,4; krzywa II — λ 390 m μ , pH 11,4



Ryc. 4. Oznaczenie składu kompleksów palladu z TANHP metodą miareczkowania kolorymetrycznego; stężenie Pd²⁺ stałe = $4 \cdot 10^{-5}$ m; krzywa I — λ = 440 m, pH 1,4; krzywa II — 390 m μ , pH 11,4

Z przytoczonych wykresów wynika, że w środowisku kwaśnym powstaje trwały kompleks o stosunku molowym $\text{Pd}^{2+} : \text{TANHP} = 1 : 1$, natomiast przy $\text{pH} 11,4$ kompleks typu $\text{Pd}(\text{TANHP})_2$.

Przeprowadzono również próbę oznaczenia ładunku kompleksu o stosunku molowym $\text{Pd} : \text{TANHP} = 1 : 1$ w aparacie do elektroforezy według Burtona. Zaobserwowano wyraźną migrację barwnego kompleksu do katody, co wskazywałoby, że w środowisku kwaśnym powstaje jon $\text{Pd}(\text{TANHP})^+$.

Próby ekstrakcji kompleksu rozpuszczalnikami organicznymi nie dały pomyślnych wyników.

Wyznaczanie krzywej wzorcowej i ocena powtarzalności wyników

Opierając się na uzyskanych wynikach doświadczalnych, można stwierdzić, że kompleks palladu z TANHP, powstający przy wartościach $\text{pH} < 4$, posiada niezmienny skład. Wskazuje to na możliwość wykorzystania reakcji TANHP z jonami palladu do kolorymetrycznego oznaczania tego metalu, zwłaszcza że wyniki miareczkowania kolorymetrycznego świadczą o nieznacznej dysocjacji kompleksu.

W celu wyznaczenia krzywej wzorcowej odmierzono biuretą wzrastające objętości roztworu wzorcowego zawierające 21,3—427 μg palladu do kolbek miarowych o pojemności 50 ml, dodawano 5 ml 0,5 n kwasu solnego, 2 ml 0,25% roztworu gumy arabskiej, 10 ml $5 \cdot 10^{-4}$ m roztworu TANHP i uzupełniano wodą do kreski. Pomiarów ekstynkcji dokonywano po 30 min. od chwili zmieszania roztworów przy 440 m μ . Jako wzorec stosowano roztwór TANHP z dodatkiem kwasu solnego i gumy arabskiej. Wyniki pomiarów wskazują na zgodność absorbcji roztworów z prawem Beera w badanym zakresie stężeń.

W celu sprawdzenia, czy połączenia palladu z TANHP stosuje się do prawa Beera zbadano zachowanie się roztworu związku podczas rozcieńczenia bez dodatku nadmiaru odczynnika. Dokonano tego przez rozcieńczenie 0,05 n kwasem solnym roztworu wyjściowego o stężeniu kompleksu palladu z TANHP równym $8 \cdot 10^{-5}$ mola. Uzyskane wyniki wskazują na dużą trwałość kompleksu, ponieważ nawet przy 40-krotnym rozcieńczeniu roztworu wyjściowego nie stwierdzono zmian współczynnika absorbcji.

Dla wyznaczenia powtarzalności metody wykonano 14 oznaczeń roztworów o stężeniu palladu 4,27 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Z tych oznaczeń standardowe odchylenie średniego wyniku S obliczone ze wzoru

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{\sum (x_1 - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

wynosi $\pm 0,00932$, a błąd względny precyzji $\bar{v} = \frac{\bar{S}}{\bar{x}} \cdot 100 = \pm 0,218\%$.

Wpływ obcych jonów

Sposób przeprowadzania doświadczeń nad zbadaniem wpływu niektórych obcych jonów na wyniki oznaczania palladu był identyczny jak przy wyznaczaniu krzywej wzorcowej. Wyniki przeprowadzonych oznaczeń przedstawiono w tab. 1.

Tab. 1. Tolerancja obcych jonów przy stężeniu palladu 4 μ g/ml

Wprowadzony jon	Dodany związek	Dopuszczalne stężenie jonu w μ g/ml przy błędzie oznaczenia $\pm 2\%$
Ru ^{3±}	RuCl ₃	1
Pt ⁴⁺	H ₂ PtCl ₆	1
C ²⁺	CuCl ₂	10
Ni ²⁺	NiSO ₄	1000
Co ²⁺	CoCl ₂	200
Au ³⁺	AuCl ₃	2
Cd ²⁺	Cd/NO ₃ / ₂	2000
Ca ²⁺	CaCl ₂	3000
Fe ^{3+*}	FeCl ₃	100
SO ₄ ²⁻	Na ₂ SO ₄	4000
NO ₃ ⁻	NaNO ₃	10000
HPO ₄ ²⁻	Na ₂ HPO ₄	1000
F ⁻	NaF	2000
C ₂ O ₄ ²⁻	H ₂ C ₂ O ₄	1000

* z dodatkiem 1 ml 1% NaF

W identyczny sposób przeprowadzono też analizę roztworu zawierającego oprócz palladu także nikiel, platynę i ruten. Wyniki przedstawiono w tab. 2.

Tab. 2. Analiza syntetycznego roztworu

Nr próbki	Dodano palla u w μ g/ml	Inne jony obecne w μ g/ml			Znaleziono palladu w μ g/ml	Błąd względny %
		Ni ²⁺	Pt ²⁺	Ru ³⁺		
1	4,00	400	1	1	4,03	+ 0,75
2	4,00	400	1	1	4,05	+ 1,25
3	4,00	400	1	1	4,01	+ 0,25

Podsumowanie wyników i wnioski

Badano reakcję TANHP z palladem (II) i stwierdzono, że zależnie od pH roztworu mogą powstawać dwa kompleksy. W środowisku kwaśnym przy $pH < 4$ powstaje kompleks o stosunku molowym $Pd^{2+} : TANHP = 1 : 1$, obdarzony ładunkiem dodatnim i posiadający maksimum absorpcji przy długości fali 440 $m\mu$. W środowisku dość silnie alkalicznym przy $pH 11,4$ powstaje kompleks o stosunku molowym $Pd^{2+} : TANHP = 1 : 2$, wykazujący maksimum absorpcji przy 384 $m\mu$.

Do celów analizy kolorymetrycznej bardziej przydatny jest kompleks o stosunku molowym $Pd^{2+} : TANHP = 1 : 1$ ze względu na dużą trwałość w środowisku kwaśnym (nie przeszkadzają kationy ulegające hydrolizie) oraz na nieznaczną absorpcję samego odczynnika przy długości fali 440 $m\mu$ [2]. Ponieważ kompleks ten, zwłaszcza przy wyższych stężeniach, wykazuje tendencję do koagulacji, celowe jest dla utrzymania stałości absorpcji roztworu dodawanie gumy arabskiej jako koloidu ochronnego. Ze względu na dość powolny przebieg reakcji pomiary absorpcji należy przeprowadzać po 15—30 min. od chwili zmieszania roztworów.

Molowy współczynnik absorpcji kompleksu $Pd(TANHP)$ obliczony z krzywej absorpcji przy $pH 1,5$ i $\lambda_{maxim} = 440 m\mu$ wynosi 7 880, a czułość reakcji dla wartości ekstynkcji 0,01 = 0,13 $\mu g/ml$. Molowy współczynnik absorpcji kompleksu $Pd(TANHP)_2$ jest nieco wyższy i przy $pH 11,4$ i $\lambda_{maxim} 384 m\mu$ wynosi 9 360.

Optymalnym zakresem stężeń palladu są stężenia od 0,4 do 8,5 $\mu g/ml$ przy 10 ml $5 \cdot 10^{-4} M$ roztworu odczynnika w końcowej objętości 50 ml. W przedziale tym zależność absorpcji od stężenia jest prostoliniowa.

PIŚMIENNICTWO

1. Feigl F.: Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press, New York 1949, s. 252.
2. Waksmundzki A., Przeszlakowski S.: Chem. Anal., 9, 69 (1964).
3. Przeszlakowski S., Waksmundzki A.: Chem. Anal., 9, 919 (1964).

РЕЗЮМЕ

Была исследована цветная реакция между 2-тио-4-амино-5-нитрозо-6-оксипиримидином (TANHP) и растворенными солями палладия (II). Установлено оптимальные условия для колориметрического определения этого металла. При применении оптических методов констатировано образование двух комплексных соединений. Комплекс образующийся при значении $pH < 4$ соответствует молярному отно-

шению $\text{Pd}^{2+}:\text{TANHP}=1:1$ и проявляет максимум абсорбции на длине волны 440 м μ . При интервале концентраций палладия 0,4—8,0 $\mu\text{g}/\text{мл}$ этот комплекс подчиняется закону Бера. При значении $\text{pH}>11$ образуется комплекс с молярным отношением палладия: $\text{TANHP} = 1 : 2$. Его максимум абсорбции — на длине волны 384 м μ . Определено влияние некоторых ионов мешающих в опытах.

SUMMARY

The colour reaction of 2-thio-4-amino-5-nitroso-6-hydroxypyrimidine (TANHP) with palladium (II) salts was investigated in order to find the optimal conditions for the colorimetric determination of the metal. The formation of two complex compounds was established by optical methods. The complex formed at $\text{pH} < 4$ corresponds to a molar ratio $\text{Pd}^{2+} : \text{TANHP} = 1 : 1$ and its absorption maximum occurs at 440 m μ . It follows the Beer's law within concentration limits of palladium of 0.4—8.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$. At $\text{pH} > 11$ a complex of molar ratio $\text{Pd} : \text{TANHP} = 1 : 2$ is formed whose absorption maximum occurs at 384 m μ . The effect of ions interfering with the determination is also discussed.