

УДК 541.183.5

А. К. Трохимчук, Е. С. Яновська

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ Pt(IV) НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМІВ ІЗ СІРКОВІСНИМИ ЛІГАНДАМИ, ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА КРЕМНЕЗЕМАХ*

Досліджено процеси сорбції Pt(IV) з кислих розчинів на кремнеземах з ковалентно закріпленими молекулами N-пропіл-N-бензоіл(феніл,аліл)тіосечовини, N-пропіл-N'-(1-діетилтіокарбамід-2,2,2-трихлоретил)сечовини та N-пропіл-N'-(1-(2-тіобензтіазол)-2,2,2'-хлоретил)сечовини. Показано, що найкращими експлуатаційними характеристиками по відношенню до Pt(IV) серед усіх синтезованих ХМК мають кремнеземи з іммобілізованими на поверхні молекулами N-пропіл-N'-алілтіосечовини (АПТСС). Вивчено вплив ультразвуку та присутності тіосечовини у вихідних розчинах на процеси вилучення мікрокількостей платини на АПТСС. Виявлені особливості комплексоутворення на поверхні дозволяють розширити аналітичні можливості хімічно модифікованих кремнеземів.

Останнім часом у зв'язку з розробкою нових методів вилучення та концентрування мікрокількостей іонів благородних металів значна увага приділяється дослідженню сорбційних процесів на поверхні кремнеземів з іммобілізованими сірковмісними молекулами, які проявляють високу сорбційну активність до цих металів [1–5]. У даній роботі розглянута координація Pt(IV) на різного типу кремнеземах з ковалентно закріпленими молекулами N-пропіл-N-бензоіл(феніл,аліл)тіосечовини, N-пропіл-N'-(1-діетилтіокарбамід-2,2,2-трихлоретил)сечовини та N-пропіл-N'-(1-(2-тіобензтіазол)-2,2,2'-хлоретил)сечовини, які представлені в табл. 1. Хімічно модифіковані кремнеземи з ковалентно закріпленими на поверхні молекулами N-пропіл-N'-алкіл(аріл)тіосечовини одержували подібно [3]. Кремнеземи, хімічно модифіковані відповідними сірковмісними похідними тіосечовини, синтезували шляхом взаємодії γ -амінопропілкремнеземів з відповідними ізотіоціанатами [4]. Концентрацію прищеплених лігандів визначали гравіметричним [9] та спектроскопічним [10] методами.

Розчин гексахлороплатинатної кислоти готували згідно з методикою [6] шляхом розчинення точної наважки металічної платини у царській воді. Вміст Pt(IV) у водній фазі визначали спектрофотометричним методом за допомогою SnCl₂ у хлористоводневому середовищі згідно з [5] із використанням спектрофотометра "СФ-26" та циліндричних цільнопайних кювет з притертими пробками ($l = 5$ см). Мікроконцентрації платини (IV) у вихідних та рівноважних розчинах (при $C_M^0 < 1$ мкг/мл) визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-3" з безполум'яним атомізатором у наступ-

ному режимі: сушіння зразка при 100 °С з пропусканням струму азоту — 30 с, попереднє озоління при 300 °С у потоці азоту — 10 с, озоління при 800 °С без потоку азоту — 5 с, атомізація платини при 2650 °С у потоці азоту — 5 с.

Оскільки практична цінність сорбентів значною мірою обумовлена вилученням іонів платини з кислих середовищ, нами вивчені залежності впливу концентрації хлороводневої кислоти на ступінь сорбції Pt(IV) на синтезованих ХМК. Знайдено, що сорбція Pt(IV) на АПТСС, ФПТСС та БПТСС практично не залежить від кислотності середовища (при молярній концентрації HCl = 0.1–3), в той час як на ТБТХСС та ТКТХСС ступінь сорбції платини різко зменшується із збільшенням концентрації кислоти у розчині (рис. 1). Тому більш детально сорбційні процеси Pt(IV) вивчались на ХМК з іммобілізованими молекулами N-пропіл-N'-аріл(алкіл)тіосечовини.

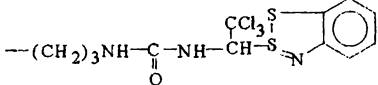
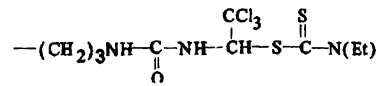
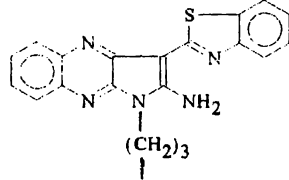
Відомо, що в присутності тіосечовини та її похідних у розчинах Pt(IV) відновлюється до Pt(II). Природно припустити, що подібний процес відбувається і при контакті Pt(IV) з ХМК, що вивчались — у розчинах соляної кислоти іони платини(IV) існують у вигляді комплексів $[PtCl_6]^{2-}$, які на поверхні АПТСС, ФПТСС та БПТСС відновлюються до $[PtCl_4]^{2-}$ з подальшим утворенням тіосечовинних комплексів Pt(II) на поверхні. Це підтверджують дані електронних спектрів дифузійного відбиття (ЕСДВ) одержаних комплексів платини (табл. 2).

За даними табл. 2, в усіх ЕСДВ комплексів платини спостерігаються смуги поглинання лігандів в області 39000 см^{-1} , смуги переносу заряду "метал-ліганд" — біля 32500 см^{-1} , а також смуги

* Робота частково підтримана УНТЦ, проект № 376.

Таблиця 1

Загальна характеристика синтезованих ХМК з іммобілізованими на поверхні сірковмісними лігандами

Силохром (носії)	Формула закріплених лігандів	Скорочена назва одержаного ХМК	Концентрація закріплених лігандів ммоль/г сорбенту
"С-80"	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$	БПТСС	0.07
"С-120"			0.16
"С-80"	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	ФПТСС	0.12*
"С-80"	$-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	АПТСС	0.11
"С-120"			0.46
"КСК-1"		ТБХСС	0.6
"С-120"			0.019
"С-120"		ТКГХСС	0.021
"С-80"		ЛБТПХС	0.0131

Таблиця 2

Характеристика електронних спектрів дифузійного відбиття комплексів Pt(IV) з N-пропіл-N'-бензоіл(феніл, аліл)-тіосечовинними лігандами, іммобілізованими на поверхні кремнеземів

Сорбент	$\nu_{\text{max}}, \text{cm}^{-1}$	
	сорбенту	комплексів Pt(II)
АПТСС	40600	39000
	37000	32600
ФПТСС	39600	25400
	28000	38600
БПТСС		24000
	40500	39600
	36000	32500
		23200

поглинання в області $23500-25500 \text{ cm}^{-1}$, характерні для d-d переходів Pt(II). Смуги поглинання в області 32500 cm^{-1} обумовлені, швидше за все, дітійонним характером комплексоутворення з появою на поверхні сорбентів хромофору PtS_2Cl_2 .

Таблиця 3

Залежність ступеня сорбції іонів платини на АПТСС в початковій концентрації у розчині в статичному режимі і фоні 0.1 M HCl (маса АПТСС = 0.5 г , $C_{\text{АПТСС}}^0 = 0.46 \text{ ммоль/л}$, $V_{\text{р-нівPt(IV)}} = 25 \text{ мл}$, $\tau_{\text{сорбції}} = 24 \text{ год}$)

$C_{\text{Pt(IV)}}^0$	$[\text{PtCl}_4]$	Ступінь сорбції, %
моль/л		
$7.00 \cdot 10^{-5}$	$6.0 \cdot 10^{-7}$	91.43
$3.50 \cdot 10^{-5}$	$2.4 \cdot 10^{-6}$	93.14
$7.00 \cdot 10^{-5}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	94.86
$1.05 \cdot 10^{-4}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	96.55
$2.09 \cdot 10^{-4}$	$5.0 \cdot 10^{-6}$	97.60
$3.47 \cdot 10^{-4}$	$6.0 \cdot 10^{-6}$	98.27
$6.93 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	98.27

Результати дослідження швидкості встановлення сорбційної рівноваги при вилученні Pt(IV) з кислих розчинів на АПТСС, ФПТСС та БПТСС наведено на рис. 2. Видно, що рівновага в системі "розчин платини (IV)—АПТСС" при механічному перемішуванні встановлюється за 1—1.5 год, для

ФПТСС — за 2 год. На БПТСС сорбція платини відбувається набагато повільніше, ніж на АПТСС та ФПТСС, як і у випадку вилучення Pd(II). Це пов'язано, швидше за все, з особливостями поведінки N'-бензоїлтіосечовинних груп на поверхні кремнезему [3].

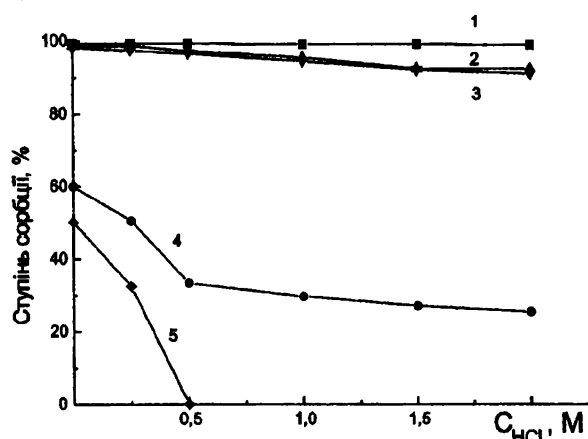


Рис. 1. Вплив кислотності середовища на сорбцію Pt(IV) на синтезованих ХМК: АПТСС (1); ФПТСС (2); БПТСС (3); ТБХТСС (4); ТКХТСС (5).

Як видно з табл. 3, рівноважна концентрація іонів металу в розчині над сорбентом, у певних межах, є постійною величиною. Це явище можна пояснити тим [7], що завдяки обмеженню ступенів свободи іммобілізованих лігандів їх значна частина при $C_L^0 \gg C_M^0$ (де C_L^0 — концентрація іммобілізованих лігандів на поверхні кремнезему, C_M^0 — початкова концентрація металу в розчині) не має ніякого впливу на іони металу, що координуються на поверхні. Виходячи з цього, зрозуміла причина різкого погіршення сорбційної активності сорбентів по відношенню до певного металу при певному переході від макро- до мікроконцентрацій: зі зменшенням ступеня заповнення поверхні металом збільшується доля іонів металу, що знаходиться у розчині, тобто зменшується значення ступеня вилучення іонів цього металу.

Оскільки в аналізі мікрокількостей благородних металів комплексоутворюючі сорбенти доцільно використовувати, перш за все, для селективного вилучення і попереднього концентрування, то нами вивчені фактори зовнішнього впливу, які сприяють збільшенню ступеня вилучення іонів платини з розчинів, а також прискорюють встановлення рівноважного процесу комплексоутворення на поверхні сорбенту. В якості факторів зовнішнього впливу нами були використані як суто фізичні (дія ультразвукових хвиль та НВЧ-випромінювання), так і суто хімічні (введення тіосечовини у вихідні розчини Pt(IV)).

Відомо, що дія пружних коливань ультразвукового діапазону змінює швидкість гетерогенних реакцій, активуючи фізико-хімічні процеси на межі розподілу фаз, а також збільшуючи площу проходження реакції за рахунок подрібнення твердої матриці сорбенту. Нами були проведені дослідження сорбції Pt(IV) на АПТСС, ТБХТСС та ТКХТСС в ультразвуковій ванні. Для цього використовували експериментальну ультразвукову установку, розроблену на фізичному факультеті Київського університету імені Тараса Шевченка. Дослідження проводили наступним чином: контактну колбу з 0.2500 чи 0.5000 г сорбенту і 25 мл розчину PtCl₄ певної концентрації на фоні 0.1 М HCl поміщали в ультразвукову ванну та піддавали дії ультразвуку протягом 1–7 хв.

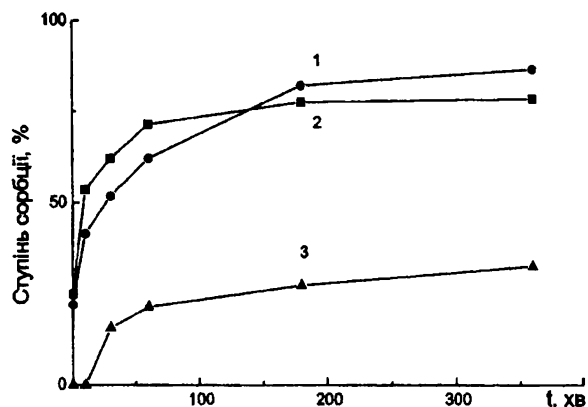


Рис. 2. Кінетика сорбції Pt(IV) на фоні 0.1 М HCl на АПТСС (1), ФПТСС (2) та БПТСС (3) ($C_{Pt(IV)}^0 = 1.045 \cdot 10^{-3}$ М, $C_L^0 = 0.1$ — 0.13 ммоль/г, маса сорбентів 0.5 г).

Одержані результати зведені в табл. 4. Порівнюючи дані цієї таблиці з результатами по сорбції Pt(IV) на цих ХМК при механічному перемішуванні (див. табл. 5), можна зробити висновок, що ультразвук досить суттєво прискорює процеси сорбції платини на хімічно модифікованих кремнеземах. Але його дія має і негативні наслідки, зокрема 5–7-хвилинна дія УЗ-коливань призводить до подрібнення силікагелей до суспензій, що робить практично неможливим відділення твердої фази від рідини після проходження процесів сорбції. Крім того, 100 %-го вилучення платини з досліджувальних розчинів на даних ХМК при дії ультразвуку досягти не вдалось.

Експерименти по вивченню дії НВЧ-випромінювання на процеси сорбції Pt(IV) з розчинів 0.1 М HCl на АПТСС показали, що дія НВЧ-випромінювання, як і ультразвук, суттєво прискорює процеси сорбції, але не дозволяє досягти кількісного вилучення мікрокількостей Pt(IV).

Досить несподівані результати одержано нами при вивченні процесів комплексоутворення Pt(IV) в

Таблиця 4

Кінетика сорбції Pt(IV) з 0.1 М HCl на кремнеземах з іммобілізованими S-вмісними органічними лігандами із застосуванням ультразвуку (тут і в табл. 5 $C_{Pt(IV)}^0 = 1.045 \cdot 10^{-4}$ М, $V_{p-niv} = 25$ мл, маса сорбентів 0.5 г)

Час сорбції, хв	Ступінь сорбції Pt(IV), %		
	АПТСС	ТБТХСС	ТКТХСС
1	94.26	91.38	94.26
2	95.98	91.38	94.26
3	97.13	91.38	94.26
6	97.13	87.37	94.26
24	97.13	85.64	94.26

розчинах хлористоводневої кислоти на АПТСС у присутності тіосечовини у вихідних розчинах (див. рис. 3). Як слідує з цього рисунку, введення невеликих кількостей тіосечовини у вихідні розчини H_2PtCl_6 сприяє підвищенню ступеня сорбції платини, а при $10^2 - 10^4$ -мольних надлишках $Thio$ по відношенню до початкової концентрації Pt(IV) у розчині вдається досягти кількісного вилучення навіть мікрокількостей платини. Встановлено, що вилучення Pt(IV) на АПТСС у присутності тіосечовини відбувається саме за рахунок комплексоутворення і практично не залежить від типу кремнеземної матриці (табл. 6).

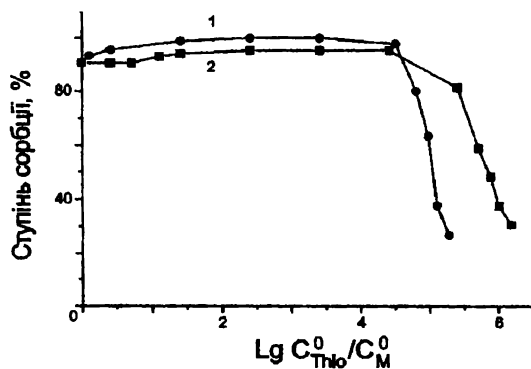


Рис. 3. Вплив концентрації тіосечовини у вихідних розчинах Pt(IV) на ступінь вилучення іонів платини в статичних умовах: 1 — $C_{Pt(IV)}^0 = 0.8$; 2 — $C_{Pt(IV)}^0 = 0.1$ мкг/мл ($C_{HCl} = 0.1$ М).

Ці факти можна пояснити відновленням Pt(IV) до Pt(II) з утворенням тіосечовинних комплексів двовалентної платини, які взаємодіють з поверхнею АПТСС з утворенням різнолігандних комплексів складу $[Pt(APTCC)_2(Thio)_2]Cl_2$. Більш докладно процеси комплексоутворення H_2PtCl_6 з N-пропіл-N'-алілтіосечовинними лігандами, закріпленими на кремнеземах, у присутності тіосечовини описано у [6].

Підтвердженням даних міркувань може бути факт суттєвої зміни швидкості сорбції Pt(IV) на

Таблиця 5

Кінетика сорбції Pt(IV) з 0.1 М HCl на кремнеземах іммобілізованими S-вмісними органічними лігандами при механічному перемішуванні

Час сорбції, год	Ступінь сорбції Pt(IV), %		
	АПТСС	ТБТХСС	ТКТХСС
1	98.47	95.40	94.26
2	98.47	96.55	94.26
3	98.85	96.55	94.26
6	98.85	96.55	97.13
24	98.85	98.47	97.13

АПТСС у присутності тіосечовини. Знайдено, що введення 1000-кратних надлишків тіосечовини у вихідні розчини H_2PtCl_6 дозволяє вже за 1 хв сорбувати на АПТСС 76.6 % від початкової кількості іонів платини у розчині, а за годину досягти кількісного вилучення мікрокількостей платини з розчину над сорбентом. Зміна швидкості сорбції Pt(IV) на АПТСС дозволяє повністю вилучати іони платини в широкому інтервалі концентрацій у динамічному режимі при самовільному пропусканні розчинів H_2PtCl_6 через колонку з АПТСС (маса сорбенту в колонці 0.1 г, діаметр колонки 6 мм, висота шару сорбенту в колонці 7 мм). В той же час без тіосечовини ступінь вилучення тих же кількостей платини в аналогічних умовах складає лише 61—64 %. Крім того, знайдено, що введення $10^2 - 10^4$ -мольних надлишків тіосечовини у вихідні розчини H_2PtCl_6 стабілізує процес вилучення, робить його практично незалежним від кислотності розчинів в області 0.1—3 М HCl.

Отримані результати мають важливе практичне значення з багатьох причин. Як показано вище, введення тіосечовини у вихідні розчини Pt(IV) сприяє збільшенню ступеня сорбції іонів платини на АПТСС і значно прискорює процеси встановлення сорбційної рівноваги. Це дозволяє досягти кількісного вилучення мікрокількостей платини у кислих середовищах як у статичному, так і в динамічному режимах. Крім того, при введенні тіосечовини у розчин відбувається відновлення ряду іонів — Cu(II) до Cu(I), Au(III) до Au(I), Pt(IV) до Pt(II). Завдяки цьому виключається можливість проходження подібних процесів на поверхні АПТСС, що дозволяє значно збільшити строк служби сорбенту і використовувати його в проточно-інжекційному аналізі. І зрештою, постійність ступеня вилучення платини з кислих розчинів, що містять різні мольні співвідношення $Thio:Pt$ (від кількох одиниць до 10^4), дозволяє вводити тіосечовину в розчин для її повної сорбції, орієнтуючись на широкий концентраційний інтервал металу, що визначають. Так, введення у

Таблиця 6

Залежність ступеня вилучення Pt(IV) на АПТСС у присутності надлишків тиосечовини у вихідних розчинах в статичному режимі від типу сорбенту ($V_{\text{вих. р-нів}} = 25$ мл, маса сорбентів = 0.25 г, $C_{\text{Thio}}^0 = 100$ мкг/мл, $\tau_{\text{сорбції}} = 1$ год)

C_{Pt}^0 мкг/мл	$\frac{C_{\text{Thio}}^0}{C_{\text{Pt}}^0}$	Ступінь вилучення платини, %		
		АПТСС на основі силікагелю фірми "Chemapol" (0.1 - 0.2)	АПТСС на основі силох- рому "С-80" (0.2 - 0.35)	Силохром "С-120" (0.2 - 0.35)
0.05	$2 \cdot 10^3$	100	93.24	33.24
0.10	$1 \cdot 10^3$	100	96.67	25
0.68	$1.47 \cdot 10^2$	100	100	
1.36	73.52	100	100	
2.74	36.55	100	100	
5.47	18.27	100	100	

розчин, що аналізують, тиосечовини концентрацією 100 мкг/мл дозволяє проводити кількісну сорбцію платини з розчинів концентрацією 0.1–100 мкг/мл.

Проведені нами дослідження по десорбції іонів платини з поверхні АПТСС 4–6 %-м розчином тиосечовини показують, що величина десорбції залежить від кількості координованої на сорбенті платини і повна десорбція платини в динамічному режимі досягається лише при трьохразовому пропусканні 4–6 % Thio. За допомогою інших елюентів (SnCl_2 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) кращих результатів досягти не вдалось. Враховуючи вищезгадані факти, а також високу селективність АПТСС по відношенню до благородних металів у кислотних розчинах [3], нами запропоновано для одночасного аналізу мікрокількостей платини, паладію, золота та срібла у складних за своїм хімічним складом розчинах застосовувати сорбційно-рентгенофлуоресцентний метод аналізу з використанням АПТСС [7].

Інститут біологічної хімії НАН України, Київ

Надійшла 15.06.98

УДК 546.541.12.017

Л. А. Слободян, І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, М. Ю. Сабов

ФІЗИКО-ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ В СИСТЕМІ $\text{TlSe}—\text{TlCl}—\text{TlBr}$

Класичними методами фізико-хімічного аналізу вивчено фазові рівноваги в тернарній системі $\text{TlSe}—\text{TlCl}—\text{TlBr}$. На основі експериментальних даних побудовано три політермічні перерізи та просторову діаграму стану досліджуваної тернарної системи. Встановлено, що дана система характеризується моноваріантною евтектичною рівновагою $L \rightleftharpoons \alpha + \beta$. Описано області

© Л. А. Слободян, І. Є. Барчій, Є. Ю. Переш, М. Ю. Сабов, 2000

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы сорбции Pt(IV) из кислых растворов на кремнеземах с ковалентно закрепленными молекулами N-пропил-N-бензоил(фенил,аллил)-тиомочевини, N-пропил-N'-(1-диэтилтиокарбамид-2,2,2-трихлорэтил)мочевини и N-пропил-N'-[1-(2-тиобензотиазол)-2',2',2'-хлорэтил]мочевини. Показано, что лучшими эксплуатационными характеристиками по отношению к Pt(IV) из всех синтезированных ХМК обладают кремнеземы с иммобилизованными на поверхности молекулами N-пропил-N'-аллилтиомочевини (АПТМС). Изучено влияние ультразвука и присутствия тиомочевини в исходных растворах на процессы извлечения микроколичеств платины на АПТМС. Выявленные особенности комплексобразования на поверхности позволяют расширить аналитические возможности химически модифицированных кремнезёмов.

SUMMARY. Processes of the sorption of Pt(IV) ions from acidulous solutions on silicas with covalently fixed molecules of N-propyl-N'-benzoyl(phenyl,alil)thiourea, N-propyl-N'-(1-diethylthiocarbamid-2,2,2-trichlorethyl)urea and N-propyl-N'-[1-(2-thiobenzotiazol-2',2',2'-trichlorethyl)urea had been investigated. It has been shown that silicas with immobilized N-propyl-N'-alilthiourea molecules (APTUC) had the best exploiter characteristics among the all synthesised chemically modified silicas. The influence of ultra-sound and presence of the thiourea in starting solutions to the processes of separation of microquantities of platinum on APTUC had been studied. Discovered peculiarities of the formation of complexes on the surface silicas allows to widen analytical possibilities of chemically modified silicas.

1. Тертых В. А., Белякова Л. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -К.: Наук. думка, 1991.
2. Лосев В. Н., Кузенко С. В., Трофимчук А. К. // Журн. аналит. химии. -1997. -51, № 1. -С. 11—17.
3. Власова Н. Н., Пеструнович А. Е., Пожидаев Ю. Н. и др. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. -1989. -Вып. 5. -С. 74—77.
4. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 5. -С. 549—554.
5. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Вовк М. В., Сухан В. В. // Там же. -1992. -58, № 11. -С. 962—965.
6. Гинзбург С. И., Езерская Н. А. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. -М.: Наука, 1972.
7. Трофимчук А. К. // Укр. хим. журн. -1994. -60, № 12. -С. 8—12.
8. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. // Координац. химия. -1996. -22, № 5. -С. 346—348.
9. Бабко А. К., Пятнишкий И. В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
10. Филлипов А. П., Карпенко Г. А. // Теорет. и эксперим. химия. -1978. -14, № 3. -С. 419—423.