

## Фотометрическое определение рения тиосалициловой кислотой

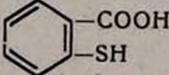
В. М. Тараян и А. Г. Гайбакян

При взаимодействии перренат-иона с тиосалициловой кислотой в присутствии хлорида олова (II) образуется окрашенное в желто-зеленый цвет соединение, раствор которого обладает максимумом поглощения при 380—420 мкм. Методами Остромысленского—Жоба и молярных отношений, а также методом сдвига равновесия установлено, что  $\text{Re}^{\text{V}}$  взаимодействует с реагентом при молярном отношении  $\text{Re}^{\text{V}} : \text{R} = 1 : 2$ . Методами ионообменной хроматографии и электрофореза на бумаге подтвержден анионный характер комплекса. Определены константа нестойкости ( $\approx 1,75 \cdot 10^{-8}$ ) и молярный коэффициент поглощения комплекса (6100). Подчиняемость закону Бера наблюдается в интервале концентраций от 0,4 до 36 мкг/мл. Разработана методика фотометрического определения рения тиосалициловой кислотой применительно к анализу молибденового концентрата.

Из многочисленных реагентов на рений наиболее известны реагенты на соединения рения с валентностью ниже семи. В этой связи нашли себе применение серу- и азотсодержащие неорганические и органические реактивы. Известно также, что салициловая кислота образует комплексные соединения с ионами различных металлов.

Исходя из этого следовало ожидать, что тиосалициловая кислота окажется способной к участию в реакциях комплексообразования с низковалентным рением. Данная работа посвящена изучению взаимодействия тиосалициловой кислоты с рением и разработке нового фотометрического метода его определения.

### Экспериментальная часть

*Реагенты и аппаратура.* Раствор реагента  готов-

вили из препарата марки „х.ч.“ после двухкратной его перекристаллизации из спиртового раствора. Полученный реагент имел температуру плавления  $164^\circ$  (по литературным данным  $164\text{—}165^\circ$ ). Растворы реагента готовили растворением 0,25 г тиосалициловой кислоты в 100 мл концентрированной уксусной кислоты ( $\approx 0,016 \text{ M}$ ). Рабочие растворы перрената готовили разбавлением запасного раствора перекристаллизованного перрената аммония с концентрацией  $5,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ . Раствор хлорида олова (II) получали растворением х.ч. металлического олова в разбавленной соляной кислоте (1:1). При опре-

делении валентности рения в исследуемом комплексном соединении методом Остромысленского—Жоба применяли соответственно разбавленные растворы хлорида олова (II), титр которых перед каждым употреблением вновь устанавливали йодометрически. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4а и на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56.

*Комплексообразование рения с тиосалициловой кислотой. Спектры поглощения.* Спектры поглощения раствора тиосалициловой кислоты и полученного окрашенного соединения низковалентного рения с тиосалициловой кислотой приведены на рисунке 1.

Максимум на кривой светопоглощения тиосалицилатного соединения рения наблюдается в области спектра 380—420 мкм, где светопоглощение самой тиосалициловой кислоты незначительно.

*Влияние рН.* Для обеспечения достаточной концентрации тиосалицилат-аниона следовало избрать сравнительно высокие значения рН исследуемых растворов. Вместе с тем, поскольку перренат-ион с тиосалициловой кислотой непосредственно не реагирует, то требуется введение восстановителя—хлорида олова (II), что в свою очередь влечет за собою необходимость в кислой среде со значениями рН не выше 2. Из сказанного следует, что образо-

вание тиосалицилатного комплекса рения имеет место в узком интервале кислотности. При изменении рН от 0,5 до 1,5 оптическая плотность исследуемого раствора практически не изменялась. По-видимому это говорит как о сравнительно высокой устойчивости рассматриваемого комплексного соединения, так быть может и о том, что тиосалициловая кислота представляет собою относительно сильную кислоту\*, поскольку в заметно кислой среде в равновесии имеются ее анионы.

*Валентность рения в его тиосалицилатном комплексе.* Валентность рения в исследуемом комплексном соединении определялась спектрофотометрическим исследованием системы перренат ион—хлорид олова (II) — тиосалициловая кислота, при этом концентрации

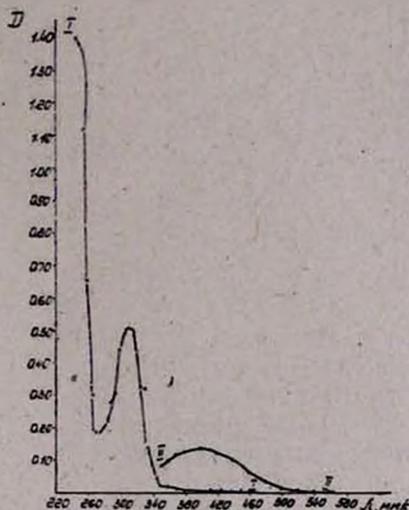
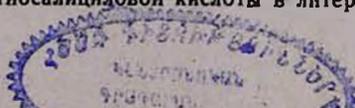


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов: 1.  $2 \cdot 10^{-4}$  М тиосалициловой кислоты; 2. Смеси растворов;  $2,16 \cdot 10^{-5}$  М перрената.  $2 \cdot 10^{-4}$  М тиосалициловой кислоты и 0,042 М хлорида олова (II).

\* Данные о константе диссоциации тиосалициловой кислоты в литературе обнаружить не удалось.



перренат-иона и хлорида олова (II) были переменными, а концентрация тиосалициловой кислоты, присутствующей в большом избытке, сохранялась постоянной. Соответствующие кривые светопоглощения приведены на рисунке 2.

Согласно данным, представленным на рисунке 2, наибольшим светопоглощением обладает раствор, в котором на 1 г-ат семивалентного рения введен 1 моль восстановителя — хлорида олова (II). Следовательно наиболее интенсивно окрашен тиосалицилатный комплекс пятивалентного рения. Другие ступени восстановления рения дают слабоокрашенные комплексы или вовсе не дают их.

Таким образом, процесс восстановления перрената хлоридом олова (II) в присутствии тиосалициловой кислоты можно выразить следующим схематичным уравнением:

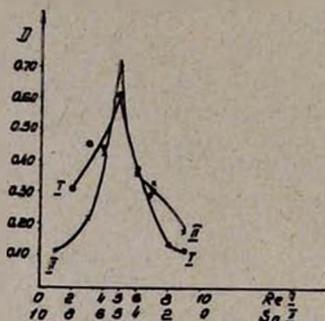
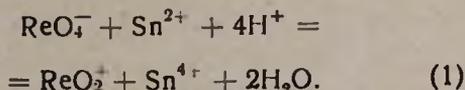


Рис. 2. Изомолярная серия растворов перренат — хлорид олова (II) с общей концентрацией (в присутствии избытка тиосалициловой кислоты): 1.  $4,32 \cdot 10^{-4}$  М ( $l = 20$  мм); 2.  $8,64 \cdot 10^{-4}$  М ( $l = 10$  мм).

*Стехиометрические коэффициенты в реакции пятивалентного рения с тиосалициловой кислотой.* Исследование осуществлялось: 1) методом изомолярных серий Остромысленского—Жоба, 2) методом молярных отношений (методом насыщения) 3) методом сдвига равновесия [1].

Данные полученные методом изомолярных серий, представлены на рисунке 3.

Максимумы на приведенных кривых соответствуют отношению  $\text{Me} : \text{R}$  ( $\text{M}$  — рений (V),  $\text{R}$  — реагент), равному 1 : 2, при различных длинах волн (400 и 440 мкм). Это говорит о том, что при данной концентрации реагирующих компонентов в исследуемой системе образуется лишь один комплекс. Результаты, полученные при постоянной концентрации рения и переменной концентрации реагента, представлены на рисунке 4 и совпадают с результатами, полученными методом изомолярных серий, т. е. и в этом случае молярное отношение  $\text{Me} : \text{R} = 1 : 2$ .

Для определения значения коэффициента  $n$  в уравнении реакции пятивалентного рения с тиосалициловой кислотой:  $\text{M} + n\text{A} \rightleftharpoons \text{MA}_n$  был использован и метод сдвига равновесия [1]

Наклон прямой на графике  $\lg a$  или что то же  $n = 1,7 - 1,8$  (рис. 5). Некоторое отклонение полученной величины от ожидаемой (т. е.  $n = 2$ ) следуем, по-видимому, объяснить тем, что координируемая группа является анионом сравнительно слабой кислоты и ее концен-

трацию следовало вычислить из общей концентрации реактива и рН раствора, в соответствии с уравнением:

$$[A^{x-}] = \frac{K_{\text{кисл.}} \cdot C_{\text{кисл.}}}{[H^+]^x}$$

Но для подобного расчета необходимо также знать величину константы диссоциации тиосалициловой кислоты. По этой причине значения концентрации адленда на оси абсцисс преувеличены. При внесении требуемой поправки, по-видимому, можно было бы достичь большего совпадения, т. е. число  $n$  и в этом случае практически станет равным двум.

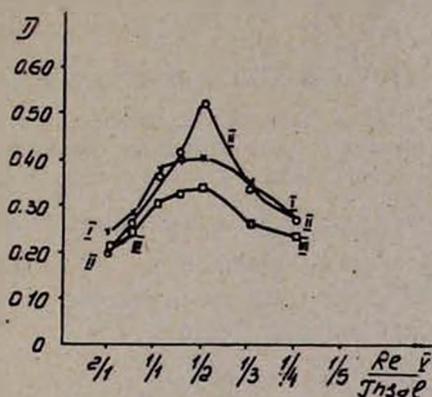


Рис. 3. Изомерная серия растворов рений (V) — тиосалициловая кислота, с общей концентрацией:  $4,32 \cdot 10^{-1}$  М при различных длинах волн: I—364 м.мк, II — 400 м.мк, III — 400 м.мк;  $l=5$  м.м.

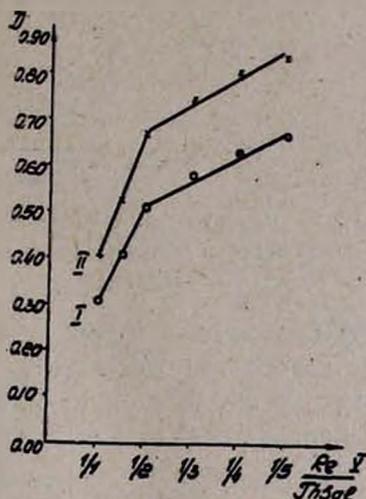


Рис. 4. Серия растворов рений (V) — тиосалициловая кислота при переменной концентрации реагента; 1.  $C_{\text{ReV}}=6,48 \cdot 10^{-5}$  М.  $l=20$  м.м; 2.  $C_{\text{ReV}}=3,24 \cdot 10^{-4}$  М.  $l=5$  м.м.

**Определение заряда тиосалицилатного комплекса рения (V).**

Заряд комплексного иона рения (V) был определен ионообменно-хроматографическим методом и методом электрофореза на бумаге. Анионит АН-1 в Cl-форме отчетливо поглощает желто-зеленый комплекс рения, вследствие чего верхняя часть хроматографической колонки окрашивается в зеленый цвет. Фильтраты бесцветны и обнаружить в них рений не удалось. Наоборот, катионит КУ-2 в H-форме не поглощает комплекс. Последний переходит в фильтрат.

При проведении электрофореза на бумаге наблюдается желтый фронт, перемещающийся к аноду. Все описанное говорит в пользу анионного характера комплекса.

На основании вышеописанных результатов, а также исходя из литературных данных о составе и строении салицилатных комплексов металлов [1] можно принять, что при взаимодействии рения (V) с тиосалициловой кислотой образуется вероятно соединение внутри-

комплексного характера, где кроме валентной связи имеется и координативная связь с серой сульфгидрильной группы.

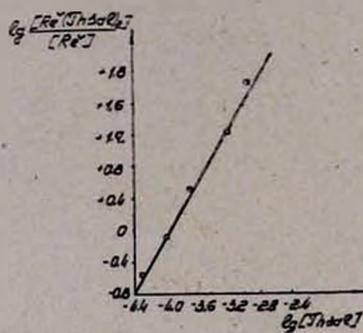


Рис. 5. График для определения числа  $n$  методом сдвига равновесия, ( $C_{ReV} = 1,08 \cdot 10^{-1} M$ ).

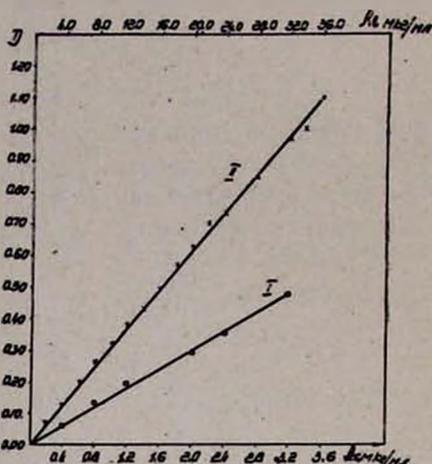
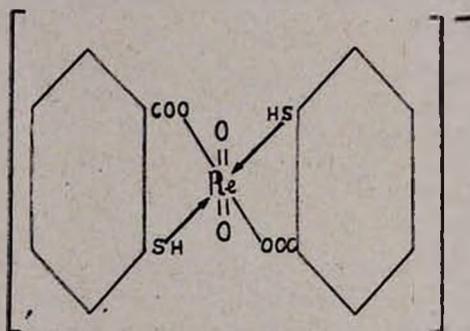


Рис. 6. Зависимость оптической плотности от концентрации рения при  $\lambda = 400$  м.мк: I  $l = 50$  м.м; II  $l = 10$  м.м.

Учитывая сравнительно высокую кислотность среды (рН 0,5—1,5), при которой осуществляется взаимодействие рения (V) с тиосалициловой кислотой, следует предположить, что металл замещает только водород карбоксильной группы тиосалициловой кислоты.



В пользу подобного представления говорит и то обстоятельство, что рений с салициловой кислотой окрашенных комплексных соединений не образует.

Прочность комплексного соединения рения (V) с тиосалициловой кислотой была оценена определением константы устойчивости этого комплекса. Для этого были использованы данные, полученные методом сдвига равновесия, поскольку известно, что этим методом можно определить как число координируемых частиц адденда, так и величину константы нестойкости комплекса [1]:

$$\lg \frac{[MA_n]}{[M]} - n \lg [A] = - \lg K. \quad (2)$$

В таблице 1 приведены значения константы нестойкости тиосалицилатного комплексного соединения, рассчитанные на основании данных графика рисунка 5.

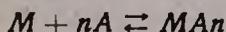
Таблица 1

Расчет константы нестойкости рений—  
 тиосалицилатного комплекса  $C_{Re} = 1,08 \cdot 10^{-4}$  М;  
 $l = 5$  мм;  $\lambda = 400$  мкм

$\lg \frac{[Re(ThSal)]_n}{[Re^V]}$	$\lg [ThSal]$	$n$	$K$
-0,6270	-4,27	2	$1,25 \cdot 10^{-8}$
-0,0544	-3,97	2	$1,30 \cdot 10^{-8}$
+0,5016	-3,67	2	$1,45 \cdot 10^{-8}$
+1,2300	-3,19	2	$2,45 \cdot 10^{-8}$
+1,7600	-2,97	2	$2,0 \cdot 10^{-8}$

Среднее:  $1,69 \cdot 10^{-8}$

При образовании комплекса по схеме



значение константы нестойкости может быть рассчитано [1] по уравнению:

$$K_{нест.} = \frac{C_1^n \cdot C_2^n (D_2/D_1 - 1)}{C_2^n - D_2/D_1 \cdot C_1^n}, \quad (3)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — общие концентрации координируемого иона для двух опытов;  $D_1$  и  $D_2$  — соответствующие этим концентрациям оптические плотности растворов,  $n$  — стехиометрический коэффициент реакции.

Оказалось, что константа нестойкости, рассчитанная по уравнению (3), из данных серий опытов при небольшом избытке тиосалициловой кислоты, сохраняет постоянное значение  $K_{нест.} \approx 1,81 \cdot 10^{-8}$  при  $n = 2$  (таблица 2).

Таблица 2

Расчет константы нестойкости рений-тиосалицилатного комплекса

$C_{Re} = 8,64 \cdot 10^{-5}$  мол;  $l = 10$  мм;  $\lambda = 400$  мкм)

$D_1$	$D_2$	$\frac{D_2}{D_1}$	$C_1$ мол.	$C_2$ мол.	Константа нестойкости при $n$ равном	
					1	2
0,471	0,498	1,05	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$
0,471	0,512	1,09	$4,3 \cdot 10^{-4}$	$9,46 \cdot 10^{-4}$	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,14 \cdot 10^{-8}$
0,490	0,512	1,04	$5,16 \cdot 10^{-4}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$	$6,07 \cdot 10^{-5}$	$1,88 \cdot 10^{-8}$
0,498	0,510	1,02	$6,0 \cdot 10^{-4}$	$7,74 \cdot 10^{-4}$	$6,96 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-8}$

Среднее  $\approx 1,81 \cdot 10^{-8}$

Среднее значение  $K_{нест.}$  по данным двух различных методов  $\approx 1,75 \cdot 10^{-8}$ .

*Фотометрическое определение рения тиосалициловой кислотой.* Для выяснения оптимальных условий определения рения тиосалициловой кислотой исследовано влияние времени на развитие оптической плотности исследуемых растворов, найдены оптимальные концентрации реагента и хлорида олова (II), изучено подчинение раствора тиосалицилатного комплекса рения закону Бера, а также влияние молибдена.

Оптическая плотность раствора тиосалицилатного комплекса достигает максимального значения через 10—15 минут и практически не изменяется в течение 18 часов. Оптимальная концентрация тиосалициловой кислоты: 2 мл 0,02 М раствора в 25 мл фотометрируемого раствора. Для восстановления перрената до соединения рения (V) достаточно добавления 1 мл 20% раствора хлорида олова (II) в соляной кислоте (1:1). Подчиняемость закону Бера наблюдается в интервале концентраций 0,4 до 36,0 мкг/мл\*. Молярный коэффициент поглощения комплексного соединения рения с тиосалициловой кислотой, рассчитанный по калибровочному графику, равен 6100. Увеличить чувствительность метода за счет перевода тиосалицилатного комплекса рения в слой органического растворителя меньшего объема не удалось. В качестве экстрагента были испробованы: эфир, нормальный бутиловый и изоамиловый спирты, бутилацетат, амилацетат, хлороформ, четыреххлористый углерод, бензол и толуол. Перечисленные органические растворители или вовсе не извлекали тиосалицилатного комплекса рения, или же экстрагирование проходило с небольшим коэффициентом распределения.

Ограниченные количества молибдена (до 30 мкг/25 мл) не мешают определению рения.

*Выполнение определения.* В мерную колбу емкостью 25 мл помещают 10 мл анализируемого раствора, содержащего от 4,0 до 36,0 мкг рения, добавляют 2 мл 0,02 М раствора тиосалициловой кислоты, разбавляют\*\* 10 мл 40% уксусной кислоты и затем 1 мл 20% раствора хлорида олова (II) в соляной кислоте (1:1) и доводят раствор 40% уксусной кислотой до метки. Реагенты вносят строго соблюдая указанный выше порядок их добавления. Оптическую плотность измеряют через 20—30 минут при длине волны 390—400 мкм.

Метод был применен к определению рения в молибденовых концентратах.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 14 V 1966

\* В растворах с более высокой концентрацией рения выпадает осадок фиолетового цвета.

\*\* Разбавление необходимо в случае сравнительно высокой концентрации рения (более 100 мкг/25 мл). В противном случае может выпасть осадок фиолетового цвета, состав которого пока еще не выяснен.

ՌԵՆՆՈՒՄԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ԹԻՈՍԱԼԻՑԻԼԱԹՔՎՈՎ

Վ. Մ. Թառայան և Ա. Գ. Գայրապյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Պերոննատ իոնի և թիոսալիցիլաթթվի փոխազդեցության ժամանակ անադի (II) քլորիդի ներկայությամբ առաջանում է դեղնականաչավուն գույնի միացություն, որի լուծույթներն օժտված են լուսակլանման մաքսիմումով 380—420 մմ կալիքի տակ:

Օստրոմիսլենսկու-ժոբրի և մոլային հարաբերությունների մեթոդներով, ինչպես նաև հավասարակշռության տեղաշարժման մեթոդով հաստատված է, որ  $Re(V)$ -ը փոխազդում է ռեակտիվի հետ՝  $Re^V = 1:2$  մոլային հարաբերության դեպքում:

Իոնափոխանակման քրոմատոգրաֆիայի և թղթի վրա էլեկտրաֆորեզի մեթոդներով հաստատված է կոմպլեքսի անիոնային բնույթը: Որոշված են՝ անկայունության հաստատունը ( $\approx 1,75 \cdot 10^{-8}$ ) և կոմպլեքսի լուսակլանման մոլային գործակիցը ( $-6100$ ): Իերի օրենքին ենթարկվում է կոնցենտրացիաների 0,4—36 մկգ/մլ միջակայքում:

Մշակված է մոլիբդենային կոնցենտրատներում ռենիումը թիոսալիցիլաթթվով որոշելու ֆոտոմետրիկ մեթոդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. АН УССР, Киев, 1955.