

УДК 535.24+546.719

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

Фотометрическое определение рения роданидным методом в серноокислой среде

Ранее было показано [1], что молярный коэффициент светопоглощения растворов рений-роданидного комплексного соединения в серноокислых растворах значительно превосходит таковой для солянокислых растворов. В этой связи было высказано предположение, что в солянокислой среде двухвалентное олово в присутствии избытка роданида частично восстанавливает рений с образованием слабоокрашенного роданидного комплекса рения с валентностью ниже четырех. Необходимо было проверить правильность этого положения, а также найти пути к устранению наблюдаемого явления и разработать условия фотометрического определения рения, при которых можно было бы повысить его чувствительность.

1. *О возможности образования роданидного комплекса Re (III) при восстановлении перрената хлоридом олова (II) в солянокислой среде.* Ранее спектофотометрическим исследованием системы $\text{ReO}_4^- - \text{Sn}^{2+} - \text{SCN}$ было показано, что наиболее интенсивно окрашенный роданидный комплекс рения получается при восстановлении рения (VII) до рения (IV) хлоридом олова (II) в солянокислой среде в присутствии роданида [2]. Однако, добавление избытка олова (II) сверх стехиометрически необходимого его количества, приводило к снижению оптической плотности исследуемых растворов. Это явление могло быть объяснено как дальнейшим процессом восстановления рения (IV) с образованием менее интенсивно окрашенного роданидного комплекса рения (III), так и возникновением других, характерных для рения (IV) комплексных соединений со значительно меньшим молярным коэффициентом светопоглощения. Поэтому в первую очередь изучалась возможность образования роданидного комплексного соединения Re (III) при использовании в качестве восстановителя двуххлористого олова в солянокислой среде.

Исходными растворами служили растворы перрената калия и хлорида олова (II). Для получения соединения рения с валентностью равной трем раствор перрената в 4–5 н. HCl восстанавливался в присутствии избытка роданида добавлением рассчитанного количества раствора хлорида олова (II), т. е. с молярным отношением $\text{Re} : \text{Sn} = 1 : 2$. Затем исследовалась кривая светопоглощения этого раствора.

Измерения проводились на спектрофотометре СФ—4а. Максимум светопоглощения наблюдается в области 420—430 мкм, и ход кривой в целом хорошо совпадает с кривой светопоглощения роданидного комплекса рения (IV), полученного в отсутствии избытка хлорида олова (II), что указывает на возможность образования одного и того же комплексного соединения (рис. 1).

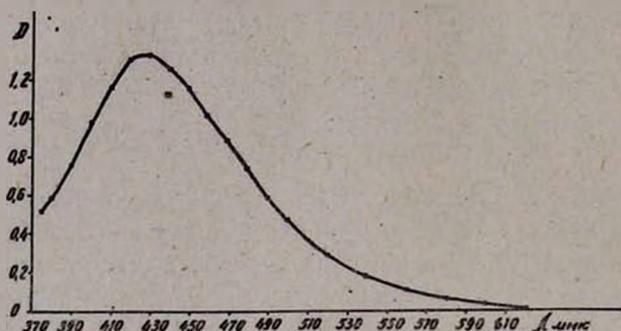


Рис. 1. Кривая светопоглощения раствора рений-роданидного комплексного соединения. (Молярное отношение $\text{Re (VII):Sn (II)} = 1:2$; $C_{\text{ReVII}} = C_{\text{SnII}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$ М/л.

Однако могло возникнуть сомнение, что в растворах, где предполагалось образование роданидного соединения Re (III) , имело место окисление последнего в атмосферных условиях до (IV), чем и следовало объяснить аналогию кривых светопоглощения вышеуказанных двух растворов. Последующие опыты ставились в инертной атмосфере, что, однако, не изменило характера спектров поглощения растворов, содержащих Re (VII) и Sn (II) в молярном отношении этих компонентов, равном 1:2.

Сказанное приводит к выводу, что в описанных условиях образование роданидного комплекса рения (III) подтвердить не удалось и снижение оптической плотности солянокислых растворов, содержащих рений-роданидное комплексное соединение, следует объяснить тем, что в присутствии избытка SnCl_2 образуется некоторое количество хлоридного комплекса рения (IV), а именно, гексахлорорената или же соответствующих хлорсодержащих гидросокомплексов. Последние, обладая при 420 мкм значительно меньшим, чем роданидный комплекс рения молярным коэффициентом светопоглощения, снижают в заметной мере оптическую плотность исследуемого раствора. Короче говоря, при роданидном методе определения рения в солянокислой среде, создаются условия для сложного равновесия. Последнее определяется не только роданидным комплексом рения, а и его различными хлоридными комплексами типа $[\text{ReCl}_{6-n}(\text{OH})_n]^{2-}$ [3].

Исходя из этого следовало ожидать, что в условиях, не благоприятствующих образованию гексахлороренат-иона, создастся возможность практически количественного образования рений-роданидного

соединения. Образование хлоридных комплексов рения (IV) имеет место в присутствии высокой концентрации хлор-иона, а также при использовании в качестве восстановителя хлорида олова (II). Следовательно повышение чувствительности роданидного метода определения рения может быть осуществлено в отсутствие или же при весьма ограниченном количестве хлор-иона. Поэтому дальнейшие эксперименты были посвящены исследованию роданидного метода определения рения в сернокислой среде.

Фотометрическое определение рения роданидным методом в сернокислом растворе. В одном из предыдущих сообщений указано, что для исследования рений-роданидного комплексного соединения в сернокислом растворе, восстановление перрената в Re (IV) проводилось сульфатом олова (II) [1]. Приготовление раствора сульфата олова (II) представляет собою трудоемкую и неудобную для каждодневной работы операцию. По-видимому, можно было достичь тех же результатов с применением сравнительно ограниченного количества хлорида олова (II).

Поскольку в присутствии избытка роданида, восстановление рения (VII) в рений (IV) осуществимо стехиометрическими количествами

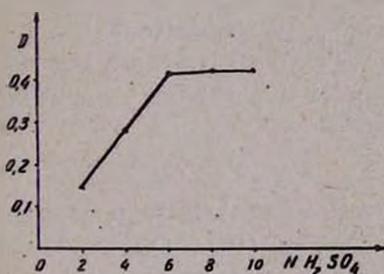


Рис. 2. Зависимость оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения от концентрации серной кислоты. ($C_{NaSCN} = 0,2$ М).

олова (II), а в практике анализа приходится иметь дело с растворами рения, концентрация которых не превышает 10^{-4} М/л, достичь намеченной цели можно было бы и с использованием хлорида олова при условии, если концентрация его в испытуемом растворе не превысит 10^{-2} М/л. В этой связи была исследована зависимость оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения от концентрации серной кислоты в отсутствие большого избытка

хлорида олова. Во всех опытах концентрация последнего регулировалась в пределах 10^{-2} М.

Из приведенных на рисунке 2 данных следует, что в 6—8 н. растворе H_2SO_4 оптическая плотность раствора рений-роданидного комплексного соединения достигает своего максимума, а молярный коэффициент светопоглощения, рассчитанный на основании этой величины, оказался равным 32,000. Это значение вдвое больше аналогичной величины для солянокислых растворов и с точностью совпадает с данными, которые мы получили при использовании в качестве восстановителя сульфата олова (II) [1].

Далее были определены и другие оптимальные условия фотометрического определения рения в сернокислом растворе. Так, исследовалось влияние концентрации роданида, а также время, необходи-

Известия XVIII, 5—3

мое для достижения максимальной оптической плотности (рис. 3 и 4). Согласно данным, приведенным на рисунках 3 и 4, повышение концентрации роданида свыше 0,2 М в заметной мере не влияет на величину оптической плотности исследуемых растворов.

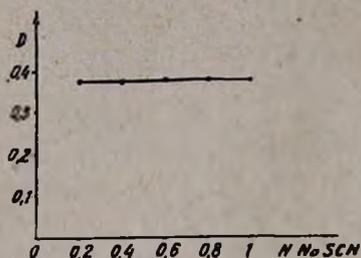


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов рений-роданидного комплекса от концентрации роданида.

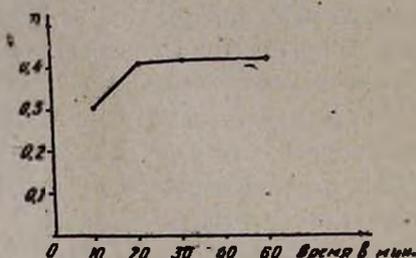


Рис. 4. Развитие оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения в сернокислом растворе во времени.

Подчиняемость закону Беера наблюдается в довольно широком интервале концентраций.

Ход определения: в 25 мл мерную колбу последовательно прилить 10,86 мл 18,8 н. H_2SO_4 (в конечном объеме 8 н.), раствор перрената, 4 мл 20% $NaSCN$, 0,5 мл 3,5% раствора $SnCl_2$ и воды до метки.

В ы в о д ы

Установлено, что в присутствии избытка олова (II) и роданида перренат образует роданидный комплекс рения (IV). Образования соответствующих комплексов Re (III) подтвердить не удалось.

Показано, что при восстановлении перрената ограниченными количествами хлорида олова (II) в сернокислом растворе, чувствительность определения рения роданидным методом возрастает вдвое.

Найдены оптимальные условия фотометрического определения рения в сернокислом растворе.

Ереванский государственный университет

Поступило 1 VII 1965

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Գ. Մուսեղյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՌՈՂԱՆԻԴԱՅԻՆ ՄԵՔՈՂՈՎ
ՄԾՄԲԱՔՔՎԱԿԱՆ ՄԻՋՎԱՅՐՈՒՄ

Ա մ ֆ ո լ ո յ մ

Հաստատված է, որ անագի (II) և ռողանիդի ալելցուկի ներկայությամբ պերրենատը առաջացնում է ռենիում (IV)-ի ռողանիդային կոմպլեքս: Ռենիում (III)-ի համապատասխան կոմպլեքսների առաջացումը հաստատել չի հաջողվել: Մծմրաթթվական լուծույթում պերրենատը անագի (II) քլորիդի

սահմանափակ քանակներով վերականգնելիս, ունիումի առդանիդային մեթո-
դով որոշման զգալունությունը աճում է երկու անգամ: Հաստատված են
ժժմրաթթվական լուծույթում ունիումի ֆոտոմետրիկ որոշման օպտիմալ
պայմանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян, Известия АН АрмССР, ХН 17, 298 (1964).
2. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Известия АН АрмССР, ХН 17, 46 (1964); Н. Иорданов, М. Павлова, ЖАХ 18, 221 (1964).
3. E. K. Maun, N. Davidson, J. Am. Chem. Soc. 72, 2254 (1950); L. C. Rulfs, R. J. Meyer, J. Am. Chem. Soc. 77, 4505 (1955).