

УДК 543.42.062+546.719

В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян

Спектрофотометрическое определение рения

Для относительно больших (миллиграммовых) количеств рения предложены различные спектрофотометрические методы определения в ультрафиолетовой области спектра. К этим методам относится определение рения в виде K_2ReCl_6 — гексахлорорената [1]. Восстановление перрената в солянокислой среде с целью получения вышеуказанного соединения производится хлоргидратом гидразина [1] или хлоридом хрома [2] в горячем растворе концентрированной соляной кислоты. Максимум светопоглощения наблюдается при 281 *мк*.

Учитывая сложность весовых и объемных методов определения рения, мы решили разработать сравнительно простой спектрофотометрический метод определения, прежде всего изучив возможности получения гексахлорорената на холоду и в сравнительно короткий промежуток времени, применяя в качестве восстановителя хлорид олова (II).

Реакция перрената с хлоридом олова в солянокислой среде исследовалась и другими авторами [3], но последних интересовали оптические свойства полученных соединений в видимой области спектра. В ультрафиолете хлорид олова (II) обладает заметной абсорбционной способностью. Поэтому следовало прежде всего выяснить, насколько близки спектры поглощения гексахлорорената и хлорида олова (II), и можно ли найти в близком ультрафиолете узко ограниченную область спектра, где применяемый для восстановления перрената хлорид олова совершенно не проявлял бы способность к светопоглощению? Снятые с этой целью на спектрофотометре СФ-4А кривые светопоглощения приведены на рисунке 1.

Практически полное отсутствие светопоглощения для хлорида олова (II) наблюдается при длине волны в 370 *мк*. Раствор гексахлорорената при этой длине волны имеет еще заметную оптическую плотность и коэффициент молярного светопоглощения этого раствора, рассчитанный на основании данных рассматриваемого графика (рис. 1), равен 360, что вполне достаточно при определении миллиграммовых количеств рения. Далее необходимо было найти условия, при которых гексахлороренат не содержал бы продуктов своего гидролиза примерного состава $[ReCl_{6-n}(OH)_n]^{2-}$ [3]. Поскольку последние обладают иными оптическими свойствами, их присутствие в исследуемом растворе гексахлорорената привело бы к отклонению от закона Бера.

С этой точки зрения следовало изучить влияние кислотности на светопоглощение получаемого с помощью SnCl_2 раствора гексахлорорената (рис. 2).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что при сравнительно низкой кислотности (4 н. HCl) получаются растворы гексахлорорената, обладающие заметно большей оптической плотностью,

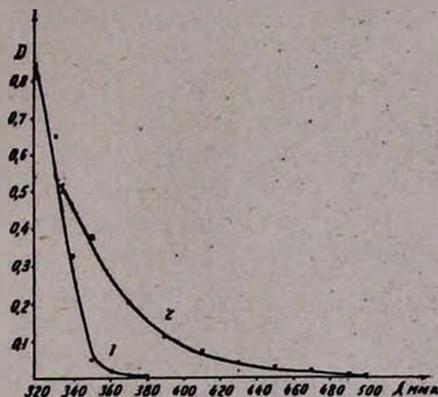


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов:
1. хлорида олова (II). ($C_{\text{SnCl}_2} = 0,2 \text{ M/l}$).
2. гексахлорорената ($C_{\text{Re}} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ M/l}$).

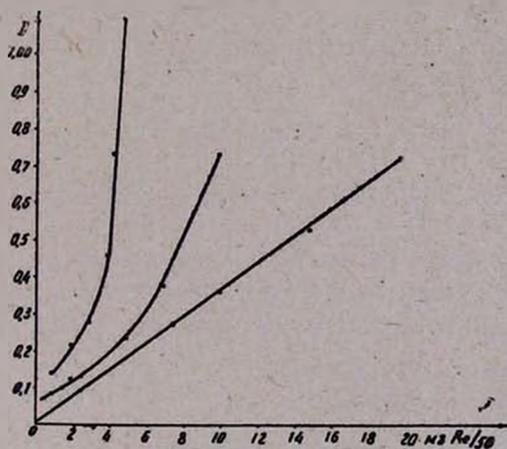


Рис. 2. Зависимость между концентрацией растворов гексахлорорената и их оптической плотностью (в 4,6 и 8 н. HCl).

которая, однако, развивается далеко не пропорционально их концентрации т. е. при указанной кислотности ввиду образования гидроксокомплексов подчиняемость закону Бееера не наблюдается*. С повышением концентрации соляной кислоты до 8 н., это явление пол-

* Измерения осуществлены на электрофотоколориметре ФЭК-56 при длине волны 364 мкм (2-ой светофильтр).

ностью устраняется. Оптическая плотность мгновенно достигает своего максимума и устойчива во времени. Реакция проводится на холоду.

При изучении влияния молибдена на светопоглощение гексахлорорената в 8 н. растворе HCl оказалось, что одновременное

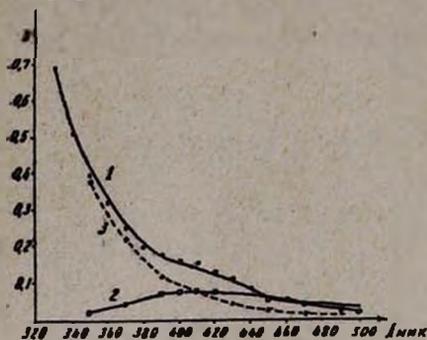


Рис. 3. Кривые светопоглощения растворов: 1. смеси, содержащей 0,3 мг рения и 3 мг молибдена в 25 мл, 2. 3 мг молибдена в 25 мл, 3. 0,3 мг рения в 25 мл.

присутствие в исследуемом растворе молибдена не повышает в заметной мере оптической плотности растворов гексахлорорената. Так, растворы молибдена (VI) с концентрацией, превосходящей концентрацию растворов рения в 10 раз, после восстановления их в 8 н соляной кислоте хлоридом олова обладают при длине волны в 370 мкм примерно в 10 раз меньшей оптической плотностью. При равном содержании в испытуемом растворе рения и молибдена влияние последнего почти не будет

сказываться, так как ошибка определения не превысит 1,0% (рис. 3).

Из вышеизложенного следует, что миллиграммовые количества рения можно очень быстро определить простым спектрофотометрическим методом. Метод может быть применен к определению рения в различных производственных растворах с относительно высоким содержанием этого элемента.

В ы в о д ы

Взаимодействие перрената с хлоридом олова (II) в 8 н. HCl протекает мгновенно на холоду и приводит к образованию гексахлорорената. Полученные в указанных условиях растворы гексахлорорената подчиняются закону Бэера, что позволяет применять этот метод для фотометрического определения миллиграммовых количеств рения

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 1 VII 1965

Վ. Մ. Թառայան և Լ. Գ. Մուսեղյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՍՊԵԿՏՐՈՖՈՏՈՍԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Ռենիումի միլիգրամային քանակների սպեկտրոֆոտոմետրիկ որոշման համար կիրառված է հեքսաքլորոռենատի առաջացման ռեակցիան: Վերջինս ստանում են աղաթթվային լուծույթում պերոքսիդի և անագի քլորիդի փոխազդեցութլունից:

Աղաթթվի 8 ն. լուծույթում ռենկցիան ակնթարթորեն և պրակտիկորեն լրիվ ընթանում է սառը պայմաններում:

Հետազոտվող լուծույթների լուսակլանումը չափում են 365—370 մմկ-ի տակ, որտեղ անաղի քլորիդը լուսակլանում չի տալիս: Ստացված լուծույթները հնթարկվում են Բեքերի օրենքին: Մոլիբդենի սահմանափակ քանակները չեն խանդարում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. R. Y. Meyer, Ch. Rulfs, *Analyt. Chem.* 27, 1387 (1955).
2. V. W. Meloche, R. Z. Martin, *Analyt. Chem.* 28, 1671 (1956).
3. E. K. Maun, N. Davidson, *J. Amer. Chem. Soc.* 72, 2254 (1950).