

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

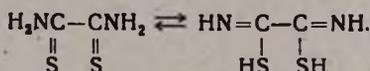
УДК 543.553+546.719

**Взаимодействие гидрорубеановой кислоты
 с перренат-ионом**

В. М. Тараян и А. Г. Гайбалян

Показано, что семивалентный рений не реагирует с гидрорубеановой кислотой в широком диапазоне кислотности. В отличие от семивалентного, четырехвалентный рений образует с гидрорубеановой кислотой осадок сульфида рения. Установлено, что осадок сульфида рения содержит в себе до 34% серы и, по-видимому, представляет собой смесь сульфида (IV) и элементарной серы. Изучены оптимальные условия для количественного выделения рения гидрорубеановой кислотой.

Среди предложенных для рения реагентов заметное место занимают серу- и азотсодержащие органические соединения. К подобным реагентам, поведение которых по отношению к соединениям рения еще не исследовано, принадлежит и гидрорубеановая кислота, которая по своему элементарному составу довольно близко стоит к роданистоводородной кислоте. Соединение это, по-видимому, может существовать в двух таутомерных формах [1]:



В воде она сравнительно мало растворима и постепенно разлагается с образованием щавелевой кислоты, аммиака и сероводорода.

Обладая весьма слабо выраженными кислотными свойствами ($K = 3 \cdot 10^{-10}$), гидрорубеановая кислота дает с катионами ряда металлов (Cu, Ni, Co) труднорастворимые и характерно окрашенные соединения [1].

Нижеприведенное исследование имеет цель выяснить возможности применения гидрорубеановой кислоты в качестве реагента на соединения рения.

Экспериментальная часть и обсуждение полученных результатов

Применялись: раствор перрената аммония, *x. r.*, 0,25% алкогольный раствор гидрорубеановой кислоты и 20% раствор хлорида олова в 6 н соляной кислоте.

Вначале исследование проводилось с семивалентным соединением рения, т. е. с растворами, содержащими перренат-ион в широком интервале значений pH (1,65—11,2). Однако Re(VII) , даже при нагревании, с гидрорубеановой кислотой не реагировал. Какого-то изменения окраски исходных растворов или же образования нерастворимого осадка не наблюдалось.

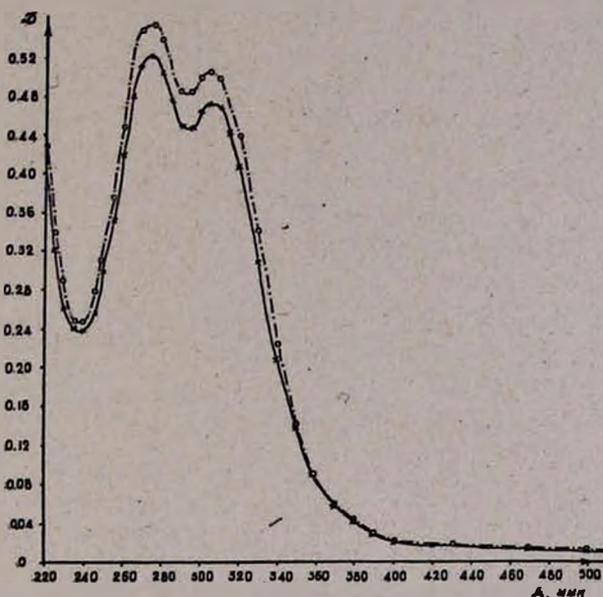


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов 1) гидрорубеановой кислоты, 2) смеси гидрорубеановой кислоты с перренатом.

Исследование смеси растворов перрената и гидрорубеановой кислоты в ультрафиолетовой области спектра* показало, что взаимодействие между указанными веществами не имеет места, поскольку как раствор реагента — гидрорубеановой кислоты, так и раствор, содержащий последнюю в смеси с перренатом, обладают аналогичными спектрами поглощения (рис. 1), не отличающимися друг от друга величиной оптической плотности.

Дальнейшие опыты проводились с восстановленной формой рения, для чего к испытуемой смеси перрената и двухлористого олова добавлялся раствор гидрорубеановой кислоты. Свойства реагента, а также литературные данные, говорят о том, что рубеанаты осаждаются из аммиачной или нейтральной среды. Однако в указанных средах олово гидролизуеться. Последнее обстоятельство вынуждало проводить реакцию перрената, гидрорубеановой кислоты и хлористого олова в кислой среде.

* Измерения производились на спектрофотометре СФ-4а.

Первые качественные опыты показали, что в описанных условиях гидрорубеановая кислота реагирует с восстановленной формой рения с образованием бурого-черного нерастворимого осадка.

Далее определялись условия, необходимые для количественного выделения рения из раствора указанным реагентом. Так исследовалась полнота осаждения рения в зависимости от кислотности среды.

С этой целью выделенные при различной кислотности осадки* растворялись в смеси NaOH и H_2O_2 , и в полученном растворе фотометрически определялся рений роданидным методом. Соответствующие данные приведены в виде графика на рисунке 2 и говорят о том, что с повышением кислотности исследуемого раствора повышается и растворимость осадка. В 0,5 н растворе HCl осадок еще заметно растворим (осаждается только 44% взятого количества рения). По этой причине последующие опыты ставились при более низкой кислотности с учетом кислоты, содержащейся в растворе SnCl_2 , и, во избежание гидролиза SnCl_2 , в сравнительно узком интервале значений pH (1,05—2,1).

Данные, приведенные на рисунке 3, свидетельствуют о том, что оптимальная для осаждения рения гидрорубеановой кислотой кислотность среды — это $\text{pH} \approx 1,70$.

Однако и в условиях оптимальной кислотности рений осаждается только на 98,5%. В этой связи изучалась полнота осаждения рения в зависимости от количества осаждающего реагента — гидрорубеановой кислоты (см. рис. 4).

Для исследования зависимости полноты осаждения рения от продолжительности нагрева осаждение рения гидрорубеановой кислотой проводилось при температуре (70°C), но с различной продолжительностью нагрева, после чего осадки фильтровались, и содержание рения в них определялось вышеописанным методом (рис. 5).

Данные, приведенные на рисунке 5, свидетельствуют о том, что полнота осаждения рения гидрорубеановой кислотой в избранных оптимальных условиях достигается не ранее 80 минут. Несомненный интерес представляло определение состава осадка, образующегося при взаимодействии перрената, двухлористого олова и гидрорубеановой кислоты. Известно [1], что осадки, получаемые при взаимодей-

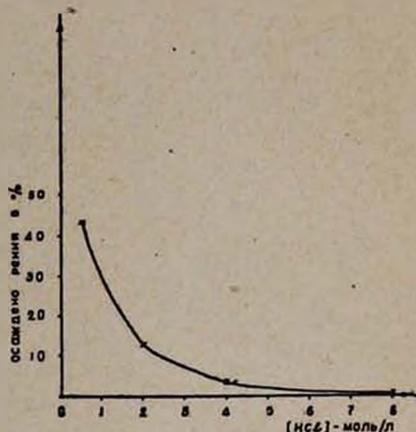


Рис. 2. Зависимость полноты осаждения рения (IV) гидрорубеановой кислотой от кислотности раствора.

* Исследуемые осадки одновременно с рением содержали и олово. Последнее не мешает фотометрическому определению рения роданидным методом.

ствии гидрорубеановой кислоты с солями различных металлов, подразделяются на две группы. К первой принадлежат осадки, полу-

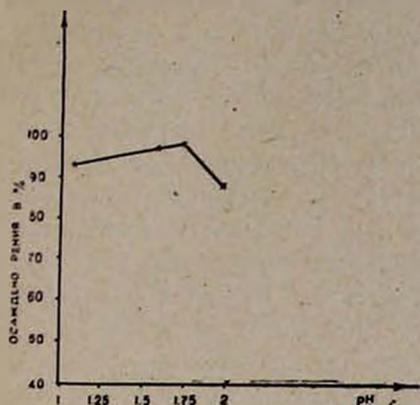


Рис. 3. Зависимость полноты осаждения рения (IV) гидрорубеановой кислотой от pH среды.

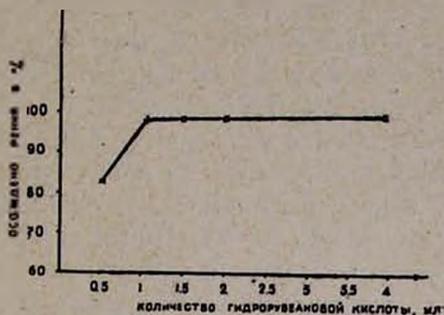


Рис. 4. Зависимость полноты осаждения рения (IV) от количества гидрорубеановой кислоты.

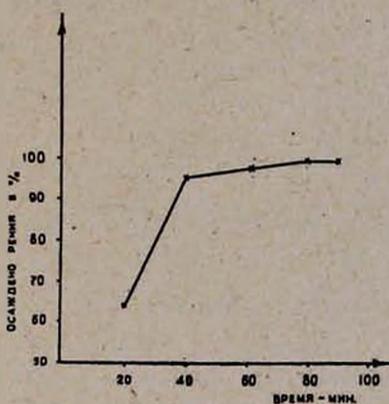
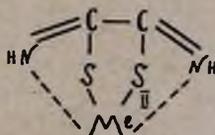


Рис. 5. Зависимость полноты осаждения рения от продолжительности нагревания:

чаемые при взаимодействии гидрорубеановой кислоты с солями (Cu, Co, Ni, Zn, Pd) с общей формулой:

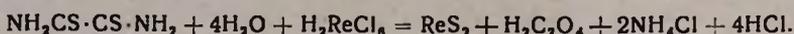


Ко второй группе принадлежат Fe, Ag, Cd, Hg, Ru и In, образующие, ввиду непрочности их рубеанатов, сульфиды. Последние образуются или путем медленного разложения рубеанатов, или же сразу выпадают соответственно нижеследующей простой схеме:



Для того, чтобы определить, к какой из этих двух групп принадлежит осадок, образуемый рением с гидрорубеановой кислотой, в первую очередь следовало предварительное восстановление перрената осуществлять не хлоридом олова, а каким-либо другим восстановителем, ибо при использовании двуххлористого олова полученный осадок кроме рения содержал и заметные количества олова. Поскольку известно, что избыток олова (II) в солянокислой среде восстанавливает перренат-ион до соединения Re (IV) [2], в качестве подходящего реагента был избран солянокислый гидразин, способный также восстановить соединение Re (VII) в Re (IV), и, в частности, в гексахлороренат [3]. Далее, к полученному кислому раствору гексахлороренат-иона добавлялась гидрорубеановая кислота. Внешний вид осадка и отношение к различным реактивам показывали сходство его с обычным сернистым рением. При анализе промытого и высушенного осадка оказалось, что он содержит около 33,14% серы и около 67% рения. Исследование было повторено с той только разницей, что для предварительного восстановления перрената в четырехвалентный рений была использована аскорбиновая кислота. Процесс восстановления осуществлялся в 3—4 н растворе HCl. Полученный в этих условиях осадок содержал 33,95% серы*. Исследовался также и раствор, получающийся после выпадения осадка. С помощью реактива Несслера в этом растворе был обнаружен аммиак, а реакцией с хлористым кальцием была открыта щавелевая кислота.

Таким образом, для реакции рубеановодородной кислоты с гексахлорорениевой, по-видимому, можно принять следующее уравнение:



Поскольку содержание серы (33—34%) в получаемом осадке несколько превышает теоретически ожидаемое для сульфида четырехвалентного рения (25,65%) и почти в такой же мере отстает от процентного содержания серы в его гептасульфиде (37,58%), следует принять, что осадок является фазой переменного состава, т. е. представляет собою смесь ReS_2 и элементарной серы, образующейся при разложении избытка гидрорубеановой кислоты. Следует отметить, что олово, осаждаясь одновременно с рением, выполняет функцию коагумента, в связи с чем создается возможность количественного осаждения 0,5 мг/л** рения без введения специального макрокомпонента (таблица 1).

* Элементарный анализ осадка на N, C и H не проводился, так как нагревание осадка в атмосфере кислорода при 800—900° приводило к образованию Re_2O_7 . Последний, как известно, летуч и легко поглощается щелочными поглотителями, обычно применяемыми при элементарном анализе органических соединений.

** Опыты с меньшим количеством рения не проводились.

Таблица 1
Осаждение рения гидрорубеановой
кислотой

Концентрация рения в мг/л	Взято рения мкг	Найдено рения в осадке мкг
20,0	2000	2050
20,0	2000	2026
4,0	400	407
4,0	400	415
2,0	200	204
2,0	200	205
0,5	50	52
0,5	50	44

Молибден является сопутствующим рению элементом. В литературе нет данных, иллюстрирующих характер его взаимодействия с гидрорубеановой кислотой. Поставленные с этой целью опыты показали, что молибден (VI) в условиях, избранных нами для рения, ведет себя аналогично последнему.

Ереванский государственный
университет

Поступило 14 VII 1965

ՀԻԴՐՈՌՈՒԲԵԱՆԱԹՅՎԻ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՊԵՐՈՒԵՆԱՏ-ԻՈՆՆԻ ՀԵՏ

Վ. Մ. Թառայան և Ա. Գ. Գայբալյան

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված է հիդրոտուրեանաթթվի և պերոբենատ-իոնի փոխազդեցության ռեակցիան: Յոթավալենտ լեռնիումը թթվայնության լայն ինտերվալում ռեակցիայի մեջ չի մտնում հիդրոտուրեանաթթվի հետ. քառավալենտ լեռնիումը հիդրոտուրեանաթթվի հետ առաջացնում է լեռնիումի սուլֆիդի նստվածք, որը պարունակում է մոտ 34% ծծումբ և, հավանաբար, իրենից ներկայացնում է Re (IV)-ի սուլֆիդի և էլեմենտար ծծմբի խառնուրդ:

Հետազոտված են հիդրոտուրեանաթթվից լեռնիումի նստվածքի քանակական անջատման օպտիմալ պայմանները:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. А. Вознесенский, Внутрикмоплексные соединения и их значение для аналитической химии. ГОНТИ, Ленинград—Москва, 1938.
2. E. K. Maun, E. K. Davidson, J. Am. Chem. Soc., 72, 2254 (1950).
3. R. J. Meyer, Ch. Rulfs, Anal. Chem., 27, 1387 (1955).