

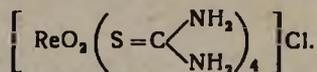
## Спектрофотометрическое исследование реакций рения и молибдена с тиомочевинной

Е. Н. Овсепян, А. Н. Погосян и С. В. Вартамян

При взаимодействии рения (V) с тиомочевинной в присутствии стехиометрических количеств хлорида олова (II) образуется соответствующий комплекс рения (V) с максимумом поглощения при 330—340 мкм. Второй, значительно слабее выраженный максимум на кривой поглощения этого комплекса наблюдается при длине волны в 520—540 мкм. Высказано предположение, что в присутствии избытка хлорида олова образуется тиомочевинный комплекс рения (IV).

Установлено, что тиомочевина в растворах 2—8 н HCl, не содержащих SnCl<sub>2</sub>, за сравнительно короткий промежуток времени (0,5—1 час) не восстанавливает перрената. Спектрофотометрическим исследованием показано, что соединения молибдена (VI) и молибдена (V) с тиомочевинной не взаимодействуют. Мешающее влияние молибдена на фотометрическое определение рения тиомочевинной в солянокислой среде объясняется образованием хлоридного комплекса молибдена (V), обладающего поглощением в области спектра 280—390 мкм, что совпадает с областью поглощения, характерной для тиомочевинного комплекса рения.

Реакция перренат-иона с тиомочевинной в присутствии олова (II) положена в основу одного из получивших распространение фотометрических методов определения рения [1]. Состав образующегося зеленовато-желтого комплексного соединения авторы выражают формулой



Определение рения этим методом можно проводить в присутствии только ограниченных количеств молибдена (не более 40—50 мкг/25 мл). Причины мешающего влияния больших количеств молибдена в литературе не рассматриваются. Вместе с тем объяснение причин подобного поведения молибдена, быть может, помогло бы устранить эту помеху. Вопрос этот представляет несомненный практический интерес, поскольку молибден, как известно, почти всегда сопровождает рений.

Разрешение поставленной задачи в первую очередь осуществимо путем сравнительного спектрофотометрического исследования реакций тиомочевинной с рением и молибденом. Это тем более необходимо, что имеющиеся литературные данные по спектрофотометрическому исследованию тиомочевинных комплексов рения имеют несколько предварительный характер [2], а возможность образования соответствующих

комплексов молибдена в растворах никем не изучалась\*. Ниже излагаются результаты спектрофотометрического исследования реакции рения и молибдена с тиомочевинной. Все измерения проводились спектрофотометром СФ-4а. Были использованы растворы перрената и молибдата различной концентрации. Раствор перрената готовился растворением точной навески металлического рения в смеси соляной кислоты с перекисью водорода, а титр раствора молибдата аммония устанавливался весовым методом.

*Спектрофотометрическое исследование тиомочевинного комплекса рения.* Для выяснения возможных форм валентности рения в соответствующем тиомочевинном комплексе были изучены кривые светопоглощения растворов, содержащих следующие системы: перренат—соляная кислота, тиомочевина—соляная кислота, перренат—хлорид олова (II) — соляная кислота, рений (V) — тиомочевина — соляная кислота, Re (IV) — тиомочевина — соляная кислота. Соединения рения (V) и рения (IV) получались добавлением к исследуемому раствору смеси перрената и тиомочевины рассчитанного количества хлорида олова (II), т. е. смешением изомолярных растворов перрената и хлорида олова (II) в отношении 1:1 и 1:1,5 в присутствии большого избытка тиомочевины. Прежде всего была исследована возможность восстановления перрената в

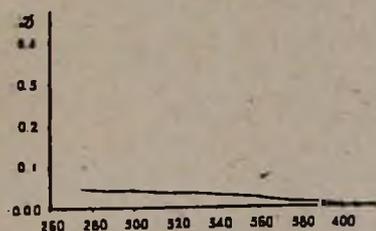


Рис. 1. Кривая светопоглощения смеси:  $3,2 \cdot 10^{-4}$  M  $KReO_4$  и  $3,2 \cdot 10^{-2}$  M  $ThiO^{**}$  в 4 н HCl.

солянокислой среде тиомочевинной. С этой целью система перренат—HCl исследовалась при различной кислотности среды (2—8 н HCl), при комнатной температуре в присутствии избытка тиомочевины. При сопоставлении полученных результатов (рис. 1) с данными, приведенными в виде графика на рисунке 2 (кривая 3), можно прийти к выводу, что в избранных нами условиях кислотности и температуры восстановление перрената тиомочевинной за сравнительно короткий промежуток времени (0,5—1,0 час — продолжительность фотометрического определения) не имеет места.

На рисунке 2 приведена кривая светопоглощения раствора, содержащего перренат и хлорид олова (II) в молярном отношении 1:1 и избыток (20—100 кратный) тиомочевины при 2—4 н по HCl кислотности. Максимум на кривой 3 рисунка 2 наблюдается при длине волны 330—340 мк. Одновременно наблюдается слабовыраженный, второй максимум в области спектра 520—540 мк, по-видимому, обусловленный образованием того же самого тиомочевинного комплекса рения (V).

\* Тиомочевинные комплексы молибдена (III) и молибдена (V) в твердом виде описаны в литературе [3].

\*\* Тиомочевина.

Для исследования системы рений (IV) — тиомочевина — HCl изо-молярные растворы перрената и хлорида олова (II) смешивались в отношении 1:1,5 в присутствии избытка тиомочевинны (20—100 крат-ного) при 2—4 н по HCl кислотности. Оказалось, что характер кри-вых ничем не отличается от кривых светопоглощения растворов

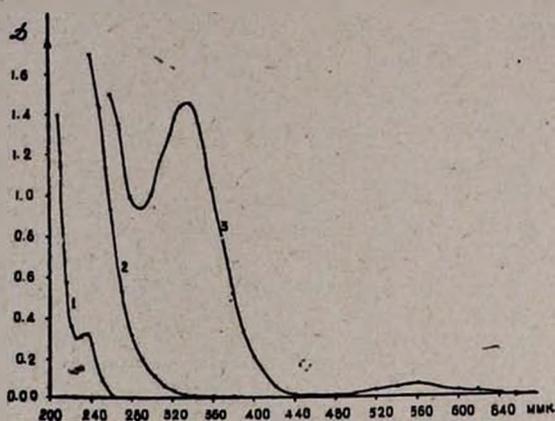


Рис. 2. Кривые светопоглощения смеси:  $6,5 \cdot 10^{-3}$  М ThIO в 4 н HCl (кривая 1),  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М  $KReO_4$  и  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М  $SnCl_2$  в 4 н HCl (крив. 2),  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М  $KReO_4$ ,  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М  $SnCl_2$  и  $6,5 \cdot 10^{-3}$  М ThIO в 4 н HCl (крив. 3).

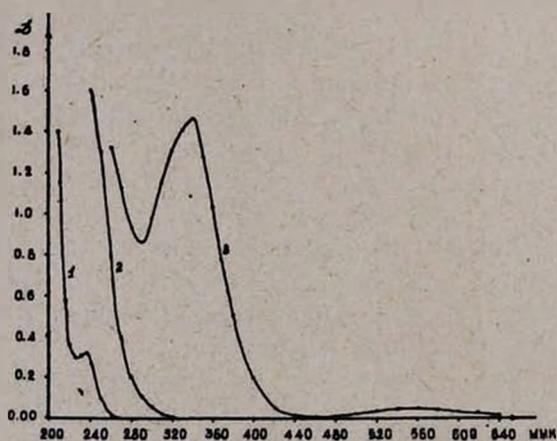


Рис. 3. Кривые светопоглощения смеси:  $6,5 \cdot 10^{-3}$  М ThIO в 4 н HCl (кривая 1),  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М  $KReO_4$  и  $4,8 \cdot 10^{-4}$  М  $SnCl_2$  в 4 н HCl (кривая 2),  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М  $KReO_4$ ,  $4,8 \cdot 10^{-4}$  М  $SnCl_2$  и  $6,5 \cdot 10^{-3}$  М ThIO в 4 н HCl (крив. 3).

тиомочевинных комплексов рения (V) (рис. 3). Следует отметить, что кривые светопоглощения тиомочевинного комплекса рения (IV) и ре-

ния (V) не изменялись во времени и даже через сутки в точности воспроизводились. Была также снята кривая светопоглощения раствора, содержащего перренат, избыток хлорида олова (II) и избыток тиомочевины. В этом случае на кривой (рис. 4) сохраняется характерный для тиомочевинного комплекса рения (V) максимум при 330—340 мкм, но в отличие от предыдущих 2 случаев, раствор, содержащий избыток хлорида олова (II), обладает в интервале волн 380—580 мкм заметной оптической плотностью. Последнее обстоятельство, по-видимому, обусловлено образованием тиомочевинного комплекса рения (IV), который получается в присутствии большого избытка восстановителя ( $\text{SnCl}_2$ ).

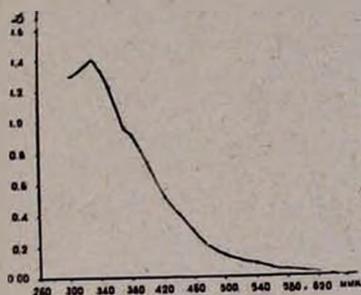


Рис. 4. Кривая светопоглощения смеси:  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М  $\text{KReO}_4$ ,  $6,5 \cdot 10^{-3}$  М  $\text{ThiO}$  и  $5 \cdot 10^{-2}$  М  $\text{SnCl}_2$  в 4 н  $\text{HCl}$ .

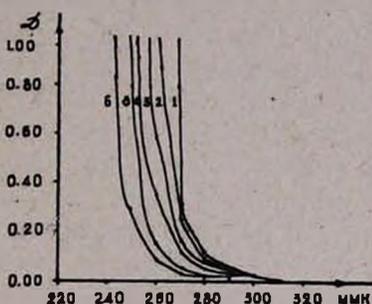
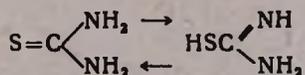


Рис. 5. Зависимость светопоглощения растворов тиомочевины от кислотности среды: 1—нейтр. среда, 2—1 н  $\text{HCl}$ , 3—2 н  $\text{HCl}$ ,  $[\text{ThiO}] = 2 \cdot 10^{-3}$  М, 4—3 н  $\text{HCl}$ , 5—4 н  $\text{HCl}$ , 6—5 н  $\text{HCl}$ .

*Спектрофотометрическое исследование возможности образования тиомочевинного комплекса молибдена.* Для выяснения возможности образования тиомочевинного комплекса молибдена сняты кривые светопоглощения тиомочевины в зависимости от концентрации соляной кислоты (рис. 5). Приведенные на рисунке 5 кривые свидетельствуют о том, что с повышением кислотности характерный для тиомочевины максимум (235 мкм) на кривой светопоглощения смещается в более коротковолновую область спектра (208—210 мкм), что следует объяснить протонизацией тиомочевины:



На рисунке 6 приведена кривая светопоглощения раствора смеси молибдена (VI) и тиомочевины в области спектра 220—280 мкм. Эта кривая довольно хорошо совпадает с кривой светопоглощения раствора тиомочевины. Вместе с тем, оптическая плотность в области максимума светопоглощения представляет собою сумму оптических плотностей раствора тиомочевины и раствора молибдена (VI).

Совпадение максимумов на кривых светопоглощения растворов содержащих тиомочевину, и растворов, представляющих собой смесь молибдена (VI) и тиомочевин, и отсутствие в последнем случае отклонения от явления аддитивности, несомненно, говорит о том что в условиях вышеупомянутых экспериментов взаимодействия между молибденом (VI) и тиомочевинной не происходит.

Аналогично было исследовано взаимодействие между раствором молибдена (V) и тиомочевинной. Раствор молибдена (V) получался восстановлением молибдата гидразином в солянокислой среде [4]. Были сняты соответствующие кривые светопоглощения в 5 н соляной кислоте (рис. 7). Из приведенных на рисунке 7 кривых светопоглощения следует, что максимум на кривой светопоглощения молибдена (V) наблюдается при длине волны 300—305 мкм. Добавление тиомочевин не смещает указанного максимума, но одновременно наблюдается сильное повышение оптической плотности исследуемого раствора в интервале волн 220—250 мкм, что может быть объяснено светопоглощением самой тиомочевин, поскольку для нее характерен максимум именно в этой области спектра (рис. 5). Из приведенных данных следует, что кривая светопоглощения смеси Мо (V) и тиомочевин представляет

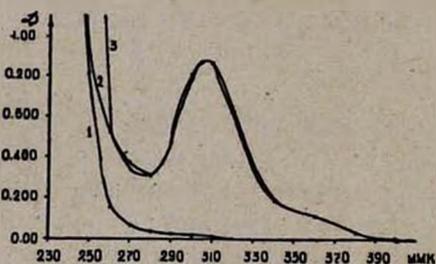


Рис. 7. Кривые светопоглощения: ThIO (кривая 1), Mo<sup>V</sup> (кривая 2) Mo<sup>V</sup> и ThIO в 5 н HCl (кривая 3). [ThIO] =  $2 \cdot 10^{-3}$  М, [Mo<sup>V</sup>] =  $2 \cdot 10^{-4}$  М.

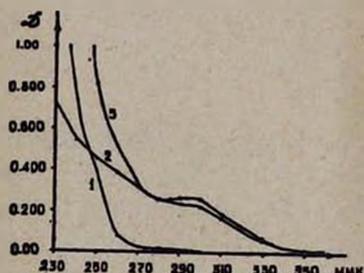


Рис. 8. Кривые светопоглощения: ThIO (кривая 1), Mo<sup>V</sup> (кривая 2), ThIO и Mo<sup>V</sup> совместно (кривая 3) в 5 н H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. [ThIO] =  $2 \cdot 10^{-3}$  М, [Mo<sup>V</sup>] =  $2 \cdot 10^{-4}$  М.

собой кривую светопоглощения хлоридного комплекса молибдена (V). Последнее подтверждается литературными данными, согласно которым молибден (V) в 4 н HCl обладает максимумом светопоглощения именно в этой области спектра [5, 6]. Для подтверждения этого положения были также сняты кривые светопоглощения смеси молибдена (V) и тиомочевин в сернокислом растворе (рис. 8). В последнем случае характерного для соединения молибдена (V) максимума

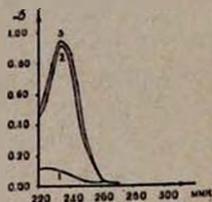


Рис. 6. Кривые светопоглощения: ThIO (кривая 1), Mo<sup>VI</sup> (кривая 2), ThIO и Mo<sup>VI</sup> совместно (кривая 3). [ThIO] =  $8 \cdot 10^{-5}$  М, [Mo<sup>VI</sup>] =  $1,6 \cdot 10^{-5}$  М.

(300—305 мкм) здесь не наблюдается, что также говорит в пользу образования хлоридных комплексов молибдена (V) в солянокислой среде.

Все вышеприведенное говорит о том, что в описанных выше условиях взаимодействие между молибденом (VI) и тиомочевиной, а также между молибденом (V) и тиомочевиной, не имеет места.

На основании всего изложенного мешающее влияние молибдена при определении рения тиомочевиной следует объяснить тем, что в условиях определения рения молибден восстанавливается до пятивалентного состояния и образует соответствующий хлоридный комплекс, светопоглощение которого довольно заметно проявляется в области спектра 380—390 мкм — области, характерной для светопоглощения рений-тиомочевинного комплекса.

Ереванский государственный университет,  
кафедра аналитической химии

Поступило 15 VII 1965

## ՔՐՈՄԻՉԱՆՅՈՒԹԻ ՀԵՏ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՄՊԵԿՏՐԱՖՈՏՈՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱՋՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Մ. Ն. Հովսեփյան, Ս. Ն. Պողոսյան և Ս. Վ. Վարդանյան

### Ա մ փ ո փ ու լ մ

Ապացուցված է անագի քլորիդի (II) ստեխիոմետրիկ քանակի ներկայությամբ ռենիում (V)-ի թիոմիզանյութային կոմպլեքսի առաջացումը, որն ունի լուսակլանման մաքսիմում 330—340 մմկ մարզում:

Թիոմիզանյութը 2—8 ն HCl-ի լուծույթում, SnCl<sub>2</sub>-ի բացակայությամբ չի վերականգնում պերոքսիտը 0,5—1 ժամվա ընթացքում:

Ցույց է տրված, որ մոլիբդեն (V)-ի և մոլիբդեն (VI)-ի միացությունները թիոմիզանյութի հետ ռեակցիայի մեջ չեն մտնում: Աղաթթվային միջավայրում ռենիումի ֆոտոմետրիկ որոշման ժամանակ մոլիբդենի խանգարող ազդեցությունը բացատրվում է մոլիբդեն (V)-ի քլորիդային կոմպլեքսի ներկայությամբ, որը դեռևս ունի լուսակլանում 380—390 մմկ-ի մարզում:

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, ЖАХ, 228 (1955).
2. Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова, ДАН СССР 145, 355 (1962).
3. В. И. Спицин, И. Д. Колли, Там Вень-Ся, ЖНХ, 9, 99 (1964).
4. А. И. Бусев, Чжан-Фань, ЖАХ, 14, 445 (1959).
5. А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, ЖНХ, 4, 585 (1959).
6. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 19, 586 (1966).