

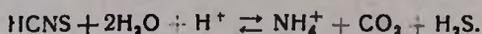
О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ ИОНОВ МЕДИ (II) И ЖЕЛЕЗА (II) НА РЕАКЦИЮ ПЕРРЕНАТА С РОДАНИДОМ

В. М. ТАРАЯН и Л. Г. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 5 VII 1972

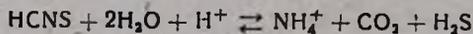
Установлено каталитическое влияние ионов меди (II) и железа (II) на реакцию



Образующийся сероводород восстанавливает рений (VII) в рений (IV). Последний взаимодействует с избытком роданида с образованием роданидного комплекса рения (IV). При этом обеспечивается максимально возможная чувствительность определения рения роданидным методом, поскольку предотвращается одновременное образование гексахлорорената, чему обычно способствует применение в качестве восстановителя хлорида олова (II).

Рис. 4, табл. 1, библиографических ссылок 6.

Ранее было показано, что относительно низкое значение кажущегося коэффициента мольного светопоглощения водных растворов рений-роданидного комплексного соединения ($\bar{\Sigma} = 16000$) обуславливается одновременным образованием двух различных комплексных соединений рения (IV): роданидного ($\lambda = 428 \text{ нм}$) и хлоридного-гексахлорорената ($\lambda = 281,5 \text{ нм}$). Было также установлено, что в сернозислой среде в присутствии незначительных количеств обычно применяемого восстановителя, хлорида олова (II), чувствительность фотометрического определения рения роданидным методом можно повысить вдвое ($\bar{\Sigma} = 32000$) [1]. Аналогичную чувствительность можно обеспечить в отсутствие хлорида олова (II) в 8 н растворе соляной кислоты в присутствии ионов меди (II) [2,3]. В последнем случае процесс восстановления перренат-иона в четырехвалентный ион рения происходит за счет разложения роданистоводородной кислоты с образованием сероводорода:



Реакция катализируется ионами меди (II) [4].

Из вышеприведенного следует, что практически полный переход перрената в роданидный комплекс рения (IV) можно обеспечить, отказав-

шись от применения хлорида олова (II) или же сильно ограничив его концентрацию*.

В настоящем исследовании поставлена задача выяснить возможность образования рений-роданидного комплексного соединения за счет каталитического влияния ионов железа (II) на реакцию перрената с роданидом в солянокислой среде без введения хлорида олова (II). Последнее позволит разработать еще один вариант фотометрического определения рения с максимально возможной чувствительностью.

Экспериментальная часть

Были использованы следующие растворы: $5,3 \cdot 10^{-5}$ М раствор дважды перекристаллизованного перрената калия, $6,3 \cdot 10^{-3}$ М раствор соли Мора, титр которого был установлен по бихромату калия и $5,5 \cdot 10^{-3}$ М раствор сульфата меди (II), концентрацию которого устанавливали йодометрическим методом.

Измерения оптической плотности исследуемых растворов проводили на спектрофотометре СФ-4А и на фотометре ФЭК-56. Для наглядности и убедительности во всех опытах влияние железа (II) на ход интересующей нас реакции сопоставляли с влиянием ионов меди (II).

Исследуемые растворы готовили в 25 мл мерной колбе последовательным прибавлением раствора перрената, соляной кислоты, сульфата меди или соли Мора и роданида калия, доводили водой до метки и перемешивали. Оптическую плотность полученных растворов во всех случаях измеряли при длине волны в 428 нм (максимум светопоглощения окрашенного рений-роданидного комплексного соединения) в 2 см кювете.

Изменение оптической плотности растворов рений-роданидного комплексного соединения во времени в присутствии ионов меди (II) и железа (II) представлено на рис. 1 и свидетельствует о том, что ионы железа (II), как и ионы меди (II), ускоряют реакцию образования рений-роданидного комплекса.

Анализ спектров поглощения этих растворов в интервале длин волн 300—600 нм (рис. 2, кр. 3 и 2) подтвердил их идентичность со спектром поглощения роданидного комплекса рения (IV) (рис. 2, кр. 1), полученного восстановлением перрената оловом (II).

Дальнейшие опыты были посвящены определению оптимальных для исследуемых каталитических реакций условий, т. е. концентраций соляной кислоты, роданида и катализатора.

Соответствующими опытами было установлено, что оптимальной является кислотность 8 н по соляной кислоте, при которой за 30 мин. достигается максимально возможная оптическая плотность (рис. 1). Дальнейшее повышение кислотности не представляло практического интереса.

* Разницу в поведении указанных восстановителей следует объяснить различием в кинетике реакций восстановления перрената хлоридом олова (II) и сероводородом. Скорость реакции восстановления рения (VII) в гексахлороренат-ион в последнем случае уступает скорости реакции восстановления хлоридом олова (II).

Были также найдены оптимальные концентрации ионов меди (II) и железа (II) (рис. 3) и роданида (рис. 4), обеспечивающие достижение постоянной оптической плотности за указанное выше время.

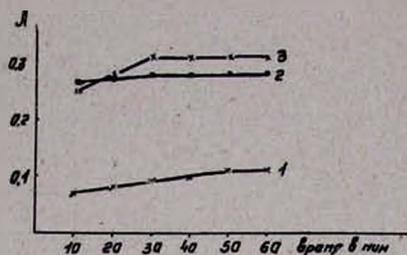


Рис. 1. Изменение оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения во времени в среде 8 н НСl ($C_{Re} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ м/л; $b = 2$ см; $\lambda = 428$ нм); 1 — в отсутствии катализаторов; 2 — в присутствии ионов Fe^{2+} ; 3 — в присутствии ионов Cu^{2+} .

Для выяснения возможности применения полученного вышеописанной методикой окрашенного соединения рения (IV) для фотометрического его определения изучали его подчиняемость основному закону фотометрии (оптимальный интервал 5—50 мкг Re/25 мл).

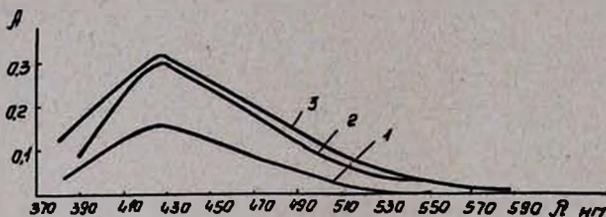


Рис. 2. Спектры поглощения рений-роданидного комплексного соединения в солянокислой среде ($C_{Re} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ м/л; $b = 2$ см); 1 — в отсутствии катализаторов; среда 4 н по НСl в присутствии восстановителя двухлористого олова; 2 — в присутствии ионов Fe^{2+} в среде 8 н НСl; 3 — в присутствии ионов Cu^{2+} в среде 8 н НСl.

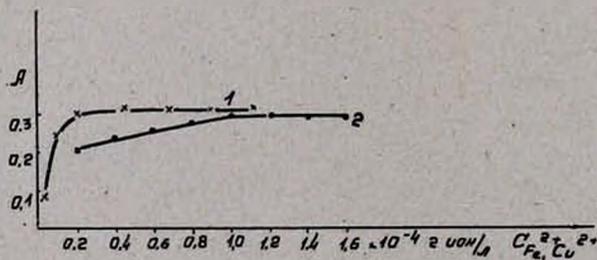


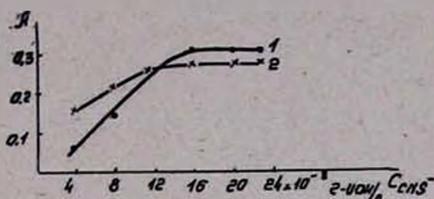
Рис. 3. Зависимость оптической плотности рений-роданидного комплекса от концентрации катализаторов в среде 8 н НСl ($b = 2$ см; $\lambda = 428$ нм; $C_{Re} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ м/л).

1 — в присутствии Cu^{2+} ; 2 — в присутствии Fe^{2+} .

Среднее значение мольного коэффициента светопоглощения исследуемых окрашенных растворов [с применением в качестве катализатора

мели (II) и железа (II)] получается равным 32000 ± 2000 , что примерно в 2 раза превышает мольный коэффициент светопоглощения растворов рений-роданидного комплекса, полученного восстановлением перрената двухлористым оловом (рис. 1).

Рис. 4. Зависимость оптической плотности рений-роданидного комплекса от концентрации роданида в среде 8 н HCl ($C_{Re} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ м/л; $b = 2$ см; $\lambda = 428$ нм); 1 — в присутствии Cu^{2+} ; 2 — в присутствии Fe^{2+} .



Молибден мешает и поэтому отделяется общеизвестными экстракционными методами [5].

Таблица

Концентрация рения, мкг	A	n	\bar{X}	$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} = \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Козф. вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$
5	0,055 0,055 0,050 0,060 0,055	5	0,053	0,00418	$0,053 \pm 0,0049$	7,8
10	0,105 0,110 0,115 0,115 0,115	5	0,112	0,004472	$0,112 \pm 0,0052$	3,9
20	0,260 0,270 0,270 0,275 0,280	5	0,271	0,007416	$0,271 \pm 0,00922$	2,74
30	0,380 0,370 0,360 0,375 0,380	5	0,373	0,008367	$0,373 \pm 0,0096$	2,2
40	0,540 0,530 0,540 0,540 0,550	5	0,540	0,00707	$0,54 \pm 0,0082$	1,3
50	0,650 0,660 0,660 0,660 0,670	5	0,660	0,00707	$0,66 \pm 0,0082$	1,07

Факт влияния железа на фотометрическое определение рения классическим вариантом [6], способствующего некоторому повышению чувствительности метода ($\bar{\Sigma} = 24000$), опять-таки можно объяснить его каталитическим воздействием. Однако ввиду одновременного присутствия олова (II) образование гексахлорорената полностью не устраняется и вследствие этого не обеспечивается максимально возможная чувствительность определения ($\bar{\Sigma} = 32000$).

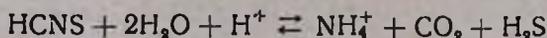
Полученные результаты были обработаны методом математической статистики (табл.).

Ход анализа. К раствору перрената, находящемуся в 25 мл мерной колбе, добавляют конц. HCl (в таком количестве, чтобы в конечном разбавлении раствор был 8 н по HCl), 0,5 мл $6,3 \cdot 10^{-3}$ М раствора соли Мора, не содержащей Fe^{3+} или 0,3 мл $5,5 \cdot 10^{-3}$ М раствора сульфата меди, 2 мл дистиллированной воды, перемешивают, далее добавляют 2 мл 20%-ного роданида калия и доводят до метки дистиллированной водой. Через 30 мин. после перемешивания измеряют оптическую плотность в 2 см кювете на спектрофотометре СФ-4А при $\lambda = 428$ н.м.

ՌՈՂԱՆԻՂԻ ԷՅՏ ՊԵՐՐՈՆԵՆԱՏԻ ՓՈՆԵԱԶԴՄԱՆ ՌԵՆԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ ՊՂԱՋԻ
(II) ԵՎ ԵՐԿԱԹԻ (II) ԻՈՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ և Լ. Գ. ՄՈՒՇԵԳՅԱՆ

Հաստատված է պղինձ (II) և երկաթ (II) իոնների կատալիտիկ ազդեցությունը հետևյալ ռեակցիայի վրա



Առաջացած ծծմբաջրածինը վերականգնում է ռենիումը (VII) մինչև ռենիում (IV): Առաջացած ռենիումը (IV) ռոդանիդի ավելցուկի հետ առաջանում է կոմպլեքս միացություն:

Այս դեպքում ապահովվում է ռոդանիդային մեթոդով ռենիումի որոշման առավելագույն զգայնություն, քանի որ հեքսաքլորոբենատի զուգահեռ առաջացումը բացառվում է: Վերջինս առաջանում է երբ որպես վերականգնիչ կիրառվում է անագի քլորիդը:

CATALYTIC ACTION OF Cu^{2+} AND Fe^{2+} IONS ON THE REACTIONS BETWEEN PERRHENATE AND THIOCYANID

V. M. TARAYAN and L. G. MUSHEGHIAN

The catalytic action of Cu^{2+} and Fe^{2+} on the thiocyanic acid decomposition in hydrochloric acid solutions has been studied. Hydrogen, sulphide, formed in the reaction, reduces Re(VII) to Re(IV) , which on further reaction with excess thiocyanid forms a thiocyanid complex.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 46, (1964).
2. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян, Изв. АН АрмССР, ХН, 17, 296 (1964).
3. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН Арм. ССР, ХН 18, 467 (1965).
4. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, М. Г. Экимян, ДАН Арм. ССР, 42, 19 (1966).
5. А. Т. Пилипенко, М. А. Мубаяджян, Арм. хим. ж., 23, 414 (1970).
6. В. М. Тараян, Н. С. Налбандян, Изв. АН АрмССР, 14, 435 (1961).