

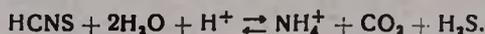
О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ ИОНОВ МЕДИ (II)
 И ЖЕЛЕЗА (II) НА РЕАКЦИЮ МОЛИБДАТА С РОДАНИДОМ

В. М. ТАРАЯН и Л. Г. МУШЕГЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 10 VII 1974

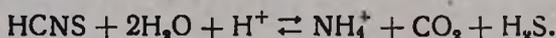
Установлено каталитическое влияние ионов Cu (II) и Fe (II) на реакцию



Образующийся сероводород восстанавливает Mo (VI) в Mo (V). Последний взаимодействует с избытком CNS^- с образованием роданидного комплекса Mo (V) как в солянокислой, так и в сернокислрой средах. В последнем варианте чувствительность определения заметно повышается.

Рис. 4, библи. ссылок 6.

Ранее был разработан вариант фотометрического определения рения в виде его роданидного комплекса. При этом процесс восстановления перренат-иона в четырехвалентный ион рения осуществлялся в отсутствие SnCl_2 за счет разложения роданистоводородной кислоты с образованием сероводорода:



Последняя реакция катализируется ионами Cu (II) и Fe (II) [1].

Настоящим исследованием поставлена задача выяснить возможность образования молибден-роданидного комплексного соединения за счет каталитического влияния ионов Cu (II) и Fe (II) на реакцию молибдата с роданидом в солянокислой и сернокислрой средах без введения SnCl_2 и тем самым внести ясность в вопрос о влиянии иона Fe (III) на чувствительность фотометрического определения молибдена роданидным методом [2—5].

Экспериментальная часть

Были использованы следующие растворы: $1,74 \cdot 10^{-2}$ М раствор молибдата аммония, титр которого устанавливали гравиметрическим методом в виде молибдата свинца; $1,18 \cdot 10^{-2}$ М раствор сульфата меди, титр которого устанавливали йодометрически; $1,04 \cdot 10^{-2}$ М раствор свежереприготовленной соли Мора, титр которого устанавливали по бихро-

мату калия, а также не содержащие железа «х. ч.» соляную и серную кислоты.

Измерения оптической плотности исследуемых растворов проводили на спектрофотометре СФ-4А. Исследуемые растворы готовили в 25 мл мерной колбе последовательным прибавлением раствора молибдата, соляной или серной кислоты, сульфата меди или соли Мора и роданида калия. Затем объем исследуемого раствора дистиллированной водой доводили до метки и перемешивали. Оптическую плотность полученных растворов во всех случаях измеряли при длине волны 460—465 нм (максимум поглощения молибденроданидного комплексного соединения).

Соответствующими опытами было установлено, что оптимальной является кислотность 4 н по соляной кислоте при применении обоих катализаторов (рис. 1а, кр. 4'н и 4н). В сернокислой среде оптимальной является 6 н в случае катализатора Fe (II) и 8 н в случае Cu (II) (рис. 1б, кр. 6'н, 8н).

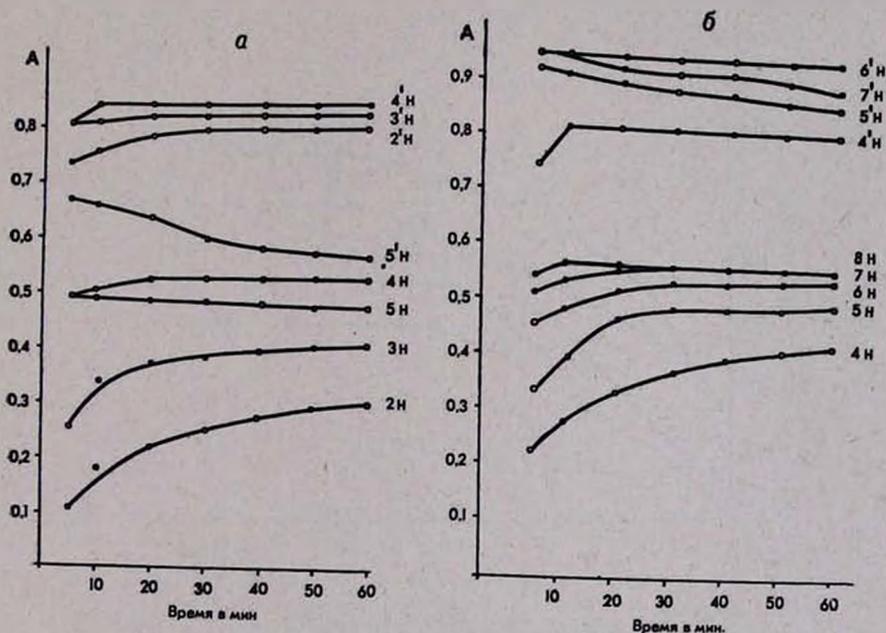


Рис. 1. Изменение оптической плотности раствора молибден-роданидного комплексного соединения во времени: ($C_{\text{Mo}} = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ M/л}$, $b = 2 \text{ см}$; $\lambda = 462 \text{ нм}$) а) в 2 н, 3 н, 4 н, 5 н солянокислой среде в присутствии Cu(II); тоже в присутствии Fe(II), 2' н, 3' н, 4' н, 5' н; б) в сернокислой среде обозначения аналогичны.

Были также найдены оптимальные концентрации ионов Cu (II), Fe (II) (рис. 2) и CNS^- (рис. 3), обеспечивающие достижение постоянной оптической плотности за 20 мин.

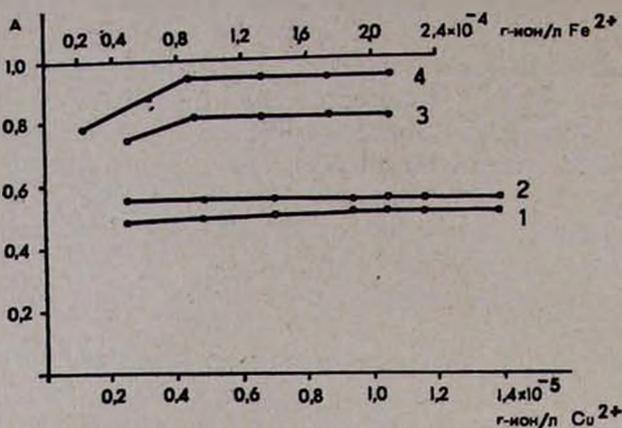


Рис. 2. Зависимость оптической плотности молибден-роданидного комплекса от концентрации катализаторов: 1, 3—в солянокислой среде; 2, 4—в сернокислой среде; 1, 2—в присутствии Cu(II) ; 3, 4—в присутствии Fe(II) .

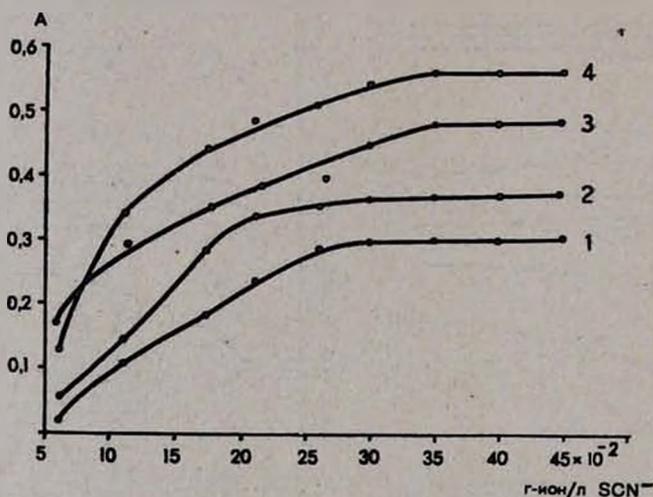


Рис. 3. Зависимость оптической плотности молибден-роданидного комплекса от концентрации роданида: 1, 3—в солянокислой среде (катализатор Fe(II) и Cu(II)); 2, 4—в сернокислой среде (катализатор Fe(II) и Cu(II)).

Изменение оптической плотности растворов молибден-роданидного комплексного соединения во времени в присутствии ионов Cu(II) и Fe(II) в солянокислой и сернокислой средах (рис. 1а, б) свидетельствует о том, что ионы Fe(II) и Cu(II) ускоряют реакцию образования молибден-роданидного комплекса. Анализ спектров поглощения этих растворов в интервале длин волн 400—600 нм (рис. 4, кр. 2—4) подтвердил их идентичность со спектром поглощения роданидного комплекса Mo(V) (рис. 4

кр. 1), полученного восстановлением молибдат-иона Sn(II) , что свидетельствует об образовании одного и того же комплексного соединения. Вместе с тем исследуемые растворы отличаются друг от друга величиной оптической плотности, а именно, в присутствии Sn(II) она заметно снижается (кр. 1 и 2). Последнее следует объяснить влиянием Sn(II) , способствующим одновременному образованию как роданидного, так и хлоридного комплексов молибдена. Максимум светопоглощения последнего находится в УФ области спектра [6].

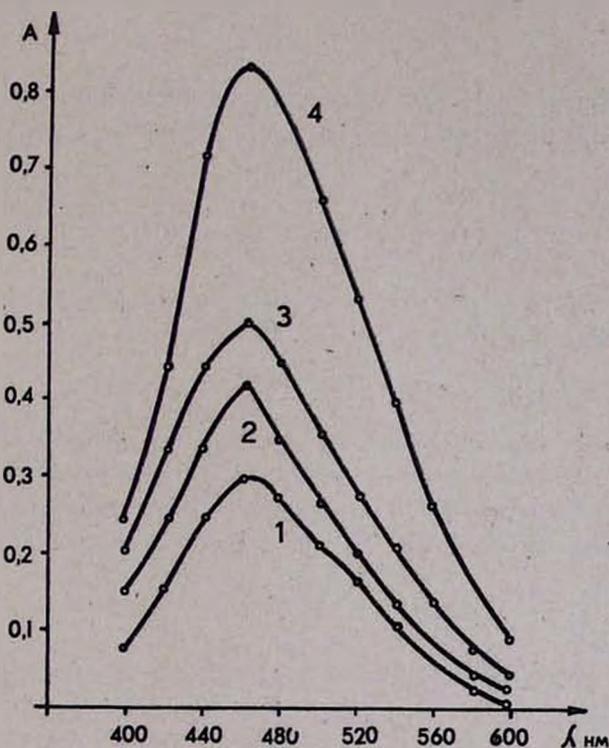


Рис. 4. Спектры поглощения молибден-роданидного комплексного соединения в сернокислой среде ($C_{\text{Mo}} = 2,08 \cdot 10^{-5} \text{ M/l}$, $b = 2 \text{ см}$): 1 — в отсутствие катализаторов (в присутствии Sn(II)); 2 — в присутствии Fe(III) и Sn(II) ; 3 — в присутствии Cu(II) , в отсутствие Sn(II) ; 4 — в присутствии Fe(II) , в отсутствие Sn(II) .

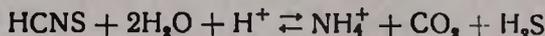
На основании вышеизложенного можно прийти к заключению о распространенном в литературе мнении [2], что оптическая плотность растворов молибден-роданидного комплексного соединения повышается в присутствии Fe(III) и Cu(II) вследствие образования тройных (смешанных) комплексов: Mo—Fe—CNS или Mo—Cu—CNS . Оно не объясняет сущности явления хотя бы потому, что оптические свойства исследуемых растворов, и в частности спектры их поглощения, не изменяются при добавлении ионов Fe(III) , Fe(II) и Cu(II) .

Вместе с тем, приведенные выше экспериментальные данные несомненно говорят о каталитическом влиянии ионов двухвалентного железа и меди на реакцию образования сероводорода, служащего восстановителем для Mo (VI) и обеспечивающего в оптимальных условиях максимальную концентрацию роданидного комплекса Mo (V) и в отсутствие SnCl_2 . В присутствии же последнего добавляемое для повышения чувствительности реакции Fe (III) восстанавливается до Fe (II) и служит катализатором исследуемой реакции, частично предотвращая образование бесцветного хлоридного комплекса Mo (V).

ՌՈՂԱՆԻԴԻ ՀԵՏ ՄՈԼԻԲԴԱՏԻ ՓՈԽԱԶԳՄԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ ՎՐԱ
ՊՂՆՁԻ (II) ԵՎ ԵՐԿԱԹԻ (II) ԻՈՆՆԵՐԻ ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅԱՆ
ՄԱՍԻՆ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Լ. Գ. ՄՈՒՇԵԴՅԱՆ

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



Առաջացած ծծմբաջրածինը վերականգնում է մոլիբդենը (VI) մինչև մոլիբդեն (V), վերջինս ռոդանիդի ավելցուկի հետ առաջացնում է կոմպլեքս միացություն ինչպես աղաթթվային, այնպես էլ ծծմբաթթվային միջավայրում, Որոշման զգայնությունը ծծմբաթթվային միջավայրում զգալի շափով մեծանում է:

THE INFLUENCE OF Cu(II) AND Fe(II) IONS ON THE
REACTION BETWEEN MOLYBDATE IONS AND THIOCYANIC ACID

V. M. TARAYAN and L. G. MUSHEGHIAN

The influence of Cu(II) and Fe(II) on the decomposition of thioyanic acid has been studied. Hydrogen sulphide, formed in the reaction, reduces Mo(VI) to Mo(V), which on further reaction with excess thiocyanic acid forms a thiocyanide complex both in hydrochloric or sulfuric acid medium.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Арм. хим. ж. 26, 118 (1973).
2. Б. И. Набиванец, Укр. хим. ж. 24, 6, 635 (1958)
3. А. Л. Давыдов, Р. В. Мальцев, Зав. лаб., 8, 264 (1939).
4. Л. Б. Гинзбург, Ю. Ю. Лурье, Зав. лаб., 14, 538 (1948).
5. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
6. В. М. Тараян, А. Н. Погосян, Арм. хим. ж., 19, 586 (1966).