

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян, чл.-корр. АН Армянской ССР, Л. Г. Мушегян и М. Г. Экимян

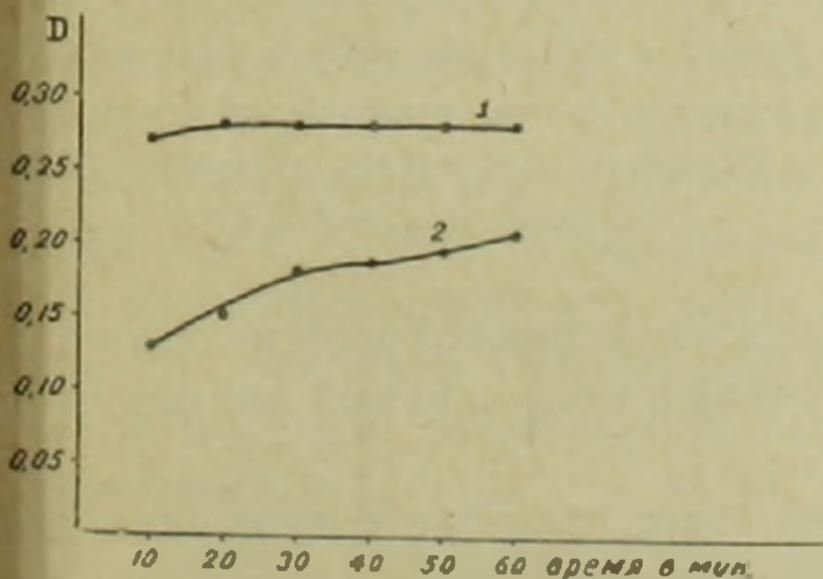
Исследование каталитического влияния ионов двухвалентной меди на реакцию взаимодействия перрената с роданидом

(Представлено 1/VII 1965)

Реакция взаимодействия молибдат-иона с роданидом в солянокислой среде катализируется ионами двухвалентной меди (1).

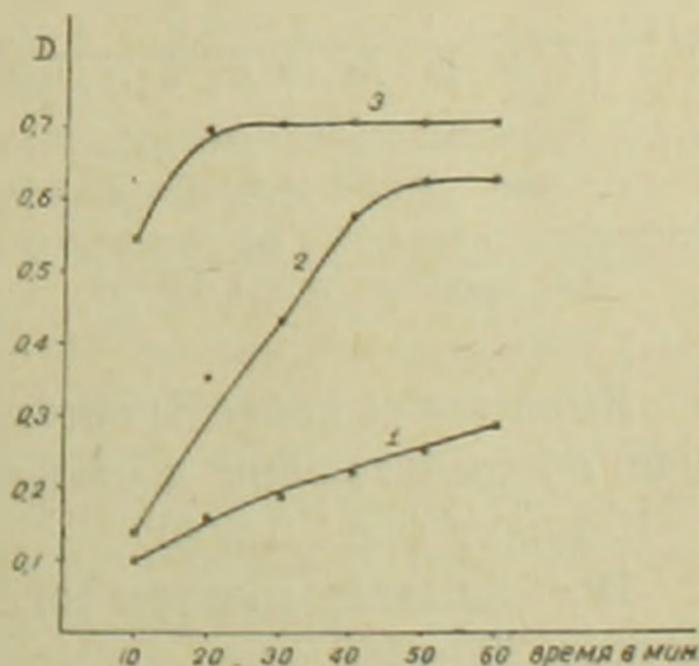
Настоящим исследованием поставлена задача выяснить возможность образования рений-роданидного комплексного соединения за счет каталитического влияния ионов меди на реакцию взаимодействия перрената с роданидом в солянокислой среде, без введения обычно применяемого восстановителя—хлорида олова (II).

С этой целью в 25 мл мерную колбу последовательно прибавлялись растворы перрената, HCl, CuSO₄ и роданида аммония, раствор, переме-



Фиг. 1. Изменение оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения во времени (8н HCl; $C_{Re} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ м/л).

1— в присутствии ионов меди; 2— в отсутствие ионов меди.



Фиг. 2. Зависимость оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения от концентрации соляной кислоты ($C_{Re} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ м/л)

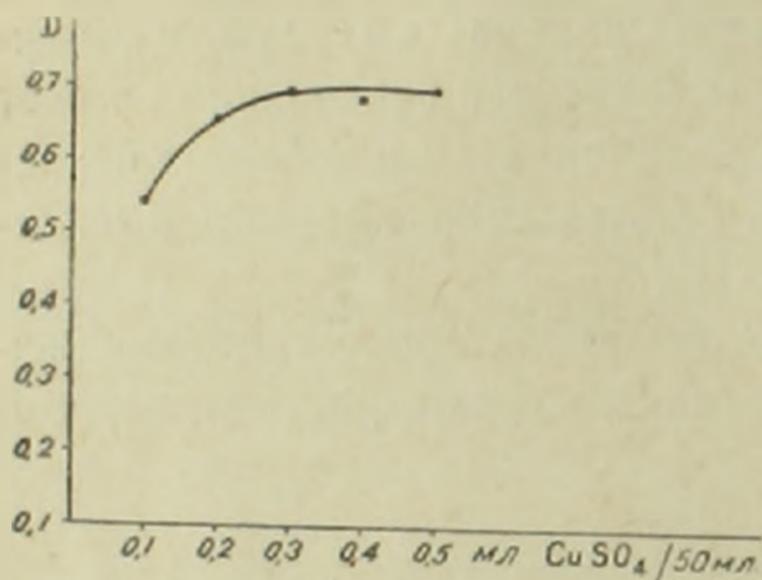
1— В6н HCl; 2— В7 и HCl; 3— В8н HCl.

шивался и разбавлялся водой до метки. Оптическая плотность этого раствора измерялась при длине волны 428 мкм (фотометр Пульфриха).

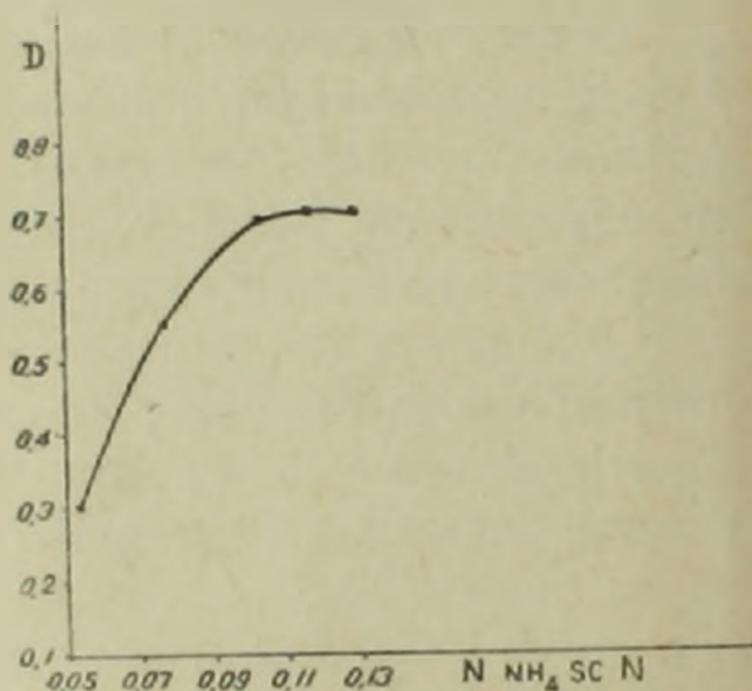
Полученные результаты приведены на фиг. 1 (кривые 1 и 2) и свидетельствуют о том, что ионы меди катализируют реакцию образования рений-роданидного комплекса.

Дальнейшие опыты были посвящены определению оптимальных для этой реакции условий.

На фиг. 2. показано изменение оптической плотности исследуемого раствора в зависимости от концентрации соляной кислоты. Из фиг. 2 следует, что интенсивность окраски рений-роданидного соединения, образованного без введения восстановителя*, возрастает при повышении кислотности. Одновременно сокращается время, необходимое для достижения максимальной окраски. Так, за 15—20 минут оптическая плотность раствора рений-роданидного комплексного соединения в 8н НСl достигла своего максимального значения и в продолжении 1 часа не изменялась. Наблюдения за дальнейшим постоянством оптической плотности исследуемого раствора не производились.



Фиг. 3. Зависимость оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения от концентрации иона меди ($C_{\text{Cu}} = 0,04\%$).



Фиг. 4. Зависимость оптической плотности раствора рений-роданидного комплексного соединения от концентрации роданида ($C_{\text{Re}} = 4,3 \cdot 10^{-6}$ м/л).

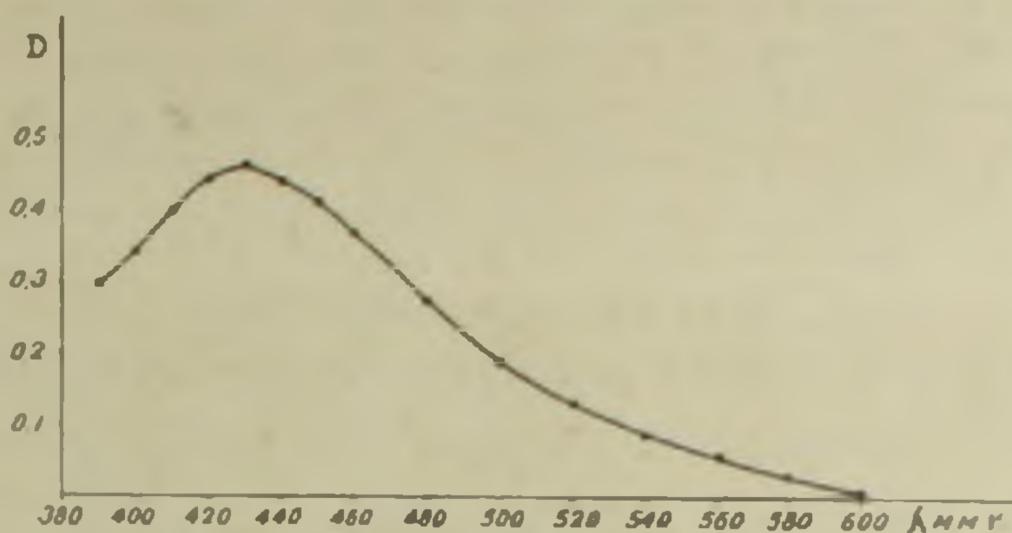
Были также найдены оптимальные концентрации ионов меди и роданида, обеспечивающие достижение постоянной оптической плотности за 5—10 минут (фиг. 3 и 4).

Исследование спектра поглощения этого раствора в интервале длины волн 390—600 мк подтвердило его идентичность со спектром поглощения роданидного комплекса рения (IV), полученного восстановлением перрената двухвалентным оловом в присутствии роданида⁽²⁾ (фиг. 5).

Для выяснения возможности применения полученного вышеописанным методом окрашенного соединения рения в фотометрии изучалась его подчиняемость закону Бугера—Ламберта—Беера (фиг. 6).

* При подкислении сильными кислотами раствора, содержащего роданид, образуется роданистоводородная кислота, разложение которой с выделением сероводорода катализируется ионами меди⁽¹⁾.

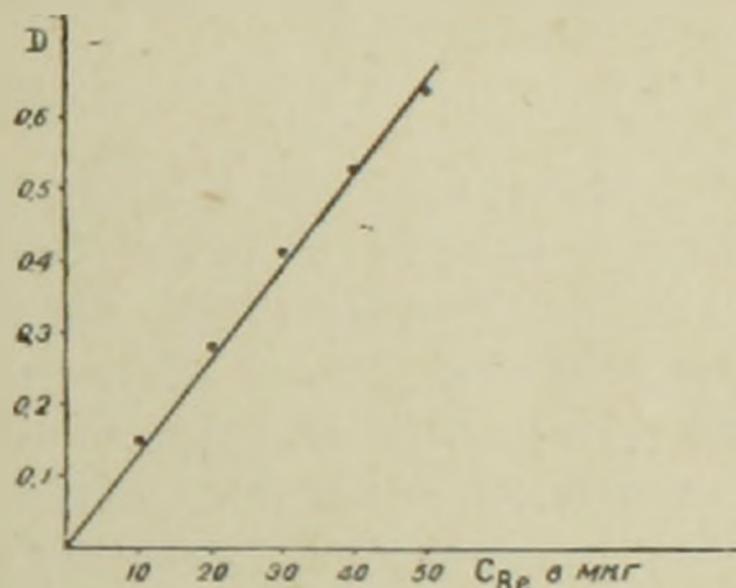
На основании всего вышеизложенного можно прийти к выводу, что реакция образования рений-роданидного комплексного соединения без введения восстановителя количественно завершается за короткий промежуток времени (5—10 мин.) и может быть использована для фотометрического определения рения. Среднее значение молярного коэффи-



Фиг. 5. Кривая светопоглощения раствора рений-роданидного комплексного соединения, полученного без введения восстановителя.

циента светопоглощения исследуемых растворов рений-роданидного соединения получается равным 32 000, что примерно в два раза превышает молярный коэффициент светопоглощения растворов рений-роданидного комплекса, полученного восстановлением перрената двухлористым оловом. По-видимому, при использовании последнего в качестве восстановителя, создаются условия для одновременного образования двух различных комплексных соединений Re (IV): роданидного и хлоридного (гексахлорорената). При этом второй из них имеет в видимой области спектра значительно меньший коэффициент светопоглощения.

Согласно нашим предварительным данным при 428 мкм он равен 40. В отсутствие хлорида олова не только устраняется возможность образования гексахлорорената, но и, благодаря каталитическому влиянию меди, заметно ускоряется образование рений-роданидного комплексного соединения.



Фиг. 6. Зависимость оптической плотности от концентрации раствора рений-роданидного комплексного соединения, полученного без введения восстановителя (подчиняемость закону Бугера—Ламберта—Беера).

Ереванский государственный
университет

**Պերոքսիդային և սուլֆուրային փոխազդեցության սեպտիկայի վրա երկարժեք
պղնձի իոնների կատալիտիկ ազդեցության ուսումնասիրումը**

Ուսումնասիրված է սենիում-սուլֆանական կոմպլեքսային միացությունների առաջացման հնարավորությունը պղնձի (II) իոնների կատալիտիկ ազդեցությամբ՝ ադաթթվային միջավայրում, առանց սովորաբար կիրառվող վերականգնիչ անադի (II) քլորիդ մտցնելու:

Հաստատված են այդ սեպտիկայի համար ուսումնասիրված պայմանները: Մույց է տրված որ վերոհիշյալ կոմպլեքսի տաքացման սեպտիկայի առանց վերականգնիչ մտցնելու, պղնձի (II) իոնների ներկայությամբ, ՅՆ, ադաթթվի լուծույթում քանակապես ավարտվում է 5—10 րոպեում և կարող է կիրառվել սենիումի ֆոտոմետրիկ որոշման համար: Այդ պայմաններում ստացված սենիում-սուլֆանական կոմպլեքսի համար լուսակլանման մոլային գործակիցը կազմում է միջին՝ 32000: Դա քաղաքացիական է նրանով, որ $S\text{OCl}_2$ -ի քաղաքացիական վերացում է թույլ զուգահեռված հերոսարյուրոնեմատի միատամանակ առաջանալու հնարավորությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А Գ Ր Ա Վ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

¹ Б. Е. Резник, Г. М. Ганзбург, Украин. химич. журнал, XXVIII, 115 (1962)

² В. М. Тараян и Л. Г. Мушегян, «Известия АН АрмССР», т. 17, 46 (1964).