

УДК 543.5+546.719

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян,
 С. В. Вартамян, Г. Н. Шапошникова

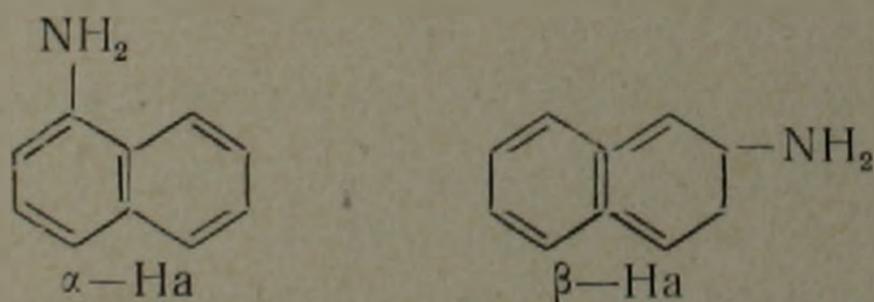
Нафтиламины как аналитические реагенты.
Амперометрическое определение перренат-иона α - и β -нафтиламинами

(Представлено 5/VII 1972)

Амперометрическое определение рения встречает большие трудности, связанные с тем, что все соли, образуемые перренат-ионом, относительно хорошо растворимы, а окислительно-восстановительные потенциалы всех систем, образуемых рением, имеют низкие значения (не выше +0,5 в) и поэтому не могут быть восстановлены обычными восстановителями, применяемыми в титриметрическом анализе.

Для восстановления перренат-иона З. А. Галлай и Т. Я. Рубинской были применены сильные восстановители: растворы хрома (II), титана (III), ванадия (II) и железа (II) (¹⁻⁴). Но все эти реактивы имеют один и тот же недостаток—их титр неустойчив.

Данная работа посвящена возможности применения α - и β -нафтиламинов для амперометрического определения рения.



Раствор перрената калия готовили растворением взятой навески в воде. Титр раствора установили осаждением в виде перрената тетрафениларсония. Растворы α - и β -нафтиламинов были получены растворением точной навески перекристаллизованных препаратов в спирте. Растворы хранились в темных склянках. Титр раствора β -нафтиламина постоянен в течение одной недели, а α -нафтиламина — в течение двух недель.

Амперометрическое титрование перренат-ионов с указанными реагентами проводили на полярографе марки LP-55A по току восстановления рения (VII) на ртутном капельном электроде.

Электродом сравнения служил насыщенный каломельный электрод.

Титрование нельзя проводить по току реактивов, так как они в средах HCl и H₂SO₄ не дают электродных реакций.

На вольтамперных кривых раствора Re (VII) четко выраженная площадка диффузионного тока (на фоне 2N соляной кислоты) наблюдается в интервале $-0,6-0,8$ в (рис. 1).

При титровании рения (VII) α - и β -нафтиламинами диффузионный ток уменьшается вплоть до точки эквивалентности, а после ее достижения почти не изменяется. Перегиб на кривых титрования отмечается при мольном отношении рения (VII) : α - и β -нафтиламинами = $1:4$ (рис. 2).

Из литературных данных известно, что реакции комплексообразования для рения (VII) не характерны. Наоборот, рений (V) и рений (IV) способны вступать в реакции комплексообразования (5). Исходя из того, что α - и β -нафтиламины обладают восстановительными свойствами, можно было предположить, что реакция между рением (VII) и α - и β -нафтиламинами протекает с предварительным восстановлением рения (VII) до рения (V) или рения (IV).

Для выяснения валентного состояния рения в образовавшемся соединении, амперометрическое титрование рения (VII) проводили в присутствии оксалат-иона, который образует с рением (V) довольно

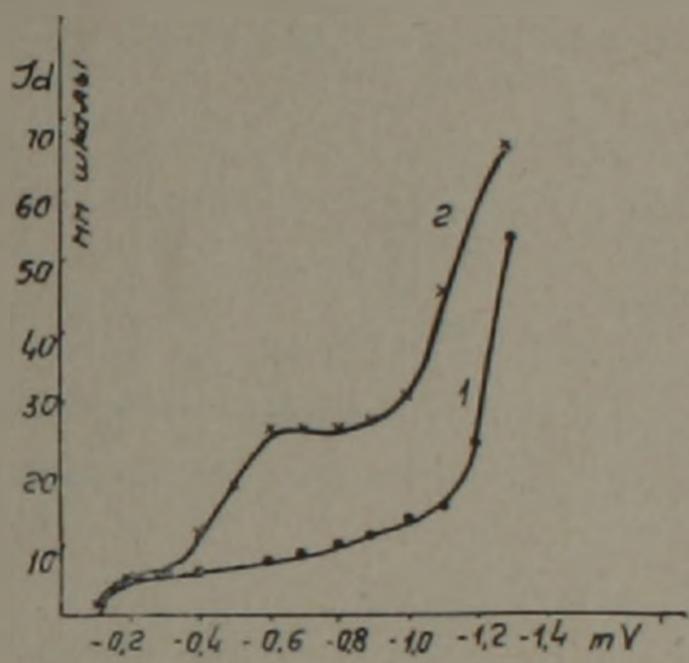


Рис. 1. Вольтамперная кривая KReO_4 на фоне 2 N HCl (2). $[\text{KReO}_4] = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ M}$; 1—2 N HCl

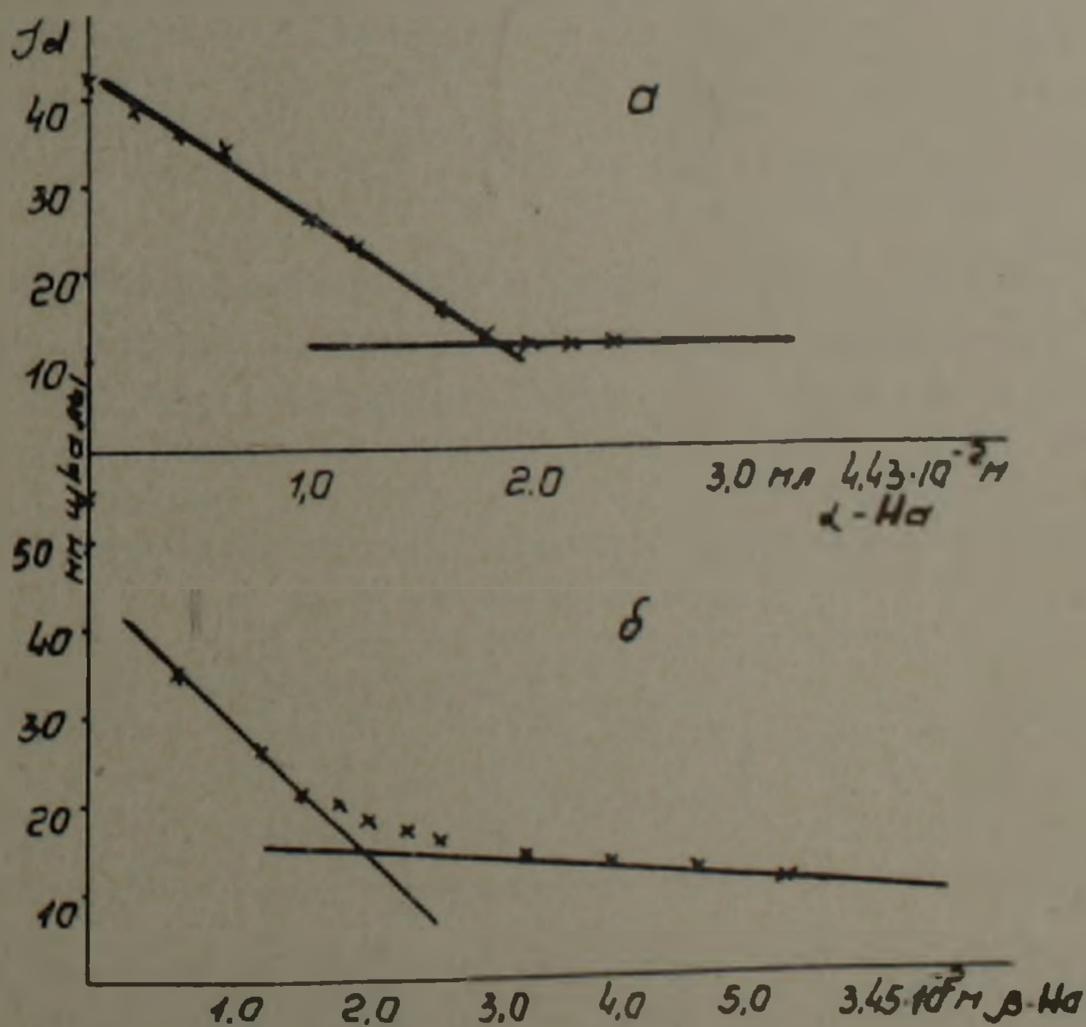
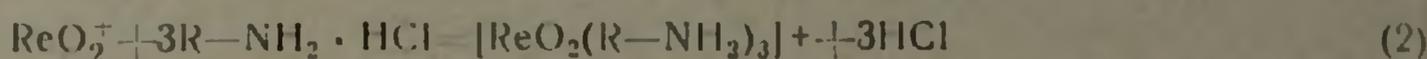
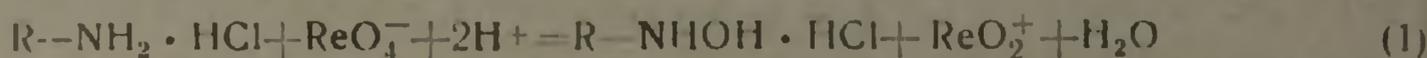


Рис. 2. Кривые амперометрического титрования KReO_4 : а— α -нафтиламинам, взято 5 мл $4,43 \cdot 10^{-3} \text{ M KReO}_4$; б— β -нафтиламинам, взято 5 мл $3,45 \cdot 10^{-3} \text{ M KReO}_4$

прочные комплексные соединения (5). При этом перегиб на кривых титрования отмечается при мольном отношении Re (VII): α - и β -нафтиламин=1: (рис. 3).

Следовательно, 1 моль реактива затрачивается на восстановление рения (VII) до рения (V), а остальные 3 моля—на комплексообразование:



Из вышеизложенного следует, что исследуемые реагенты могут быть предложены для амперометрического определения рения.

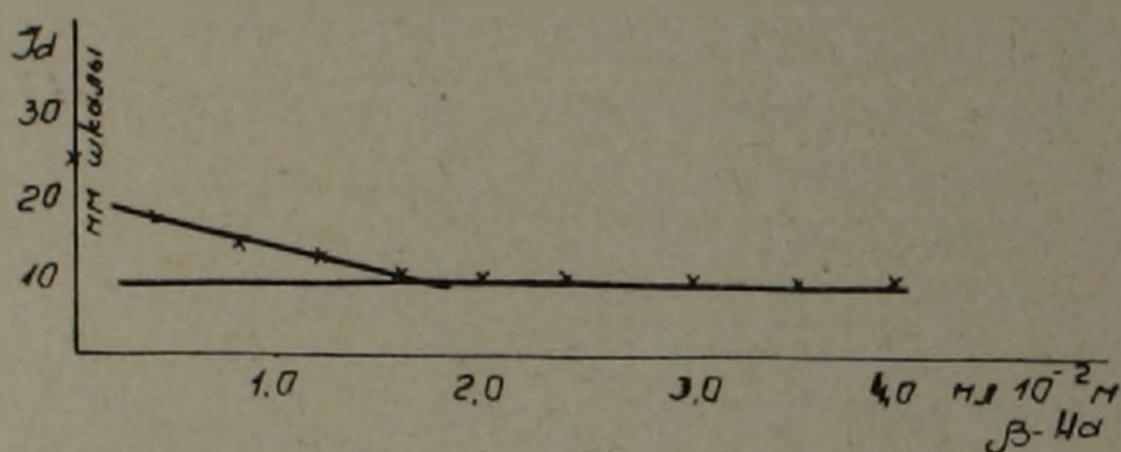


Рис. 3. Кривая амперометрического титрования $KReO_4$ α -нафтиламином в присутствии $(NH_4)_2C_2O_4$. Взято 5 мл $4,43 \cdot 10^{-3}$ М $KReO_4$, 0,7 г $(NH_4)_2C_2O_4$ $V_{конеч.} = 15$ мл

Прямая пропорциональность между концентрацией рения (VII) и диффузионным током наблюдается в интервале значений $2,06 \cdot 10^{-3} - 1,47 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л рения (VII) при титровании α -нафтиламином и $2,74 \cdot 10^{-3} - 2,3 \cdot 10^{-1}$ г-ион/л рения (VII) при титровании β -нафтиламином.

Для определения точности и воспроизводимости метода амперометрического определения рения вышеуказанными реагентами результаты были обработаны методом математической статистики.

Таблица 1

Математическая обработка результатов определения рения (VII) α - и β -нафтиламинами ($\alpha = 0,95$)

	Взято мг Re X	Найдено мг Re \bar{X}	$S = \sqrt{\frac{\sum(\bar{X}_c - \bar{X})^2}{n-1}}$	Доверительный интервал $\bar{X} \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	Коэф. вариации $W = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100\%$	
α -нафтиламин	0,4100	0,4100	0	$0,41 \pm 0$	0	$n=4$
	0,8200	0,8200	0	$0,82 \pm 0$	0	
	2,4700	2,4400	0,036	$2,44 \pm 0,0490$	1,46	
	4,1200	4,0100	0,06	$4,01 \pm 0,0800$	1,49	
	5,7700	5,6400	0,192	$5,64 \pm 0,2700$	3,40	
β -нафтиламин	1,2778	1,2568	0,021	$1,2568 \pm 0,039$	1,60	$n=3$
	4,1020	3,9936	0,116	$3,9936 \pm 0,2145$	2,80	

Присутствие молибдена мешает определению рения, так как молибден также способен восстанавливаться на ртутном. капельном электроде при напряжении—0,7 в.

Умеренные количества ванадия и любые количества вольфрама определению рения не мешают.

Ереванский государственный университет

Հայկական ՍՍՀ Գ.Ս. ԲԻՐԱԿԻԳ-ԱՆՊԱՄ Վ. Մ. ԹԱԻԱՅԱՆ, Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ,
Գ. Ն. ՇԱՊՈՇՆԻԿՈՎԱ

Նաֆտիլամիններն որպես անալիտիկական ռեագենտներ: Ռենիումի ամպերոմետրիկ որոշումը α - և β -նաֆտիլամիններով

Ամպերոմետրիկ տիտրման եղանակով ապացուցված է, որ α - և β -նաֆտիլամինների և պերոենատ-իոնի փոխազդեցությունն ավարտվում է 1:4 մոլային հարաբերությամբ: Պարզված է, որ ռեակցիան ընթանում է $\text{Re}[\text{VII}]$ -ի վերականգնմամբ $\text{Re}[\text{V}]$ -ի, որը 3 մոլ ռեակտիվի հետ առաջացնում է կոմպլեքսային միացություն:

Առաջարկված է պերոենատ-իոնի ամպերոմետրիկ տիտրման եղանակ՝ ըստ պերոենատի վերականգնման հոսանքի:

Դիֆուզիոն հոսանքի և ռենիումի կոնցենտրացիայի միջև ուղիղ համեմատական կախումը նկատվում է α -նաֆտիլամինի դեպքում $2,06 \cdot 10^{-3}$ — $1,47 \cdot 10^{-1}$ գ-իոն/լ, իսկ β -նաֆտիլամինի դեպքում $2,74 \cdot 10^{-3}$ — $2,3 \cdot 10^{-1}$ գ-իոն/լ սենիում:

Վոլֆրամը և վանադիումի փոքր քանակները չեն խանգարում որոշմանը: Մոլիբդենը խանգարում է ռենիումի որոշմանը:

ЛИТЕРАТУРА — Կ Բ Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն

- ¹ З. А. Галлай, Т. Я. Рубинская, А. В. Фурсова, ЖАХ, 21, 5, 584—589 (1966).
² З. А. Галлай, Т. Я. Рубинская, «ЖАХ», 21, 8, 961—964 (1966). ³ З. А. Галлай, Т. Я. Рубинская, «ЖАХ», 22, 9, 1378—1381 (1967). ⁴ Г. Я. Рубинская, Л. Б. Хусид, З. А. Галлай, «ЖАХ», 22, 10, 1519—1522 (1967). ⁵ S. Friabalat, Compt. rendu, 222, 1388, (1946).