

Химия

УДК 546.23 + 547.496.3

С. В. ВАРТАНЯН, Ш. А. ГЮЛЬНАЗАРЯН, Н. М. ДАВТЯН, А. Г. ХАЧАТРЯН

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ
ОБЪЕКТАХ НЕКОТОРЫМИ ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ.
РАСЧЕТ ПРОИЗВЕДЕНИЙ РАСТВОРИМОСТИ ОБРАЗУЮЩИХСЯ
МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Показано, что возможно определение рения в различных ренийсодержащих объектах методом амперометрического титрования с использованием в качестве аналитических реагентов органических основных красителей (родамин Ж(РЖ), родамин 6Ж(Р6Ж)). Титрование проводили в 0,8–1,0М фосфорнокислой среде на платиновом индикаторном микроэлектроде при потенциале +1,4В (РЖ, Р6Ж) и при нулевом потенциале (сафранин Т).

Двумя независимыми методами определены значения произведений растворимости малорастворимых соединений, образующихся при взаимодействии перренат-ионов с катионами вышеуказанных органических основных красителей (а также кристаллического фиолетового и метилового фиолетового).

Ранее нами было показано, что органические основные красители сафранин Т(СТ), родамин Ж(РЖ), родамин 6Ж(Р6Ж), метиловый фиолетовый (МФ) и кристаллический фиолетовый (КФ) могут быть использованы в качестве аналитических реагентов для амперометрического определения рения [1–4]. При взаимодействии рения (VII) с этими красителями образуются малорастворимые соединения, представляющие собой так называемые ионные ассоциаты.

Целью настоящей работы является применение разработанных методик для амперометрического определения рения в различных ренийсодержащих объектах и расчет значений произведений растворимости (ПР) образующихся малорастворимых ионных ассоциатов.

В литературе описаны различные методы расчета ПР малорастворимых соединений. В данной работе использованы два из них – амперометрический метод, разработанный З.А. Галлай с сотрудниками [5] (в несколько видоизмененном нами варианте), а также гравиметрический метод [6].

По [5], значения ПР рассчитываются из предварительно построенного калибровочного графика зависимости диффузионного тока от концентрации того компонента малорастворимого соединения, который в растворе даст электродную реакцию на платиновом микроэлектроде. Поскольку изученные нами труднорастворимые соединения содержат интенсивно окрашенный катион органического основного красителя, при растворении растворы приобретают окраску соответствующего красителя. Данное обстоятельство позволяет использовать фотометрический метод для определения концентрации красителя в насыщенных растворах малорастворимых соединений на основании амперометрического метода, рекомендуемого в [5].

Экспериментальная часть. Стандартный раствор рения (VII) ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески перрената аммония ч.д.а., а рабочие растворы красителей ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) – в дистиллированной воде точных навесок препаратов той же квалификации.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической установке с платиновым индикаторным электродом (провода длиной 4 мм). Электрод сравнения – ртуть-йодидный. Титровали на фоне 0,8–1,0 моль/л фосфорной кислоты.

Фотометрические определения проводили на спектрофотометре СФ-16.

Определение рения в различных ренийсодержащих объектах. Для определения рения использовали молибденовые концентраты Агарака и Каджарана, ренийсодержащий препарат ВИРГ, а также рениевые сплавы различного качественного состава.

Ход анализа концентратов и препарата ВИРГ. Навески молибденовых концентратов массой 5,0 г (по три пробы от каждого образца) тщательно смешивали путем их растирания с 15,0 г оксида кальция и 1,0 г перманганата калия. Смесь переносили в фарфоровый тигель и покрывали тонким слоем оксида кальция. Тигель с содержимым нагревали при температуре 650°C в течение 1,0–1,5 ч. После охлаждения спеки объединяли, переносили в химический стакан, заливали 50,0 мл дистиллированной воды и кипятили в течение примерно получаса. Затем отфильтровывали водную вытяжку, промывали остаток на фильтре и доводили конечный объем до 50,0 мл дистиллированной водой (фильтрат упаривали, если объем после промывания получался больше 50,0 мл).

При анализе препарата ВИРГ навеску 2,0 г тщательно смешивали путем ее растирания с 6,0 г оксида кальция и 0,6 г перманганата калия. Дальнейшие операции аналогичны вышеописанным.

Для амперометрического определения рения брали аликвотные объемы по 15,0 мл, переносили их в химический стакан вместимостью 50,0 мл и добавляли фосфорную кислоту с таким расчетом, чтобы ее концентрация в конечном растворе (25,0 мл) составила 0,8–1,0 моль/л.

При использовании в качестве реагента РЖ и Р6Ж амперометрическое титрование проводили при +1,4 В, сафранина Т – при нулевом потенциа-

ле. Так как паспортные данные о содержании рения в образцах концентратов были представлены интервалами (0,030–0,035% (Агарак) и 0,020–0,025% (Каджаран)), то параллельно было проведено также титрование методом добавок. Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Амперометрическое определение рения в некоторых ренийсодержащих объектах
($P = 0,95$; $n = 5$; $t_{\alpha} = 2,78$)

Наименование объекта	Родамин Ж	Родамин 6Ж	Сафранин Т
	содержание рения, %, прямое определение	содержание рения, %, прямое определение	содержание рения, %, прямое определение
	методом добавок	методом добавок	методом добавок
молибденовый концентрат (Агарак)	$0,0332 \pm 0,0018$	$0,0340 \pm 0,0010$	$0,0340 \pm 0,0020$
	$0,0330 \pm 0,0018$	$0,0340 \pm 0,0010$	$0,0330 \pm 0,0020$
молибденовый концентрат (Каджаран)	$0,0240 \pm 0,0020$	$0,0232 \pm 0,0018$	–
	$0,0240 \pm 0,0020$	$0,0235 \pm 0,0010$	–
препарат ВИРГ (0,125% рения)	$0,01235 \pm 0,0005$	$0,1230 \pm 0,0010$	–
	$0,1240 \pm 0,0007$	$0,1235 \pm 0,0008$	–

Относительная погрешность определения при анализе препарата ВИРГ не превышает 1,5%.

Ход анализа рениевых сплавов. При анализе сплавов мы располагали информацией только о качественном их составе. Правильность наших результатов была косвенно подтверждена также методом добавок.

Разложение проб. Навески порошков сплавов массой 0,7–2,0г (по пять параллельных проб от каждого образца) растворяли в смеси концентрированных азотной (5,0мл) и соляной (5,0мл) кислот. При необходимости объем добавляемых кислот увеличивали до полного растворения взятых навесок. Полученные растворы выпаривали на водяной бане до «влажных солей», добавляли немного дистиллированной воды и 2,0мл концентрированной серной кислоты и продолжали выпаривание до прекращения выделения густых паров оксида серы (VI). Полученный остаток растворяли в небольшом объеме дистиллированной воды, после чего фильтровали, затем перенесли фильтрат в мерные колбы объемом 50,0мл. Добавляли фосфорную кислоту с таким расчетом, чтобы ее концентрация в конечном растворе составила 0,8–1,0моль/л.

Амперометрическое титрование проводили как описано выше, с той лишь разницей, что брались аликвотные объемы 1,0–5,0мл. Поскольку паспортное содержание рения в сплавах не было известно, во всех случаях проводилось также титрование по методу добавок. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Исходя из данных таблиц 1 и 2, можно предложить РЖ и Р6Ж в качестве аналитических реагентов для определения рения в различных

объектах методом амперометрического титрования.

Таблица 2

Амперометрическое определение рения в рениевых сплавах ($P = 0,95$; $n = 5$; $t_{\alpha} = 2,78$)

Качественный состав сплава	Масса пробы, г	Найдено рения, мг			Содержание рения в сплаве, %
		родамин Ж	родамин БЖ	сафранин Т	
		прямое определение методом добавок	прямое определение методом добавок	прямое определение методом добавок	
Ni, Fe, Re	0,7485	9,30 9,10	9,30 9,50	—	1,24 ± 0,03
Mo, Al, Re	0,7730	27,90 27,80	27,90 28,00	27,90 27,80	3,61 ± 0,01
Mo, Al, Mn, Cr, Re	2,0050	—	1,85 1,82	—	0,092 ± 0,001

Расчет значений ПР малорастворимых соединений рения (VII) с органическими основными красителями. Фотометрический метод. Для нахождения длин волн максимумов светопоглощения были сняты спектры светопоглощения растворов с концентрацией $1,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($l=1$ см). Эти максимумы наблюдались при следующих длинах волн: СТ – 510 нм; РЖ и РБЖ – 520 нм; КФ и МФ – 520 нм. Далее были построены калибровочные графики: в мерных колбах объемом 25,0 мл готовили стандартные растворы красителей с известной концентрацией и измеряли значения оптической плотности при соответствующих длинах волн. Для получения осадков труднорастворимых соединений к 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора перрената аммония добавляли 5,0 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора красителя и оставляли на ночь. На следующий день, отцентрифугировав осадки, промывали их 5–6 раз дистиллированной водой, переносили в колбы, доводя объем раствора до 1 л дистиллированной водой. Растворы встряхивали на качалке в течение 5 ч при температуре 20°C . При этом устанавливалось равновесие осадок–раствор и образовывались насыщенные растворы. Измеряли оптическую плотность полученных растворов при соответствующих длинах волн, а по калибровочному графику определяли концентрацию красителя. Поскольку малорастворимые ионные ассоциаты перрената с органическими основными красителями бинарны, эта концентрация численно равна также растворимости соответствующего ионного ассоциата. Естественно, эти же расчеты могут быть выполнены после определения концентрации перрената в насыщенных растворах, которая также численно равна растворимости осадка ионного ассоциата.

Значения ПР рассчитывали из уравнения $\text{ПР} = s^2$, где s – растворимость ионного ассоциата.

Гравиметрический метод. Для определения значений ПР гравиметрическим методом получение осадков, промывание и встряхивание их

было проведено как описано выше. Далее растворы были тщательно отфильтрованы и осторожно выпарены в предварительно прокаленных и взвешенных фарфоровых чашках на водяной бане путем добавления их небольшими порциями. Осадки высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C в течение 1ч, после чего охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры, взвешивали. Процедура повторялась до достижения постоянной массы осадка. Из массы осадков малорастворимых ионных ассоциатов рассчитывали концентрацию насыщенного раствора, а затем по приведенному выше уравнению – значения ПР.

Таблица 3

Расчет значений ПР малорастворимых ионных ассоциатов перрената с органическими основными красителями ($P = 0,95$; $n = 5$; $t_{\alpha} = 2,78$)

Краситель	Концентрация красителя, моль/л (фотометрический метод)	Концентрация соединения, моль/л (гравиметрический метод)	Значение ПР ионного ассоциата (фотометрический метод)	Значение ПР ионного ассоциата (гравиметрический метод)	Среднее значение ПР
сафранин Т	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,50 \cdot 10^{-11}$	$2,50 \cdot 10^{-11}$	$2,50 \cdot 10^{-11}$
родамин Ж	$1,75 \cdot 10^{-6}$	$1,80 \cdot 10^{-6}$	$3,06 \cdot 10^{-12}$	$3,24 \cdot 10^{-12}$	$3,15 \cdot 10^{-12}$
родамин 6Ж	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$2,25 \cdot 10^{-12}$	$2,25 \cdot 10^{-12}$	$2,25 \cdot 10^{-12}$
кристаллический фиолетовый	$2,05 \cdot 10^{-6}$	$2,90 \cdot 10^{-6}$	$4,20 \cdot 10^{-12}$	$8,41 \cdot 10^{-12}$	$6,30 \cdot 10^{-12}$
метиловый фиолетовый	$2,95 \cdot 10^{-6}$	$3,20 \cdot 10^{-6}$	$8,70 \cdot 10^{-11}$	$10,24 \cdot 10^{-12}$	$9,47 \cdot 10^{-12}$

Полученные данные приведены в табл. 3.

Кафедра аналитической химии

Поступила 25.01.2004

ЛИТЕРАТУРА

1. Гьяль-Газарян Ш.А., Вартамян С.В., Хачатрян А.Г. Հանրագրություն (հանրույթ բնութագրում): Քիմիա, քիմիական տեխնոլոգիաներ և ինժեներական էկոլոգիա, 2001, с. 83–85.
2. Вартамян С.В., Гьяль-Газарян Ш.А., Хачатрян А.Г. – Информационные технологии и управление (сб. статей). Ер.: Энциклопедия–Армения, 2003, № 1–2, с. 199–204.
3. Гьяль-Газарян Ш.А., Вартамян С.В., Дарбинян Г.Г., Хачатрян А.Г. – Хим. ж. Армения, 2003, т. 45, № 1–2, с. 48–51.
4. Гьяль-Газарян Ш.А. – Ученые записки ЕГУ, 2004, № 1, с. 71–75.
5. Галдай З.А., Шенно Н.М., Нифонтова И.В., Бодякина В.В. – ЖАХ, 1974, т. 25, № 10, с. 1851–1853.
6. Логинова Н.В. и др. Аналитическая химия. М.: Просвещение, 1975, с. 100.

Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ը. Ա. ԳՅՈՒՆՆԱԶԱՐՅԱՆ, Ն. Մ. ԴԱՎԹՅԱՆ, Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԱՄՊԵՐՈՄԵՏՐԱՓՈՎԱԿԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՏԱՐԲԵՐ ՕՐԳԱՆԻԿԱՆԻ
ՐՈՒՄ ՄԻ ՔԱՆԻ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ:
ԱՌԱՋԱՑԱԾ ՔԻՉ ԼՈՒԾԵԼԻ ՄԻԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԼՈՒԾԵԼԻՈՒ
ԹՅԱՆ ԱՐՏԱԴՐՅԱԼՆԵՐԻ ՀԱՇՎԱՐԿԸ

Ամփոփում

Ապացուցվել է, որ ռենիում պարունակող տարբեր օբյեկտներում հնարավոր է ռենիումի որոշումն ամպերաչափական տիտրման եղանակով մի շարք օրգանական հիմնային ներկանյութերով (ռոդամին Ժ, ռոդամին 6Ժ, սաֆրանին S): Տիտրումը կատարվել է 0,8–1,0Մ ֆոսֆորական թթվի միջավայրում: Որպես ինդիկատորային էլեկտրոդ կիրառվել է պլատինե լարային միկրոէլեկտրոդը՝ +1,4Վ պոտենցիալով ռոդամին Ժ-ի, ռոդամին 6Ժ-ի դեպքում և գրոյական պոտենցիալով՝ սաֆրանին S-ի դեպքում:

Հիմնվելով ստացված արդյունքների վրա՝ ռոդամին Ժ-ն և ռոդամին 6Ժ-ն կարելի է առաջարկել որպես ռեագենտներ մոլիբդենային խտանյութերում և համաձուլվածքներում ռենիումի ամպերաչափական որոշման համար:

Երկու իրարից անկախ եղանակներով՝ ֆոտոմետրական և կշռաչափական, որոշվել են վերը նշված հիմնային օրգանական ներկանյութերի (ինչպես նաև բյուրեղային մանուշակագույնի և մեթիլային մանուշակագույնի) կատիոնների հետ պերոենատ-իոնների առաջացրած քիլլուծելի միացությունների լուծելիության արտադրյալների արժեքները:

S. V. VARTANYAN, Sh. A. GYULNAZARYAN, N. M. DAVTYAN, H. G. KHACHATRYAN

AMPEROMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM IN DIFFERENT
OBJECTS BY SOME ORGANIC BASIC DYES. CALCULATION OF
SOLUBILITY PRODUCTS FOR OBTAINING INSOLUBLE COMPOUNDS

Summary

Possibility of rhenium determination in different rhenium-containing objects by amperometric titration method using some organic basic dyes as analytical reagents (Rhodamine G, Rhodamine 6G, Safranin T) has been shown. Titrations have been carried out in 0,8–1,0M phosphoric acid medium on the platinum indicating microelectrode at +1,4V (Rhodamine G, Rhodamine 6G) and 0,0V (Safranin T) potentials.

Solubility products values (SP) for compounds forming during interaction between perrhenate-ions and cations of the mentioned organic basic dyes (as well as Crystal Violet and Methyl Violet) have been calculated by means of two independent methods (photometric and gravimetric).