

Химия

УДК 546.23+547.496.3

Ս. Ա. ԳՕԼՆԱԶԱՐՅԱՆ

АМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ ПЕРРЕНАТ-ИОНОВ ОСНОВНЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ – МЕТИЛОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ

Методом амперометрического титрования исследовано взаимодействие перренат-ионов с основными красителями трифенилметанового ряда – метиловым фиолетовым (МФ) и кристаллическим фиолетовым (КФ). Титрование проведено по току окисления красителей на платиновом индикаторном электроде при потенциале +1,4В.

Установлено, что эквивалентная точка при титровании наблюдается при мольном соотношении реагирующих компонентов 1:1.

Оптимальная для определения рения(VII) кислотность соответствует концентрации фосфорной кислоты – 0,1–1,0 моль/л для МФ и 0,1–1,5 моль/л – для КФ.

Подчиняемость основному закону амперометрии наблюдается в интервале концентраций рения (VII) $2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Изучено влияние ряда сопутствующих ионов на определение рения (VII). Проведена математическая обработка экспериментальных данных.

Ранее нами было показано [1–3], что для амперометрического титрования рения (VII) могут быть успешно применены различные основные красители (сафранин Т, родамин 6Ж, родамин Ж), которые имеют ряд преимуществ по сравнению с известными в литературе реагентами, используемыми для амперометрического титрования рения (VII) [4–10].

Настоящая работа посвящена изучению возможности применения трифенилметановых красителей метилового фиолетового (МФ) и кристаллического фиолетового (КФ) для амперометрического определения рения(VII).

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.). Рабочие растворы красителей ($1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) готовили растворением в дистиллированной воде точных навесок препаратов квалификации ч. д. а. Раствор молибдена (VI)

готовили растворением молибденовой кислоты в 10 моль/л растворе гидроксида натрия, а остальных сопутствующих элементов – растворением навесок их хлоридов или нитратов квалификации ч. д. а. в дистиллированной воде, подкисляя их при необходимости соответствующей кислотой для предотвращения гидролиза.

Амперометрическое титрование проводили на собранной амперометрической установке с платиновым индикаторным электродом (провода длиной 4 мм). Электрод сравнения – ртуть-йодидный.

Результаты и обсуждение. Поскольку перренат-ионы не восстанавливаются на платиновом электроде, было изучено электродное поведение красителей на различных электролитических фонах – кислотах и солях. Было выяснено, что оба красителя дают электродную реакцию на фоне фосфорной кислоты. Соответствующие вольтамперные кривые приведены на рис. 1.

Как видно из рис. 1, четко выраженные волны окисления красителей проявляются при потенциалах 1,2–1,6 В.

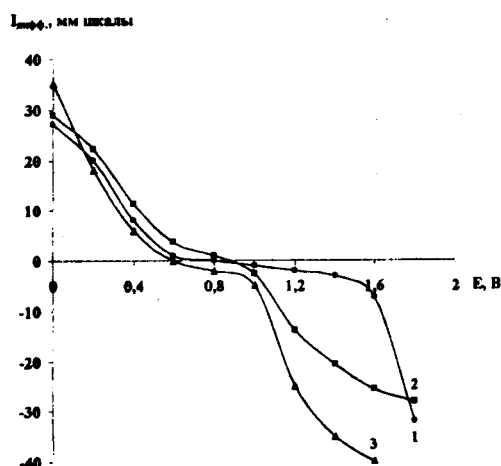


Рис. 1. Вольтамперные кривые: 1 – 0,8 моль/л H_3PO_4 ; 2 – 0,8 моль/л H_3PO_4 + 1 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л МФ; 3 – 0,8 моль/л H_3PO_4 + 1 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л КФ.

Титрование рения (VII) может быть проведено на фоне 0,1–1,0 моль/л H_3PO_4 для МФ и 0,1–1,5 моль/л – для КФ. В дальнейшем в обоих случаях титрования проводились с использованием 0,8 моль/л фосфорной кислоты при потенциале +1,4 В.

При взаимодействии рения (VII) с МФ и КФ образуются темно-фиолетовые нерастворимые в воде соединения, причем их осаждение происходит медленно.

Следует отметить, что при высоких значениях кислотности, начиная с 2,0 моль/л фосфорной кислоты, осадки не образуются – происходит только

изменение окраски растворов от темно-фиолетового до зеленого.

Кривые амперометрического титрования рения (VII) с МФ и КФ приведены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, перегиб на кривых титрования наблюдается при мольном соотношении $[ReO_4^-] : [краситель] = 1:1$. До завершения химической реакции (до точки эквивалентности) реагент затрачивается на образование осадков, а на кривых титрования наблюдается лишь остаточный ток. После точки эквивалентности в растворе имеется избыток реагентов и диффузионный ток закономерно увеличивается с увеличением их содержания в растворе.

Амперометрическое титрование рения (VII) с обоими красителями возможно в интервале концентраций перренат-ионов $2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

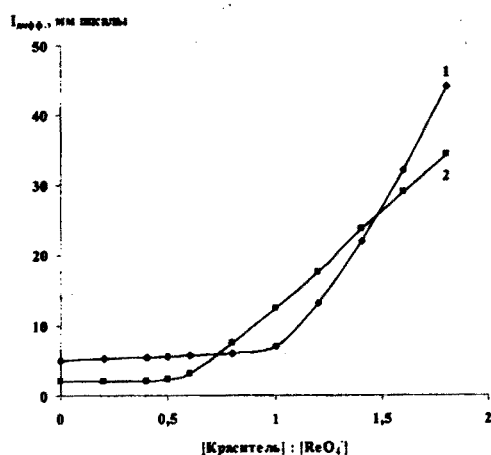


Рис.2. Кривые амперометрического титрования при потенциале +1.4В на фоне 0,8 моль/л H_3PO_4 : 1 – 1 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л ReO_4^- с МФ; 2 – 0,5 мл $1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л ReO_4^- с КФ.

Образовавшиеся осадки являются ионными ассоциатами, т. е. взаимодействие катиона красителя с перренат-ионами происходит преимущественно за счет электростатических сил.

Была проведена математическая обработка полученных экспериментальных данных амперометрического титрования рения (VII) с обоими красителями. Результаты приведены в таблице.

При изучении влияния сопутствующих рению ионов на амперометрическое определение рения с МФ и КФ выяснилось, что в обоих случаях не мешают тысячекратные количества Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и пятисоткратные – $Mo(VI)$.

Правильность результатов определения рения (VII): $V = 25$ мл; $P = 0,95$; $n = 5$; $t_{\alpha} = 2,78$

Краситель	Взято рения (VII), мг	Найдено рения (VII), мг	S	$C \pm \frac{t_{\alpha} \cdot S}{\sqrt{n}}$	$S_r, \%$
метилловый фиолетовый	$3,724 \cdot 10^{-2}$	$3,739 \cdot 10^{-2}$	$5,477 \cdot 10^{-4}$	$(3,739 \pm 0,068) \cdot 10^{-2}$	1,47
	$7,448 \cdot 10^{-2}$	$7,478 \cdot 10^{-2}$	$1,225 \cdot 10^{-3}$	$(7,478 \pm 0,152) \cdot 10^{-2}$	1,64
	$7,448 \cdot 10^{-1}$	$7,448 \cdot 10^{-1}$	$1,489 \cdot 10^{-2}$	$(7,478 \pm 0,185) \cdot 10^{-1}$	1,99
кристаллический фиолетовый	$3,724 \cdot 10^{-2}$	$3,754 \cdot 10^{-2}$	$3,200 \cdot 10^{-4}$	$(3,754 \pm 0,040) \cdot 10^{-2}$	0,85
	$7,448 \cdot 10^{-2}$	$7,509 \cdot 10^{-2}$	$7,100 \cdot 10^{-4}$	$(7,509 \pm 0,088) \cdot 10^{-2}$	0,94
	$7,448 \cdot 10^{-1}$	$7,448 \cdot 10^{-1}$	$1,489 \cdot 10^{-2}$	$(7,448 \pm 0,185) \cdot 10^{-1}$	1,99

В наших предыдущих сообщениях [1–3] было отмечено, что допустимые избыточные количества молибдена (VI) – от двадцати- до пятидесятикратных. При больших содержаниях молибден (VI) вступает в реакции осадкообразования, увеличивая затрату реагентов-красителей. Повидимому, растворимость ионных ассоциатов молибдата при использовании МФ и КФ существенно увеличивается, что делает допустимым присутствие даже 500-кратных количеств молибдат-ионов.

Как следует из вышеизложенного, несмотря на то, что МФ и КФ уступают по чувствительности ранее использованным красителям, они

отличаются более высокой избирательностью, особенно в отношении молибдена (VI).

Таким образом, нами показано, что трифенилметановые основные красители – метиловый фиолетовый и кристаллический фиолетовый – могут быть использованы в качестве высокоизбирательных реагентов для амперометрического определения рения (VII).

ЕГУ, ИГН НАН РА

Поступила 02.07.2003

ЛИТЕРАТУРА

1. Гюльназарян Ш.А., Вартанян С.В., Хачатрян А.Г. *Շառափարում (հատուկ բնութիւն)*, 2001, с. 83–85.
2. Гюльназарян Ш.А., Вартанян С.В., Дарбинян Г.Г., Хачатрян А.Г. – *Хим. ж. Армении*. 2003, т. 45, № 1–2, с. 48–51.
3. Вартанян С.В., Гюльназарян Ш.А., Хачатрян А.Г. Информационные технологии и управление. Ер.: Изд-во «Энциклопедия-Армения», 2003, т. 1, № 2, с. 199–204.
4. Галлай З.А., Рубинская Г.Я., Фурсова А.В. – *ЖАХ*, 1966, т. 21, № 5, с. 584–589.
5. Галлай З.А., Рубинская Г.Я. – *ЖАХ*, 1966, т. 21, № 8, с. 961–964.
6. Рубинская Г.Я., Галлай З.А., Жусид Л.Б. – *ЖАХ*, 1967, т. 22, № 9, с. 1319–1322.
7. Галлай З.А., Рубинская Г.Я. – *ЖАХ*, 1967, т. 22, № 10, с. 1378–1381.
8. Тараян В.М., Вартанян С.В., Шапошникова Г.Н. – *Докл. АН Арм. ССР*, 1973, т. 36, № 2, с. 92–95.
9. Соломатин В.Т., Артемова Т.И. – *ЖАХ*, 1974, т. 29, № 3, с. 489–492.
10. Ржавичев С.П., Каплян В.Я., Соломатин В.Т. – *Заводская лаборатория*, 1978, т. 44, № 1, с. 4–7.

Շ. Ա. ԳՅՈՒՆՆԱԶԱՐՅԱՆ

ՊԵՐՈՒՆԱՏ-ԻՈՆՆԵՐԻ ԱՄՊԵՐԱԶԱՓԱԿԱՆ ՏԻՏՐՈՒՄԸ
ՄԵԹԻԼԱՅԻՆ ՄԱՆՈՒՑԱԿԱԳՈՒՅՆ ԵՎ ԲՅՈՒՐԵՂԱՅԻՆ ՄԱՆՈՒՑԱ-
ԿԱԳՈՒՅՆ ՀԻՄՆԱՅԻՆ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ՆԵՐԿԱՆՅՈՒԹԵՐՈՎ

Ամփոփում

Ամպերաչափական եղանակով ուսումնասիրվել է պերոնատ-իոնների փոխազդեցությունը եռֆենիլմեթանային շարքի հիմնային օրգանական ներկանյութեր մեթիլային մանուշակագույնի և բյուրեղային մանուշակագույնի հետ: Տիտրումը կատարվել է +1,4Վ պոտենցիալով ըստ ներկանյութերի օքսիդացման հոսանքի:

Հաստատվել է, որ քիմիական ռեակցիայի ավարտը դիտվում է փոխազդող բաղադրամասերի 1:1 մոլային հարաբերության դեպքում: Միջավայրի օպտիմալ թթվայնությունը մեթիլային մանուշակագույնի համար համապատասխանում է ֆոսֆորական թթվի 0,1–1,0 մոլ/լ, իսկ բյուրեղային մանուշակագույնի համար՝ 0,1–1,5 մոլ/լ կոնցենտրացիաներին:

Ամպերաչափության հիմնական օրենքին ենթարկվելու տիրույթը կազմում է $2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ մոլ/լ ըստ Re (VII)-ի:

Ուսումնասիրվել է ռենիումին ուղեկցող մի շարք տարրերի ազդեցությունը ռենիումի ամպերաչափական որոշման վրա:

Կատարվել է ստացված տվյալների մաթեմատիկական մշակում:

Sh. A. GYULNAZARYAN

AMPEROMETRIC TITRATION OF PERRHENATE-IONS BY METHYL VIOLET AND CRYSTAL VIOLET ORGANIC BASIC DYES

Summary

An interaction of perrhenat-ions with Methyl Violet and Crystal Violet triphenylmethanic basic dyes has been studied by amperometric titration method. Titration has been carried out by dyes oxidation current on the platinum indicating electrode at +1,4V potential.

It has been estimated that equivalent point of the chemical reaction is observed at 1 : 1 molar ratio of the reacting components.

Acidity optimal for the determination of rhenium (VII) corresponds to the 0,1–1,0*mol/l* and 0,1–1,5*mol/l* phosphoric acid solutions, correspondingly for Methyl Violet and Crystal Violet.

Submission to the amperometry's main law observed within $2 \cdot 10^{-4}$ – $4 \cdot 10^{-3}$ *mol/l* rhenium (VII) concentration range.

It is also studied the influence of the series of accompanying elements on the amperometric determination of rhenium (VII).

Mathematical treatment of experimental data obtained has been done