

*Хусанов Фаррух Нурматулла угли, Студент
Гулбаев Яхшилик Ирсалиевич, Доцент
Джизакский политехнический институт
Кенжаев Рустам Ибрагимович, Доцент
Кыргызский экономический университет, Кыргызская Республика*

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ РЕНИЯ С БЕНЗГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ В СОЛЯНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ

Аннотация: Спектрофотометрическим методом изучено взаимодействие рения (VII) с бензгидроксамовой кислотой в кислой среде в присутствии олова(II). Определены устойчивость и состав комплексов. Разработан спектрофотометрический метод определения рения в присутствии ряда элементов, примененный для анализа сплавов и технологических растворов, полученных при обжиге молибденовых концентратов.

Ключевые слова: рений, реагент, соединение, состав, константа, компонент, плотность.

*Khusanov Farrukh Nurmatulla ugli, Student
Gulbaev Yakhshilik Irsalievich, Associate Professor
Jizzakh Polytechnic Institute
Kenjaev Rustam Ibragimovich, Associate Professor
Kyrgyz Economic University, Kyrgyz Republic*

COMPLEXATION OF RHENIUM WITH BENZHYDROXAMIC ACID IN HYDROCHLORIC SOLUTIONS

Abstract: The interaction of rhenium (VII) with benzhydroxamic acid in an acidic medium in the presence of tin (II) was studied by spectrophotometric method. The stability and composition of the complexes were determined. A

spectrophotometric method for determining rhenium in the presence of a number of elements was developed, applied to the analysis of alloys and process solutions obtained during the roasting of molybdenum concentrates.

Keywords: rhenium, reagent, compound, composition, constant, component, density.

Введение. Бензгидроксамовая кислота (БГК) и ее аналоги широко применяются в аналитической химии. БГК образует окрашенные соединения с ионами металлов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti (IV) , U (VI) , Mo (VI) и другими, экстрагируемыми кетонами и спиртами [1-3].

Мы изучали реакцию комплексообразования рения с БГК в солянокислых растворах. Определены оптимальные условия взаимодействия в системе $\text{Re (VII)} - \text{HCl} - \text{БГК} - \text{Sn (II)}$, состав и устойчивость соединений, а также разработан спектрофотометрический метод определения рения в присутствии сопутствующих элементов.

Объект и метод исследования. Для приготовления растворов рения использовали соли NH_4ReO_4 и KReO_4 , очищенные перекристаллизацией. Солянокислый раствор рения (V) в виде K_2ReOCl_5 готовили по методике [2]. В качестве реагента на рений использовали обычную БГК марки ч., очищенную перекристаллизацией из уксусноэтилового эфира.

Комплексообразование рения с БГК. При взаимодействии перренат-иона с БГК в среде HCl в присутствии восстановителя образуется зеленовато-желтое окрашенное соединение с $\lambda_{\text{макс}}$ 340-350 нм. Оптическая плотность достигает максимума в 3-4 М HCl . Повышение или снижение концентрации кислоты уменьшает оптическую плотность растворов (рис. 1), что обусловлено изменением состояния рения и реагента или смещением равновесия в сторону образования хлоридных комплексов.

Рений вступает в реакцию с валентностью < 7 . Поэтому для сдвига равновесия в сторону образования низковалентного рения требуется большой избыток восстановителя Sn (II).

Для достижения максимальной оптической плотности растворов необходим 100-кратный избыток реагента, содержащий 1,2 г олова (II). Измерения показали, что реакция протекает за 2,5-3,0 часа при 20-30 °С.

На образование соединения рения с БГК влияет природа кислот: в HCl, H₂SO₄, H₃PO₄ и CH₃COOH оптическая плотность наибольшая в соляно- и сернокислой средах. Однако реакция протекает быстрее в сернокислой среде за счет разогрева растворов. В фосфорной кислоте образуется осадок, затрудняющий определение рения. В азотной и хлорной кислотах определение невозможно.

Состав и устойчивость комплекса рения с БГК. Методами сдвига равновесия и пересечения кривых (рис. 2) найдены молярные соотношения реагирующих компонентов при постоянной концентрации рения ($2 \cdot 10^{-4}$ М), HCl (3,3 М), хлорида олова и различной концентрации БГК при $\lambda_{\text{макс}} = 340\text{-}350$ нм.

В растворах кроме соединения с молярным соотношением Re : БГК = 1 : 2 при низких концентрациях БГК ($2 \cdot 10^{-3}$ - $8 \cdot 10^{-3}$ М) присутствует соединение с соотношением Re : БГК = 1 : 1.

Условная константа нестойкости комплекса, определенная методами сдвига равновесия, по кривой насыщения, а также графическим методом пересечения кривых (рис 2) равна $2,58 \cdot 10^{-5}$; $1,81 \cdot 10^{-5}$.

Механизм взаимодействия рения с БГК. По данным анализа кривых поглощения системы Re (VII) – HCl – БГК – Sn (II) установлено сохранение формы, положение максимума поглощения, а также образование в оптимальных условиях одного комплексного соединения состава 1 : 2 с $\lambda_{\text{макс}} = 340\text{-}350$ нм.

Определено, что при взаимодействии Re (V), взятого в виде K_2ReOCl_5 в HCl, с БГК образуется соединение, спектр поглощения которого идентичен спектру соединения, полученного в 3,3 н HCl в присутствии олова (II). Эти результаты позволяют предположительно считать рений пентавалентным в его комплексе с БГК.

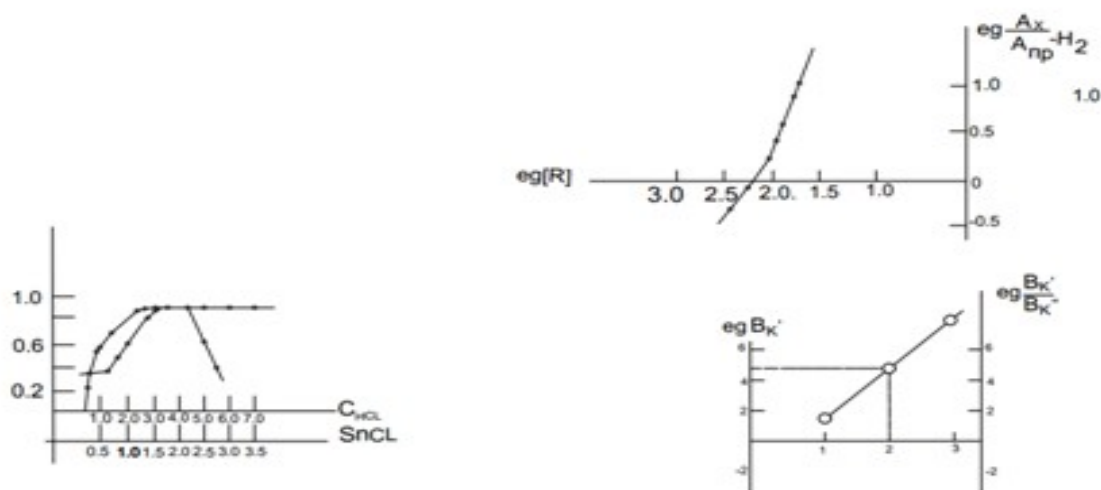


Рис. 1. Влияние концентрации HCl (1) и $SnCl_2$ (2) на оптическую плотность растворов комплекса рения с БГК ($C_{Re} = 2 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{БГК} = 2 \cdot 10^{-4}$ М).

Рис. 2. Состав комплекса рения с бензгидроксамовой кислотой, определенный методами сдвига равновесия (1) и пересечения кривых (2) ($C_{Re} = 2 \cdot 10^{-4}$ М, 3,3 н HCl).

Знак заряда комплексной группы установлен ионообменно-хроматографическим методом с использованием ионитов марок АВ-17 и КУ-2. Доказан его анионный характер.

Для подтверждения данных о составе выделено твердое соединение, в котором соотношение Re и БГК по данным элементного анализа равно 1 : 2.

В ИК-спектре выделенного в твердом виде соединения присутствуют интенсивные полосы при 925 и 965 см^{-1} , обусловленные симметричными и антисимметричными колебаниями группы ReO_2 . В отличие от ИК-спектров БГК в спектре исследуемого комплекса происходит существенное изменение при $3310\text{--}3320$ и $1630\text{--}1640\text{ см}^{-1}$, где расположены

частоты валентных колебаний соответственно групп ОН и СО. Так, в спектре комплексного соединения отсутствует полоса валентного колебания $\nu_{C=O}$ снижается до 1620-1600 см^{-1} .

Таким образом, комплексообразование осуществляется за счет замещения протона ОН-группы и координации карбоксильной группы с образованием хелатного цикла.

Соблюдение закона Бера в растворах комплекса. Поглощение комплекса рения с БГК в 3,3 М НСl пропорционально концентрации рения в интервале 4-40 мкг/мл. Для построения градуировочного графика в колбы емкостью 25 мл помещают определенное количество рения (до 1000 мкг), добавляют 5 мл $1 \cdot 10^{-1}$ М раствора БГК, 6 мл НСl (11,34 М), 6 мл 20%-ного раствора SnCl_2 в НСl и дополняют объем до 25 мл дистиллированной водой. После перемешивания измеряют оптическую плотность при $\lambda_{\text{макс}} = 340\text{-}350$ нм в кювете с $l = 1$ см через 3,0-3,5 ч.

Молярный коэффициент погашения, рассчитанный методом наименьших квадратов, равен 4540 ± 57 .

Результаты и их обсуждение. По данным о влиянии посторонних элементов на определение рения, в солянокислом растворе определению не мешают 1000 кратные количества Ca^{2+} ; 500-кратные – Ba^{2+} ; 400-кратные – Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} ; 200-кратные – Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} ; 100-кратные – Sr^{2+} , W (VI); 50-кратные – Cu^{2+} , Co^{2+} , V^{5+} ; 25-кратные – V (V), Zr (IV); 10-кратные – Tl^{3+} , Sb^{3+} , Ti (IV), Ge (IV); 5-кратные – Os (IV); 2,5-кратные – Nb^{5+} ; однократные – Cr (VI) и Mo (VI), также 200-кратные количества бром-, тартрат-, цитрат-ионов и комплексона III, 100-кратные – иодид-, фосфат-, борат-, ацетат-ионов; 50-кратные – оксалат-ионов и 10-кратные – хлорат-ионов. Мешают определению рения Pd, Bi, Se, Pt (темно-коричневое окрашивание).

Mo (VI) и W (VI) в оптимальных условиях комплексов с БГК не образуют, но одновременно с рением восстанавливаются оловом (II). Поэтому следует или повысить концентрацию SnCl_2 , либо применять маскирующие реагенты (винную или щавелевую кислоты).

Хорошая избирательность реакции рения с БГК позволила нам разработать методику определения рения в сплавах.

Определение рения в сплавах. Сплав TP-10 (0,1-0,2 г) растворяли в концентрированной соляной кислоте при слабом нагревании. Затем охлажденный раствор переносили в мерную колбу на 250 мл и разбавляли до метки водой. Для разложения сплавов, содержащих вольфрам (BP-27), навеску (0,05-0,1 г) помещали в коническую колбу, добавляли 20-30 мл воды и 5-10 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и нагревали до полного ее растворения. К полученному раствору добавляли 1-2 мл 25%-ного раствора аммиака и кипятили несколько минут для разрушения пероксида водорода. Затем разбавляли до 150 мл и нейтрализовали 2-3 мл концентрированной HCl . Охлажденный раствор переносили в мерную колбу на 250 мл и разбавляли до метки водой.

Для определения рения аликвотную часть раствора (1-6 мл) отбирали в колбу емкостью 25 мл, вводили 6 мл (11,3 М) HCl , 5 мл 0,1 М раствора БГК, 1 мл 5%-ной винной кислоты (в случае сплава вольфрам-рений) и 6 мл 20%-ного раствора SnCl_2 . Через 3,5 часа в кюветах с $l = 1$ см измеряли оптическую плотность раствора при $\lambda_{\text{макс}} = 340-350$ нм. По градуировочному графику находили содержание рения. Приводим результаты определения рения БГК в сплавах TP-10 и BP-27 (навески TP-10 - 0,1532 г, BP-27 - 0,0903 г, $n = 5$).

Сплав	Аттестованное содержание рения, г	Найдено рения, г		
		X	S	$X \pm \sigma$
TP-10	0,01532	0,01529	0,0002236	$0,01529 \pm 0,00028$

ВР-27 0,02438 0,02470 0,001323 $0,02470 \pm 0,00164$

Заключение. Разработанные методы внедрены для контроля технологических растворов, полученных при обжиге молибденовых концентратов, содержащих рений, Мо, W, Re и остаточную серную кислоту, а также для одновременного и отдельного определения рения и Мо с помощью БГК.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Шпак А.В., Шпак Э.А. //Журнал аналитической химии. 1981. Т. 36 № 12. С 2422-2428.
2. Jakob W. F., Jezowska B. // Z. anorg. u. allg. Chem. 1934. В 220. S. 16-30.
3. Жингисту Г.И., Артеменко А.И. Гидроксамовые кислоты. Кишинев: Штиинца. 1986.
4. Кадырова З.Ч., Махмудова Н.К., Шарипов Х.Т. Синтез и изучение физико-химических свойств новой гидроксамовой кислоты и ее комплекса с Мо(VI) //Тез.докл. конф.молодых ученых ИХ АН РУз Ташкент 1997, 18 с
5. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии М.; высшая 2002 – с.158-183.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. –М.; Химия. – 1989. - 448 с.
7. Тарасов, А.В. Уткин, А.В. Общее металлургия – М. Металлургия 1997, - с. 112-123.
8. Эй Мин, Шиляев А.В., Трошкина И.Д. Сорбция рения из минерализованных растворов // 2013. Т.13 Вып.2, с. 199-206.
9. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. Издательства наука Москва 1974. 28-29 с.

10. Гулбаев Я. И., Холмунинова Д. А. Анализ семикарбазона параоксибензо альдегида с молибденом //Science and Education. – 2021. – Т. 2. – №. 11. – С. 226-233.

11. Гулбаев Я. И., Каримова Ф. С., Муллажонова З. С. К. Координационное соединение тиосемикарбазона параоксибензоальдегида с молибденом //Universum: химия и биология. – 2021. – №. 4 (82). – С. 64-68.