

Os(IV) — MR — ClO₃⁻ — As(III)体系的 动力学研究及应用*

李肖金 王力生 蒋治良 覃诚真**

(广西师范大学化学系 桂林 541004)

摘要 提出了一种制备催化剂Os(IV)的新方法。利用在HAC-NaAc缓冲溶液中, 钨(IV)对反应ClO₃⁻ — As(III) — MR的强烈催化作用, 以甲基红为指示剂, 单扫描示波极谱为检测技术, 研究了甲基红(MR)的示波极谱特性和反应体系ClO₃⁻ — As(III) — Os(IV) — MR的动力学, 提出了可能的反应机理, 并用固定时间法拟定了一个钨的催化反应—示波极谱新方法, 该法的线性范围为 $2.4 \times 10^{-10} \sim 7.2 \times 10^{-9}$ mol/L, 已用于合成试样中钨的分析。

关键词 钨 甲基红 动力学 催化反应—示波极谱法

0 前言

近年来, 催化反应—示波极谱法这一新技术在贵金属的分析测定方面取得了较大突破^[1,2,3,4]。贵金属价态较多, 形成配合物的能力较强, 这使得它们的存在形态复杂, 催化性能变化很大。钨(IV)的标准溶液可直接由(NH₄)₂OsCl₆配制, 但对于一般的反应体系, 其催化作用远不及钨(VI)及钨(VIII)强, 而高价态的钨催化剂通常由Os(IV)通过氧化蒸馏制得^[5], 方法繁琐。实验发现, 在弱碱性溶液中进行加热处理能大大提高Os(IV)的催化活性。为此, 我们研究了处理Os(IV)的最佳条件, 并对催化剂Os(IV)的组成进行了探讨。

作为反应物和指示剂, 甲基红已用于Ru(III), As(III), Cr(VI), Cu(II), Fe(III)等无机离子的催化动力学分析^[5,6,7,8,9]。但它在动力学测定钨中的应用以及在酸性溶液中的示波极谱特性尚未见报道。研究发现, 在HAC-NaAc缓冲溶液中, 甲基红产生一个灵敏的示波极谱波。利用示波极谱仪对反应过程中此波的峰电流的变化进行测定, 从

1992年12月7日收稿

*国家自然科学基金资助课题。

**通信联系人

而求出了反应体系 $\text{Os(IV)} - \text{MR} - \text{ClO}_3^- - \text{As(III)}$ 的动力学参数, 进而提出了可能的反应历程。最后, 应用动力学的研究结果, 采用固定时间法, 建立了一个新颖的可测定低至 $1.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L Os}$ 的方法, 10 次测定 $2.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L Os}$ 的相对标准偏差为 1.5%。

1 实验仪器和试剂

① 751 G 型分光光度计 (上海仪器厂, 波长范围 200 ~ 1000nm, 狭缝 0 ~ 2mm)。

② JP-2 型示波极谱仪 (成都仪器厂) 三电极系统。

③ JY-503 型恒温水槽, 自制恒温极谱池。

三氧化二砷, 氯酸钾, 冰醋酸, 醋酸钠, 甲基红 (以上都用 AR 级) Os(IV) 贮备液 ($100 \mu\text{g/mL}$, 含 HCl 20%)

2 实验方法

于 25mL 具塞比色管中, 加入一定量的 $\text{HAC} - \text{NaAc}$ 缓冲溶液, As(III) , MR 和 Os(IV) 溶液, 于 20°C 恒温。再加入一定量的 KClO_3 溶液, 迅速混匀, 计时, 转入恒温极谱池中, 测量不同时刻甲基红的峰电流 I_p , 绘制 $I_p - t$ 曲线, 计算反应的起始速率 ($-d(I_p)/dt$)。

3 催化剂钨 (IV) 的制备

3.1 实验方法

移取 5.0mL $100 \mu\text{g/mL}$ 钨 (IV) 贮备液于 100mL 容量瓶中, 加入 16mL 1.0 mol/L NaOH 溶液, 以蒸馏水稀释至刻度。移取其中 2.5mL 于 1 个 100mL 容量瓶中, 加入 3mL 蒸馏水, 在沸水浴中加热 1 小时, 然后释至刻度, 即成 $6.60 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 钨标液。

3.2 结果讨论

① 氢氧化钠的用量对 Os(IV) 催化活性的影响。因直接由 $(\text{NH}_4)_2\text{OsCl}_6$ 配制成的钨标准溶液催化性能不理想, 我们试图改变溶液的酸度来改善其性能, 结果获得成功, 见图 1。② 加热时间对 Os(IV) 催化性能的影响如图 2, 以在沸水浴中加热 1 小时最理想。③ 稳定时间, 由图 3 可知, 依本法配制成的钨标准溶液可稳定 15 天。

3.3 Os(IV) 的存在形态

文献^[10]指出, 在 $0.01 \sim 10 \text{ mol/L}$ HCl 溶液中, $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ 可进行光化学的水合和水解反应, 生成了热稳定性的配合物 $[\text{OsCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 344 \text{ nm}$) 和 $[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\lambda_{\text{max}} = 370 \text{ nm}$)。但直接配制的 Os(IV) 对体系 $\text{ClO}_3^- - \text{As(III)} - \text{MR}$ 的催化活性较弱。为了查明本文配制的 Os(IV) 的组成, 对用不同方法配制的 Os(IV) 溶液进行了光度分析, 见图 4。

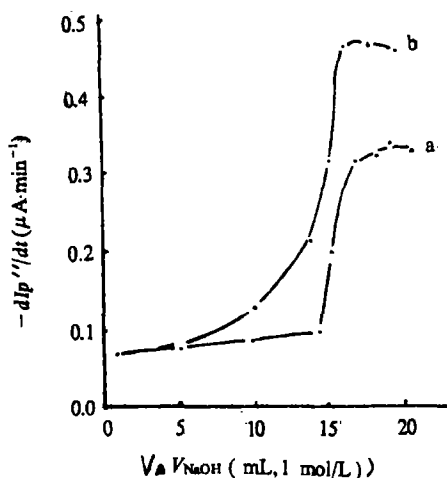


图1 NaOH用量对 Os(IV) 催化活性的影响
a. 不加热 b. 加热1小时

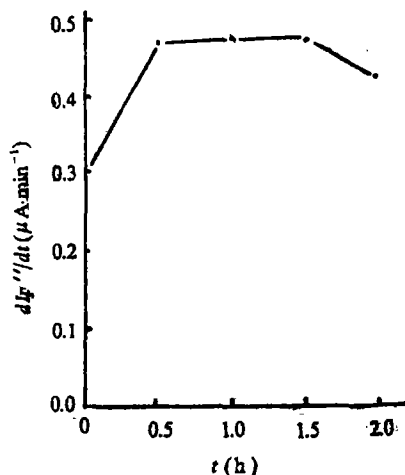


图2 加热时间对反应速率的影响

由图可知, 直接用 $100\mu\text{g/mL}$ Os(IV) 加水配制的 Os(IV) 溶液在 340nm 和 370nm 处有两个吸收峰, 分别对应 $[\text{OsCl}_5\text{H}_2\text{O}]^-$ 和 $[\text{OsCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$; 加碱处理后, 两峰消失, 我们认为是配合物中 Cl^- 被 OH^- 进一步取代的结果. 文献^[1] 报道贵金属配合物中的水合离子转变成其他配体离子时, 体系的标准电极电位降低, 这是由于贵金属离子是软酸, 作为硬碱的 H_2O 被置换后化合物更加稳定的缘故. OH^- 是比 Cl^- 更硬的碱, Cl^- 被 OH^- 置换后, 体系的标准电位升高, 使 Os(IV) 溶液的

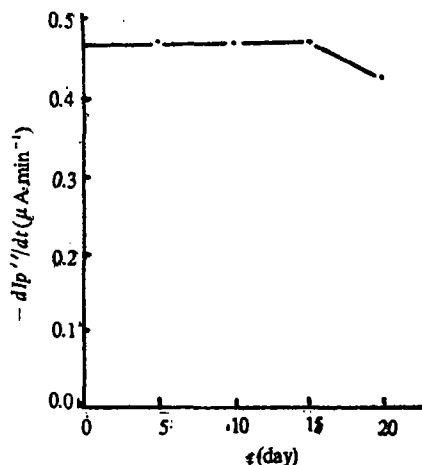
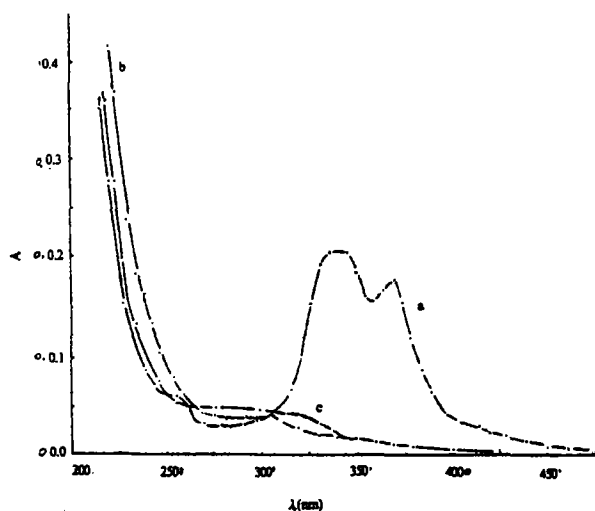


图3 催化剂放置时间与其性能的关系

图4 不同配制方法制得 Os(IV) 标液的吸光度
 $5.0\text{mL } 100\mu\text{g/mL } \text{Os(IV)} (20\% \text{HCl})$

- a. $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 100\text{mL}$
- b. $+16\text{mL } 1.0\text{mol/L } \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} 100\text{mL}$
- c. $+16\text{mL } 1.0\text{mol/L } \text{NaOH} \xrightarrow{100^\circ\text{C } 1\text{h}} \text{H}_2\text{O} \rightarrow 100\text{mL}$



的氧化能力增强,同时,加热也有利于 OH^- 置换 Cl^- ,这些都与实验事实能很好相符。因此,我们认为按本法配制的 $\text{O}(\text{IV})$ 标准溶液中催化活性最强且是主要存在形态的是 $[\text{O}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 。

4 各种因素对甲基红峰电流的影响

4.1 支持电解质

因在碱性和中性条件下 ClO_3^- 的氧化性较弱,我们试验了高氯酸、硫酸和醋酸缓冲溶液,发现甲基红在醋酸缓冲介质中产生的极谱波最稳定(图5)。当 $[\text{HAC}] + [\text{NaAc}] > 1\text{mol/L}$ 时,峰电流不受溶液中的离子强度所影响。本文选择甲基红的二阶导数波为研究对象,醋酸根总浓度为 1.2mol/L 。

4.2 体系中的其它组分

实验表明,在 $\text{HAC}-\text{NaAc}$ 缓冲溶液中($\text{pH}=4.0, [\text{AC}]_{\text{总}} = 1.2\text{mol/L}$), $0 \sim 0.80\text{mol/L ClO}_3^-$, $0 \sim 1 \times 10^{-4}\text{mol/L As}(\text{V})$, $0 \sim 1.0 \times 10^{-2}\text{mol/L As}(\text{III})$, $0 \sim 0.28\text{mol/L Cl}^-$ 均不影响 $2.2 \sim 10^{-6}\text{mol/L}$ 甲基红的峰电流。

4.3 温度

在 $15 \sim 45^\circ\text{C}$ 范围内的平均温度系数为 $30\%/^\circ\text{C}$ 。

4.4 汞柱高度

甲基红的峰电流随着汞柱升高而增大。

4.5 表面活性剂

当体系中加入少量十六烷基三甲基溴化铵、吐温-20、聚乙烯醇等表面活性剂时,甲基红的峰电流有不同程度的降低。

5 体系 $\text{ClO}_3^- - \text{Os}(\text{IV}) - \text{As}(\text{III}) - \text{MR}$ 的动力学研究。

5.1 根据Randles-Sevcik方程,得 $I_p = k' c'$,即一定范围内的电活性物质的浓度与其二阶导数峰电流成正比。固定其它条件,测得不同酸度下甲基红的Randles-Sevcik常数 k' ,见表1。

5.2 各物种的反应级数;对于反应

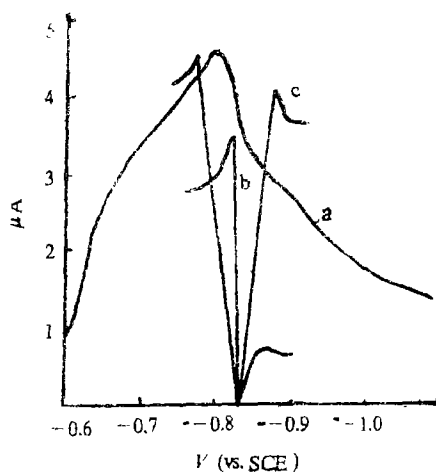


图5 甲基红的示波极谱波
pH4.0醋酸液冲介质(1.2mol/L)
a.常规波 b.一阶导数波 c.二阶导数波

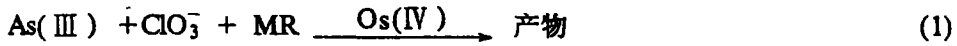


表1 MR在不同pH下的k'值

pH	3.40	3.60	3.80	4.00	4.20	4.40	4.60	4.80
$k \times 10^{-5} \mu\text{A} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$	2.74	2.85	3.00	3.06	3.17	3.27	3.38	3.48
线性范围 mol/L	$2.0 \times 10^{-7} \sim 1.5 \times 10^{-5}$							

反应的速率方程可表示为:

$$-d[\text{MR}]/dt = -\frac{1}{k'} \cdot dI_p''/dt = k[\text{As(III)}]^a [\text{ClO}_3^-]^b [\text{Os(IV)}]^c [\text{H}^+]^d [\text{MR}]^e \quad (2)$$

采用单变量法求得的结果如下: 当 $3.4 < \text{pH} < 3.9$ 时, $d = 0.14 \approx 0$; 当 $3.9 < \text{pH} < 4.8$, $d = 1.06 \approx 1$ (图6)。图7表明 Os(IV) 的反应级数为 1。当 $[\text{ClO}_3^-] < 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, $b = 0.88$; 当 $[\text{ClO}_3^-] > 2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, $b = 0$ (图8); 当 $[\text{As(III)}] > 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, $a = -0.22$; 当 $[\text{As(III)}] < 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 时, $a = 0.53 \approx 1/2$ 。MR 的反应级数比较复杂; 当 $[\text{MR}] < 2 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$ 时, $e = 0.91$ (见图9、10)。以上结果的实验温度为 20°C 。

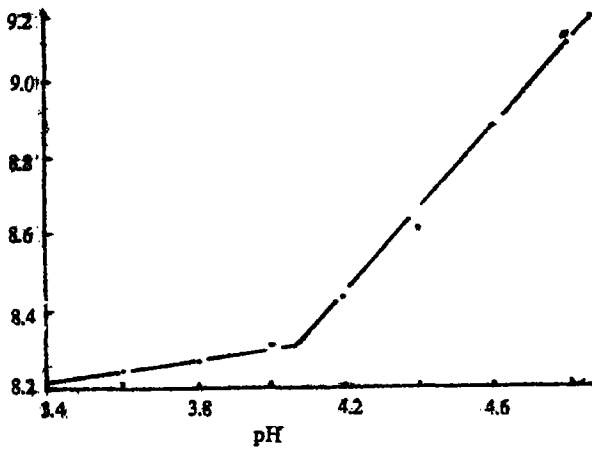


图6 H⁺反应级数的测定

HAC-NaAc(1.10mol/L pH=x) —
 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L As(III)} - 2.39 \times$
 $10^{-7} \text{ mol/L Os(IV)} - 2.0 \times 10^{-6} \text{ mol/L MR}$
 $- 0.040 \text{ mol/L ClO}_3^-$

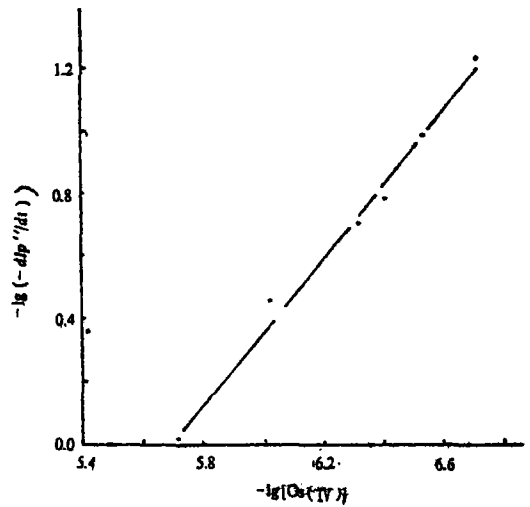
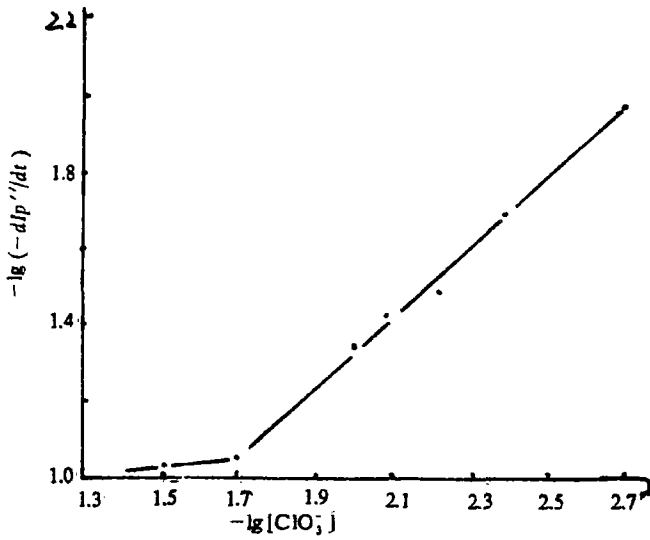


图7 Os(IV)反应级数的测定

HAC-NaAc(1.10mol/L pH=3.8) —
 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L As(III)} - 2.0 \times$
 $10^{-6} \text{ mol/L MR} - 0.040 \text{ mol/L ClO}_3^-$

图8 ClO_3^- 反应级数的测定

HAC-NaAc(1.10mol/L pH=3.8) —
 2.0×10^{-3} mol/L As(III) — $2.39 \times$
 10^{-7} mol/L Os(IV) — 2.0×10^{-6} mol/L MR

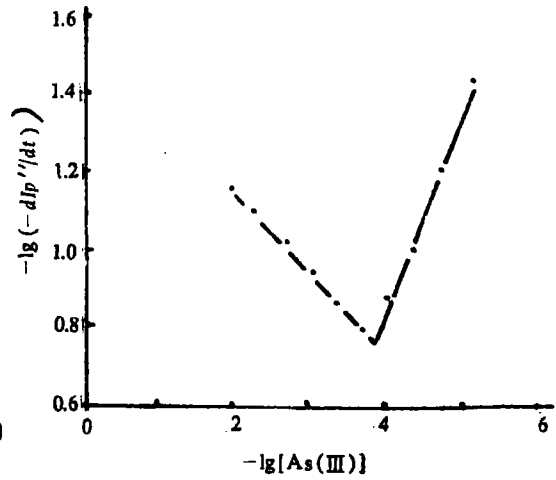


图9 As(III) 反应级数的测定

pH=3.8 HAC-NaAc(1.10mol/L)
 2.39×10^{-7} mol/L Os(IV) — $2.0 \times$
 10^{-6} mol/L MR — 0.40mol/L ClO_3^-

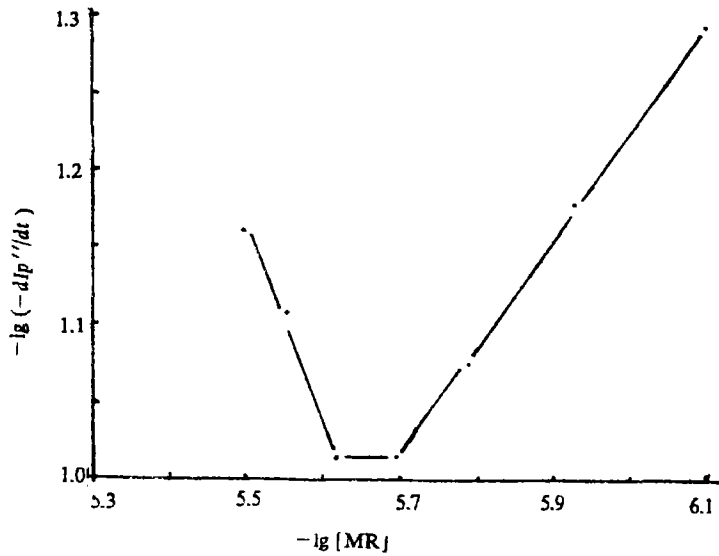


图10 甲基红反应级数的测定

pH=3.8 HAC-NaAc(1.10mol/L) — 2.0×10^{-3} mol/L As(III)
 — 2.39×10^{-7} mol/L Os(IV) — 0.40mol/L ClO_3^-

5.3 表观速率常数和表观活化能

考虑到甲基红波峰的灵敏性和催化剂的活性,为研究方便,我们选择以下体系组成来测定不同温度下的表观速率常数:

pH3.8 HAC-NaAc (1.1mol/L) — 2.39×10^{-7} mol/L Os(IV) — 0.040mol/L ClO₃⁻ — 1.0×10^{-4} mol/L As(III) — 4.0×10^{-6} mol/L MR

根据反应级数测定的结果,上述组成的反应速率方程式为:

$$V = K[As(III)]^{\frac{1}{2}} [Os(IV)][MR] + V_0$$

V_0 为非催化反应速率,对于该体系 $V_0 = 0$ 。实验测得的表观速率常数,见表2。

表2 不同温度下的表观速率常数

T(K)	293	298	303	308
$-dI_p''/dt \mu A \cdot \text{min}^{-1}$	0.280	0.360	0.475	0.593
$V(\text{mol/L} \cdot \text{s}^{-1})$	1.56	1.68	1.85	2.05
$k \times 10^{-6}$	1.10	1.17	1.29	1.43

由 Arrhenius 方程 $k = Ae^{-E_a/RT}$ 得:

$$\lg K = \lg A - \frac{E_a}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$$

利用表2中数据,以 $\lg K$ 对 $1/T$ 作图

(见图11),图中曲线的速率为:

$$-E_a/2.303R = \frac{6.046 - 6.147}{(3.400 - 3.250) \times 10^{-3}}$$

$$= -6.73 \times 10^2$$

$$\text{故 } E_a = (-6.73 \times 10^2) \times (-2.303 \times 8.314)$$

$$= 1.29 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

5.4 几个重要的反应试验

5.4.1 Os(IV) 与 As(III) 的反应: 在

0.177mol/L HClO₄ — 3.0×10^{-5} mol/L As(III) — x mol/L Os(IV) — 25℃ 的体系

中,0.5 ~ 30分钟内 As(III) 的峰电流不变,但 As(III) 的峰电流 I_p'' 随着 [Os(IV)] 增大而线性减小(如图12),说明 As(III) 能被 Os(IV) 迅速氧化。

5.4.2 As(III) 与 ClO₃⁻ 的反应: 与 Os(IV) 氧化 As(III) 相似, ClO₃⁻ 亦能迅速将 As(III) 氧化(见图13)。

5.4.3 Os(IV), ClO₃⁻ 与 MR 的反应: 试验表明,在 HAC-NaAc (1.10mol/L pH=3.80) 溶液中, Os(IV) 不能氧化 MR ($dI_p''/dt=0$),而 ClO₃⁻ 能迅速氧化 MR 褪色。

5.4.4 ClO₃⁻ — MR — Os(IV) 与 ClO₃⁻ — MR — As(III): 试验表明 Os(IV) 不能催化 ClO₃⁻ 氧化 MR, As(III) 也不能催化 ClO₃⁻ 氧化 MR。

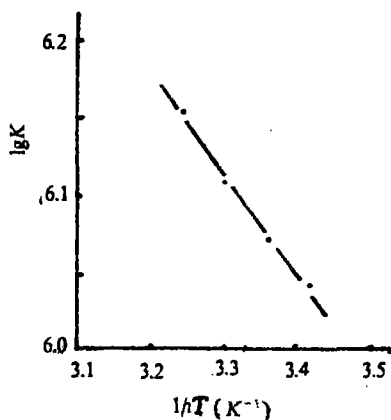
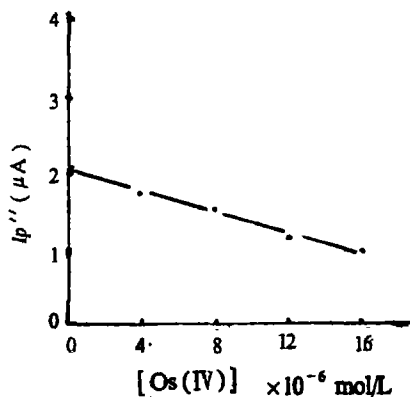
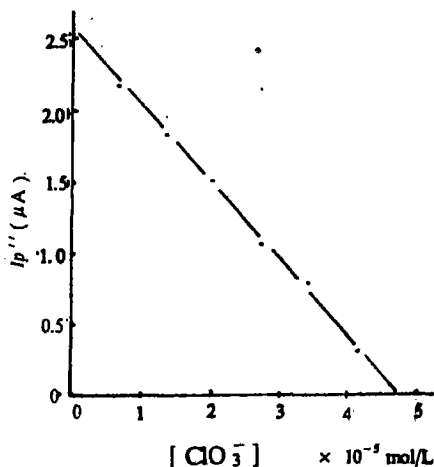
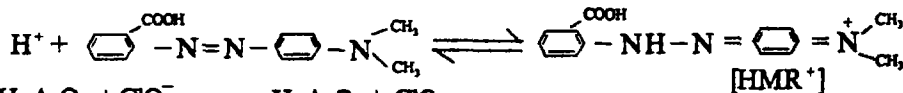
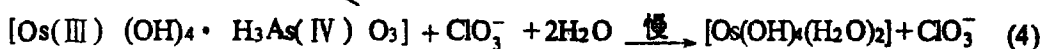
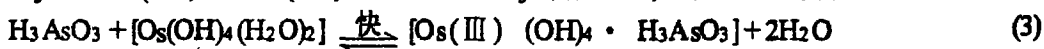


图11 $\lg K - 1/T$ 关系图

图12 I_p'' [As(III)]-[Os(IV)]图13 I_p'' [As(III)]-[ClO₃⁻]关系

5.5 可能的反应机理

根据实验结果和有关文献^[12], 体系中存在化学诱导作用, 即催化反应体系 ClO₃⁻ — As(III) — Os(IV)^[13] 诱导 ClO₃⁻ 氧化 MR, 可能的机理为:



MR 被催化反应 ClO₃⁻ — As(III) — Os(IV) 的中间产物 ClO₂⁻, ClO⁻ 所氧化, 基元反应 (5)、(6) 与 (7)、(8) 之间为竞争反应关系, 这可能是体系中 As(III)、MR 出现分数反应级数及反应速率随浓度的变化有如图 9 和图 10 所示规律的原因。

6 应用研究

反应体系的动力学研究为钨(IV)的催化动力学分析提供了理论基础。

6.1 反应物浓度的选择

在 1.10 mol/L, pH3.8 的 HAC — NaAc 缓冲溶液中, 由图 10 可知, [MR] > 2 × 10⁻⁶ mol/L 时, 体系的反应速率变化不规则, 且 [MR] 过大时, 方法灵敏度低, 但 [MR] 太小时重现性差, 本文选用 2.0 × 10⁻⁶ mol/L 的 MR。[ClO₃⁻] > 0.02 mol/L 时 ClO₃⁻ 为

零级反应, 选择 0.040mol/L 时可避免取液时带来的误差。从图 9 可知, $[\text{As(III)}]$ 太大或太小时均不利于体系的反应, 且 $[\text{As(III)}]=1 \times 10^{-4}\text{mol/L}$ 时有最大的反应速率, 故选用它为最佳浓度。基于反应速率, 温度控制和分析速度等多方面的考虑, 且由于在室温当 Os(IV) 浓度低于 10^{-8}mol/L 时, 该催化反应极难进行, 我们认为采用固定时间法以在 90°C 时反应 15min 为宜。

6.2 方法原理

按以上选定的浓度, 体系的速率方程为:

$$V = -d[\text{MR}]/dt = k[\text{As(III)}]^{\frac{1}{2}}[\text{Os(IV)}][\text{MR}] \quad (9)$$

$$(9)\text{式可变为 } -d[\text{MR}]/\text{MR} = k[\text{As(III)}]^{\frac{1}{2}}[\text{Os(IV)}]dt \quad (10)$$

固定反应时间和 As(III) 的浓度, 并结合 Randles-Sevcik 方程, 则 (10) 式变为:

$$\lg[I_p''/i/I_p''] = K_1[\text{Os(IV)}] \quad (11)$$

式中 I_p'' 为非催化反应体系中 MR 的峰电流, I_p' 为催化反应体系中 MR 的峰电流。式 (11) 说明 MR 的 $[I_p''/i/I_p'']$ 与 $[\text{Os(IV)}]$ 成线性关系, 这就是固定时间法测定铈的理论依据。

6.3 工作曲线的制作

于 25mL 比色管中加入 2mL 6.0mol/L 、 $\text{pH}=3.8$ 的 $\text{HAC}-\text{NaAc}$ 缓冲液、 1mL $2.20 \times 10^{-5}\text{mol/L}$ MR、 0.5mL $2.2 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ As(III) 和一系列量的 Os(IV) 标准溶液, 用蒸馏水稀释至 10mL , 加入 1.0mL 10.44mol/L KClO_3 溶液, 于 90°C 水浴中加热 15min , 迅速取出以自来水冷却以中止反应, 然后在 30°C 恒温, 转入恒温极谱池中, 测定 MR 峰电流 I_p'' , 同样地, 测出 I_p' 。绘制 $\lg[I_p''/i/I_p'']$ 与 $[\text{Os(IV)}]$ 的关系曲线 (见图 14), 线性范围为 $5 \times 10^{-4} \sim 1.5 \times 10^{-2}\mu\text{g/mL}$ (或 $2.39 \times 10^{-10} \sim 7.17 \times 10^{-9}\text{mol/L}$), 对 $0.005\mu\text{g/mL}$ Os(IV) 溶液平行测定 10 次, 相对变异系数为 1.5% 。

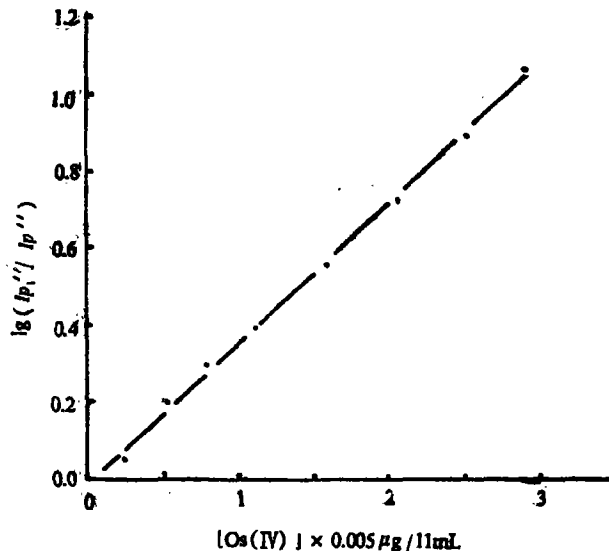


图 14 工作曲线

6.4 干扰试验

按实验方法加入 0.5mL 0.005 μ g/mL Os(IV) 标准溶液和一定量的其它离子, 研究了 36 种离子的干扰情况, 结果 (见表 3) 说明本方法选择性较好。

表 3 外加离子的允许量 (相对误差 $< \pm 5\%$)

[外加离子]/[Os]	外加离子
>1000	Ca ²⁺ , Cr ³⁺ , Sr ²⁺ , Al ³⁺ , Si(IV), SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , NO ₃ ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , F ⁻
500	Pt(IV), Au(III), MO(VI), W(VI), Pb ²⁺
200	V(V), Ti(IV), Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Bi ³⁺
100	Pb(II), Ir(IV), Co(II), Sb(III), Ce(IV), Hg(II), Cd(II)
50	Rh(III), Ag(I), Te(VI), Se(IV), Sn(II), Fe(II)
20	Cr(VI)
10	Ru(IV)

6.5 合成自然铂矿试样的配制。

按文献^[14]所列自然铂矿的组成, 在干净的小烧杯加入含有 85 μ g Pt(IV), 1.5 μ g Pd(II), Ir(IV), Rh(III), Sn(II), Fe(III), Ni(II), Au(III), Sb(III), Cu(II) 的溶液, 用 1.00mol/L NaOH 中和再过量 1mL, 转入 100mL 容量瓶中, 然后在沸水浴中加热 1 小时, 取出冷却, 定容即得合成自然铂矿试样。

6.6 合成矿样中痕量钨的测定

分别取合成铂矿样液 0.200mL、0.60mL, 按实验方法各平行测定 6 次, 结果见表 4。

表 4 铂矿样中钨的测量结果

合成试样中钨含量 (ng)	单次测定量 (ng)	平均值 (ng)	相对误差 %
3.00	3.20 3.15 3.00	3.09	+3.0
	3.00 3.10 3.10		
	3.70 10.25 10.00		
9.00	9.88	9.88	+9.7
	9.85 9.75 9.75		

参考文献

- 1 蒋治良. Ag(I) - d' d' -dipy-Na₂S₂O₈ 碱性藏红 T 新体系的极谱研究. 贵金属, 1991,12(2):35.
- 2 蒋治良. 荧光黄的示波极谱特性研究及其在催化反应—示波极谱分析中的应用. 化学学报, 1992, 50:484.
- 3 Jiang Zhiliang. Catalytic Determination of Ultratrace Amounts of Ruthenium with Oscillopolarographic Detection. Talanta, 1991,38(6):621.
- 4 Jiang Zhiliang. A Novel and Highly Sensitive Single-Sweep Oscillopolarographic Method for the Determination of Ultratrace Amounts of Ruthenium. Electroanalysis, 1991, (3):823.
- 5 Jiang Zhiliang, Liang Aihui. Polarographic Determination of Osmium with the Osmium(VIII) — Cerium(IV) — Arsenic(III) System. Talanta, 1990,37(11):1077.
- 6 陈国树, 张志忠, 吕善刚. 催化褪色光度法测定微量铈的研究. 江西大学学报(自然科学版), 1985,(2):31.
- 7 陈国树. 催化褪色光度法测定微量铈(VI). 分析试验室, 1984,(3):4.
- 8 刘士斌, 门瑞芝, 任新宇. 光化学反应在分析化学中应用的研究 — 光动力学法测定痕量铈. 见: 全国第二届动力学分析学术讨论会论文集. 合肥, 1987, P166.
- 9 陈国树. 催化褪色光度法测定痕量铈的研究. 分析化学, 1985,13(5):333.
- 10 贵金属文摘, 790063; Khvoisva V P, Kadyrova G I, Nanchn, Tr, Gos, Nauchno - Issled, Proekt, Inst, Radko met, Prom - sti. Giredremet, 1979, (90):130.
- 11 陈景. 铂族金属氧化还原规律. 贵金属, 1991,12(1):7.
- 12 张华麟. 无机反应机理. 上海: 上海科学技术出版社, 1988, P101.
- 13 Qin Chengzhen, Li Xiaojin, Jiang Zhiliang. Kinetic and Application: Studies on the Reaction System of Osmium(IV) — Arsenic(III) — Chlorate. Chinese Chemical Letters, 1991, 2(8):641.
- 16 蔡树型, 黄超. 贵金属分析. 北京: 冶金工业出版社, 1984.

Kinetic Study on the System of Os(IV) — As(III) — ClO₃⁻ Methyl Red and Its Application

Li Xiaojin, Wang Lisheng, Jiang Zhiliang, Qin Chengzhen

Abstract The oscillopolarographic behavior of methyl red (MR) in acidic media was investigated. A procedure for the preparation of catalyst Os(IV) was described and its composition was inferred experimentally as Os(OH)₄(H₂O)₂. The kinetics of the catalytic reaction system of Os(IV) — As(III) — ClO₃⁻ — MR was studied by using oscillopolarograph as detection technique and methyl red as indicator. On basis of the achievement of kinetic study, a highly sensitive method for determination of ultratrace amounts of osmium was developed, and found that the amenable range is $2.4 \times 10^{-4} \sim 7.2 \times 10^{-9}$ mol/L. The method has been used to measure osmium in synthetic sample with excellent results.

Key words osmium, methyl red, kinetics, catalytic reaction — oscillopolarography