

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРРЕНАТ-ИОНА С АКРИДИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 IX 1969

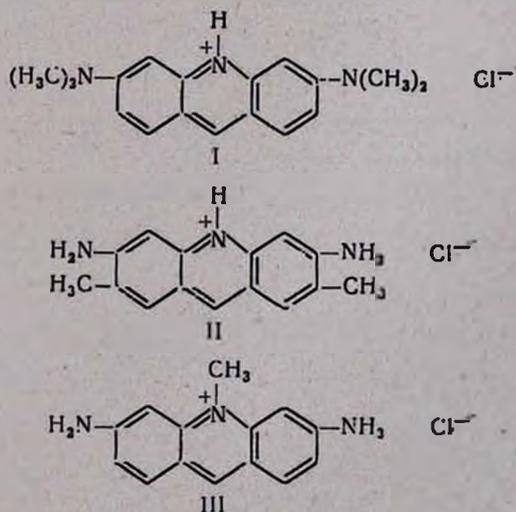
Исследовано взаимодействие перренат-иона с красителем акридиновым оранжевым. При оптимальной кислотности среды (рН 1,0—3,0 М  $H_3PO_4$ ) перренат практически полностью переходит в органическую фазу однократной экстракцией. Подчиняемость закону Бера соблюдается в интервале 0,15—4,0  $\mu g$  Re в 1 мл дихлорэтана. Величина кажущегося коэффициента молярного погашения равна  $\bar{\Sigma}_{305} = 75000$ .

Перренат-ион взаимодействует с катионом акридинового оранжевого в молярном отношении 1:1. Изучено влияние сопутствующих элементов: молибдена, вольфрама и ванадия. Определение рения акридиновым оранжевым применено к ренийсодержащим образцам.

Рис. 5, табл. 2, библиографические ссылки 2.

Ранее для открытия микроколичеств рения соответствующей микрокристаллоскопической реакцией из производных акридина были применены: триафлавин, гидрохлорид 3,6-диаминоакридина и 9-фенилакридин [1].

Данная статья посвящена изучению возможностей применения некоторых производных акридина для экстракционно-фотометрического определения рения, а именно, акридинового оранжевого (I), акридинового желтого (II) и триафлавина (акрифлавина) (III).



Спектры поглощения соединений перренат-иона с акридиновым оранжевым и акрифлавином приведены на рисунке 1. Спектр поглощения соединения перренат-иона с акридиновым желтым не приведен, поскольку соответствующее соединение не экстрагировалось испробованными нами органическими растворителями. Что же касается упомянутых выше двух красителей, то для извлечения их соединений с перренат-ионом наиболее пригодным оказался дихлорэтан.

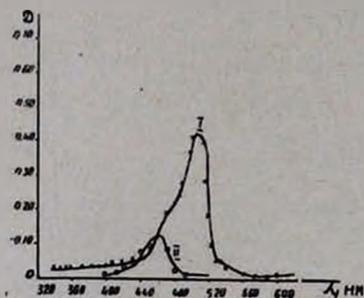


Рис. 1. Спектры поглощения: I — соединения перренат-иона с акридиновым оранжевым.  $\text{pH} = 0,9$ ,  $[\text{Re}] = 5,4 \cdot 10^{-6}$  М,  $[\text{акридиновый оранжевый}] = 1,65 \cdot 10^{-4}$  М; II — соединения  $\text{ReO}_4^-$  с акрифлавином.  $[\text{Re}] = 5,4 \cdot 10^{-6}$  М,  $[\text{акрифлавин}] = 4,02 \cdot 10^{-4}$  М. Растворы сравнения — холостой опыт.

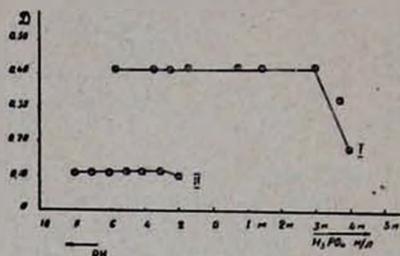


Рис. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от  $\text{pH}$  водной фазы: I — соединения  $\text{ReO}_4^-$  с акридиновым оранжевым; II — соединения  $\text{ReO}_4^-$  с акрифлавином. Растворы сравнения — холостой опыт.

В солянокислой среде наблюдается экстракция простой соли самого реагента; поэтому требуемое значение  $\text{pH}$  создавалось с помощью фосфатных буферных растворов или фосфорной кислоты и контролировалось потенциометрически.

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от  $\text{pH}$  водной фазы (рис. 2).

Максимальная оптическая плотность экстракта соединения перренат-иона с акридиновым оранжевым достигается в широком интервале кислотности от  $\text{pH} = 1,0$  и до  $3,0$  М  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , где поглощение экстракта холостого опыта незначительно. Для акрифлавина оптимальная кислотность  $\text{pH} 3,0$ — $8,0$ , т. е. по сравнению с акридиновым оранжевым она сдвигается в менее кислую область.

Достаточно высокий коэффициент распределения ионного ассоциата акридинового оранжевого и перренат-иона между органической и водной фазами позволил ограничиться однократной экстракцией. В случае акрифлавина требуется 3—4-кратная экстракция; одновременно с этим понижается воспроизводимость измерений, что ограничивает применение акрифлавина.

Для достижения постоянной оптической плотности достаточно добавлять 1 мл 0,1%-ного водного раствора акридинового оранжевого. Окраска дихлорэтанового экстракта устойчива во времени. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации 0,15—4,0 мг Re в 1,0 мл дихлорэтана. На основании данных калибровочного графика было найдено среднее значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения: для ионного ассоциата акридинового оранжевого и перренат-иона  $\bar{\Sigma} = 75000$ .

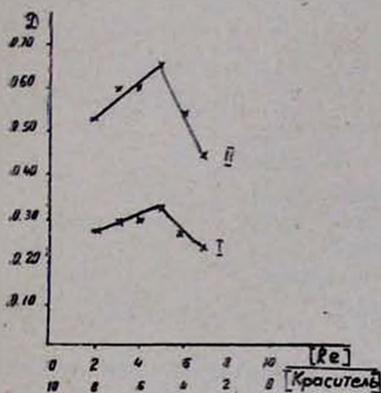


Рис. 3. Кривые состав—оптическая плотность дихлорэтанового экстракта системы: перренат—акридиновый оранжевый, при общей молярной концентрации: I —  $2,7 \cdot 10^{-5}$  M; II —  $5,4 \cdot 10^{-5}$  M;  $\lambda = 505$  нм.

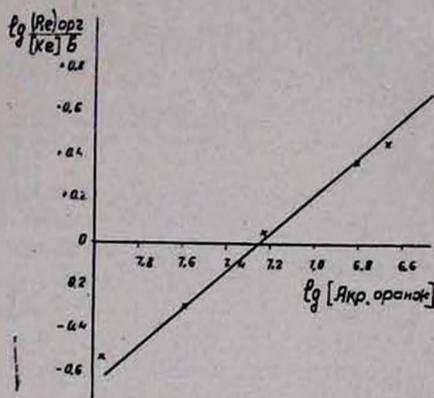


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации акридинового оранжевого.  $[Re]_{\text{орг}}$  — концентрация соединения перрената с акридиновым оранжевым в органической фазе.  $[Re]_{\text{вод.}}$  — концентрация перрената в водной фазе [акридиновый оранжевый] — равновесная концентрация акридинового оранжевого в водной фазе.

Состав ионного ассоциата перрената с акридиновым оранжевым определен методом изомольных серий с применением экстракции.

Из результатов, приведенных на рисунке 3, следует, что перренат-ион вступает в реакцию с катионом акридинового оранжевого в молярном отношении 1 : 1. Однако метод изомольных серий дает лишь значение отношения стехиометрических коэффициентов в формуле образующегося соединения, а не их абсолютные значения. Применение метода изомольных серий не позволяет сделать вывод о том, в простейшем или полимеризованном состоянии находится соединение в слое дихлорэтана. Для выяснения степени сложности образующегося соединения была исследована система:  $ReO_4^-$  — акридиновый оранжевый методом, аналогичным методу «сдвига равновесия» (рис. 4) [2], а также методом «пределного логарифмирования» (рис. 5 и табл. 1).

В логарифмических координатах зависимость образования исследуемого соединения от концентрации красителя и перренат-иона носит линейный характер и тангенс угла наклона равен единице.

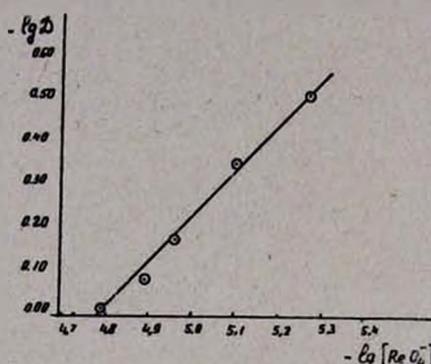


Рис. 5. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации перренат-иона  $[ReO_4^-]$  — равновесная концентрация перрената в водной фазе.

Результаты, полученные всеми методами, однозначны и свидетельствуют о том, что перренат вступает в реакцию с акридиновым оранжевым в мольном отношении 1:1.

Таблица 1

Определение стехиометрического коэффициента в соединении перренат-иона с акридиновым оранжевым методом „предельного логарифмирования“

$[ReO_4^-]$ , г-ион/л $5,4 \cdot 10^{-5}$	$-lg [ReO_4^-]$	$D_{505}$	$-lg D$
0,5	5,5686	0,30	0,5157
1,0	5,2676	0,45	0,3468
1,5	5,0915	0,66	0,1805
2,0	4,9666	0,84	0,0757
2,5	4,8697	0,95	0,0223
3,0	4,7905	1,10	-0,0414
3,5	4,7235	1,25	-0,0969
4,0	4,6656	1,35	-0,1303

В условиях экстракционно-фотометрического определения перренат-иона акридиновым оранжевым не мешают: до 150 мкг молибдена, 80 мкг вольфрама и до 50 мкг ванадия в 10 мл водной фазы.

Разработанная методика определения рения акридиновым оранжевым проверена на некоторых ренийсодержащих образцах.

**Выполнение определения.** Навеску тонкоизмельченной пробы (0,1 до 10,0 г в зависимости от содержания рения) смешивали с 3—8-кратным количеством измельченной и свежeproкаленной окиси кальция. Смесь спекали в течение 3 часов при 650—700°. Охлажденный спек переносили в высокий стакан и выщелачивали водой. Далее добавляли по каплям 1 мл раствора перманганата калия. Раствор фильтровали горячим через неплотный фильтр и осадок несколько раз промывали маленькими порциями горячей воды. Объем фильтрата доводили до 100 мл, к 7—8 мл фильтрата добавляли 1 мл 0,1%-ного акридинового оранжевого, разбавляли соответствующим фосфатным буфером до 10 мл (рН=0,9) и экстрагировали 1 раз 10 мл дихлорэтана. Полученный экстракт фотометрировали при длине волны  $\lambda = 505$  мкм против холостого опыта (табл. 2).

Таблица 2

Результаты экстракционно-фотометрического определения рения акридиновым оранжевым в молибденовой руде и молибденовом концентрате

Наименование образца	Навеска, г	Найдено рения в навеске роданидным методом, мкг	Найдено рения в навеске акридиновым оранжевым, мкг	Расхождение, %	Содержание рения в руде, %
Молибденовый концентрат	1,0086	205,0	206,0	+0,73	$2,0 \cdot 10^{-2}$
Молибденовый концентрат	1,2400	210,0	213,5	+1,66	$1,7 \cdot 10^{-2}$
Смесь молибденового концентрата с медно-молибденовой рудой	0,7296 2,4960	100,0	102,0	+2,00	—
Медно-молибденовая руда	15,4420	*	27,0	—	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Медно-молибденовая руда	9,4996	*	15,9	—	$1,68 \cdot 10^{-4}$

\* Рений не обнаружен.

ՊԵՐՌԵՆԱՏ-ԻՈՆԻ ՓՈԽԱԶԴՈՒՄԸ ԱԿՐԻՊԻՆԱՅԻՆ ՆԵՐԿԵՐԻ ՀԵՏ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ և Ա. Գ. ԳԱՏԲԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Հետազոտվել է պերոենատ-իոնի փոխազդումը ակրիդինային երեք ներկերի՝ ակրիդինային նարնջագույնի, ակրիդինային դեղինի և ակրիֆլավինի հետ և ցույց է տրվել, որ ակրիդինային նարնջագույնը կարող է ունենալ գործնական նշանակություն:

Ակրիդինային նարնջագույնի համար միջավայրի օպտիմալ թթվությունը եղել է рН=1,0-ից մինչև 3,0 М Н<sub>3</sub>РՕ<sub>4</sub>: Պերոենատը միանվագ էքստրակցիայով գործնականորեն ամբողջությամբ անջնում է օրգանական շերտ:

Բերի օրենքին ենթարկվելը դիտվում է 0,15—4,0 մկգ  $\text{Re}^3$  10 մլ դիբուր-  
 էթանում: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքն է  $\Sigma_{503} - 75000$ :  
 Պերոենատը ակրիդինային նարնջագույնի հետ փոխազդում է 1:1 մոլային  
 հարաբերությամբ: Նրա 10 մկգ կարող ենք որոշել 150 մկգ մոլիբդենի, 50 մկգ  
 վանադիումի առկայությամբ: Ռենիումի որոշումը ակրիդինային նարնջագույնով  
 կիրառված է ռենիում պարունակող հանքերի նկատմամբ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Gellmann, K. Brünner, Z. anorg. Chemie, 199, 77 (1931).
2. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН Укр. ССР, Киев, 1955.