ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР
XLV 1967 3

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. М. Тараян, чл.-корр. АН Армянской ССР, и С. В. Вартанян

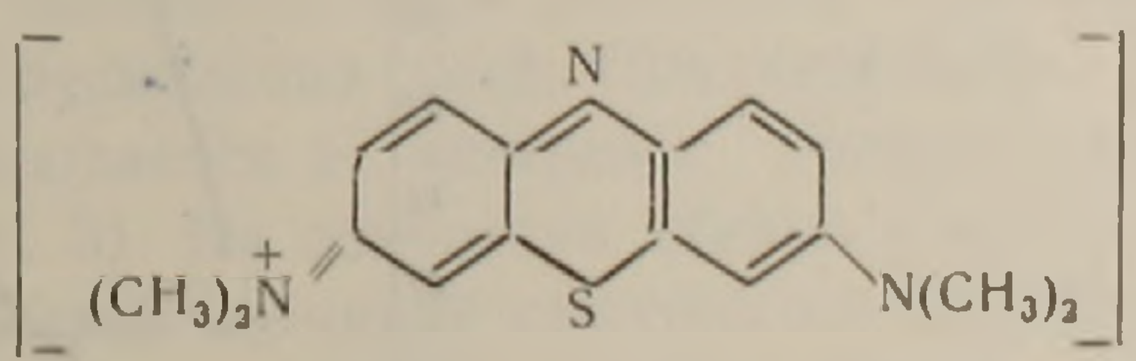
Экстракционно-фотометрическое определение рения метиленовым голубым

(Представлено 10/VI 1967)

Реакция взаимодействия метиленового голубого с перренатионом впервые была предложена для открытия микрограммовых количеств рения ([1]). Опубликованное позже краткое сообщение об экстракционно-фотометрическом определении рения этим красителем не дает его полной характеристики как реагента на рений и не содержит всех необходимых данных для широкого практического его применения ([2]).

Учитывая то обстоятельство, что основные красители обладают высокой чувствительностью, мы решили исследовать оптимальные условия образования перрената метиленового голубого, а также определить состав и устойчивость этого соединения.

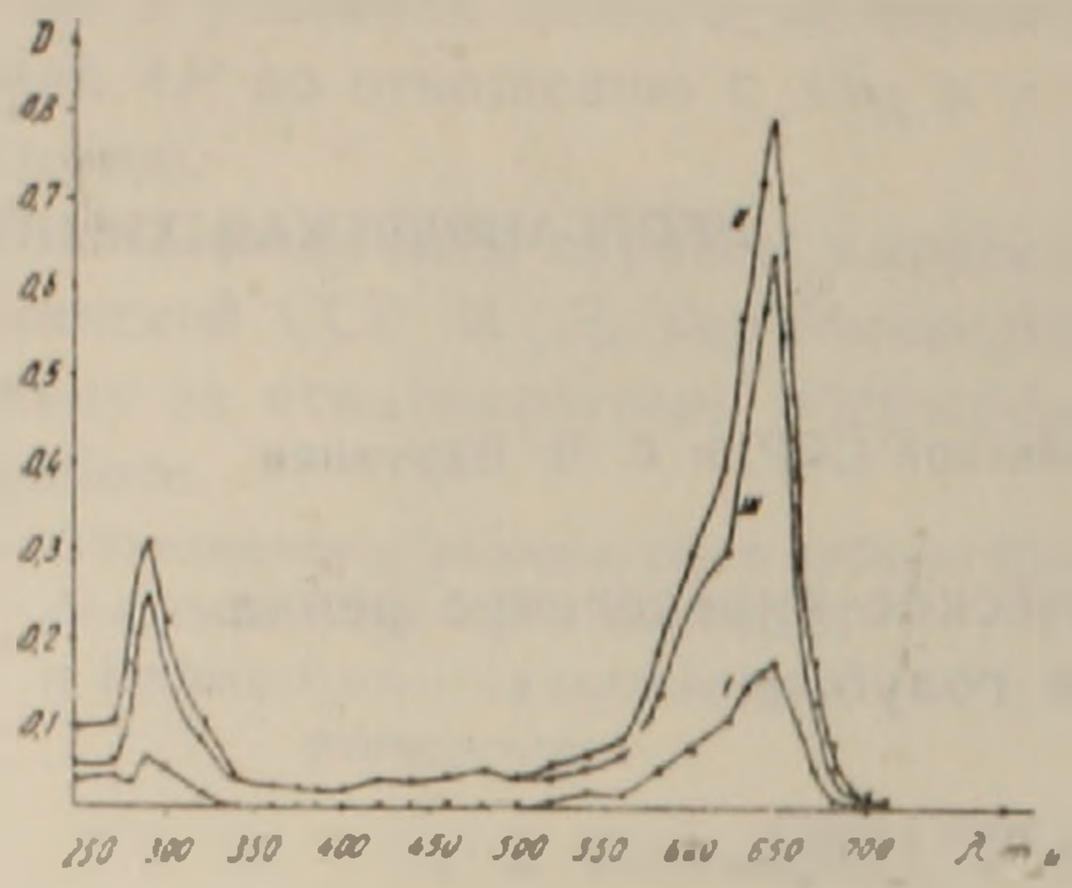
Метиленовый голубой относится к азтониевым красителям (производные тиазина) и строение его аммониевой соли можно представить формулой:



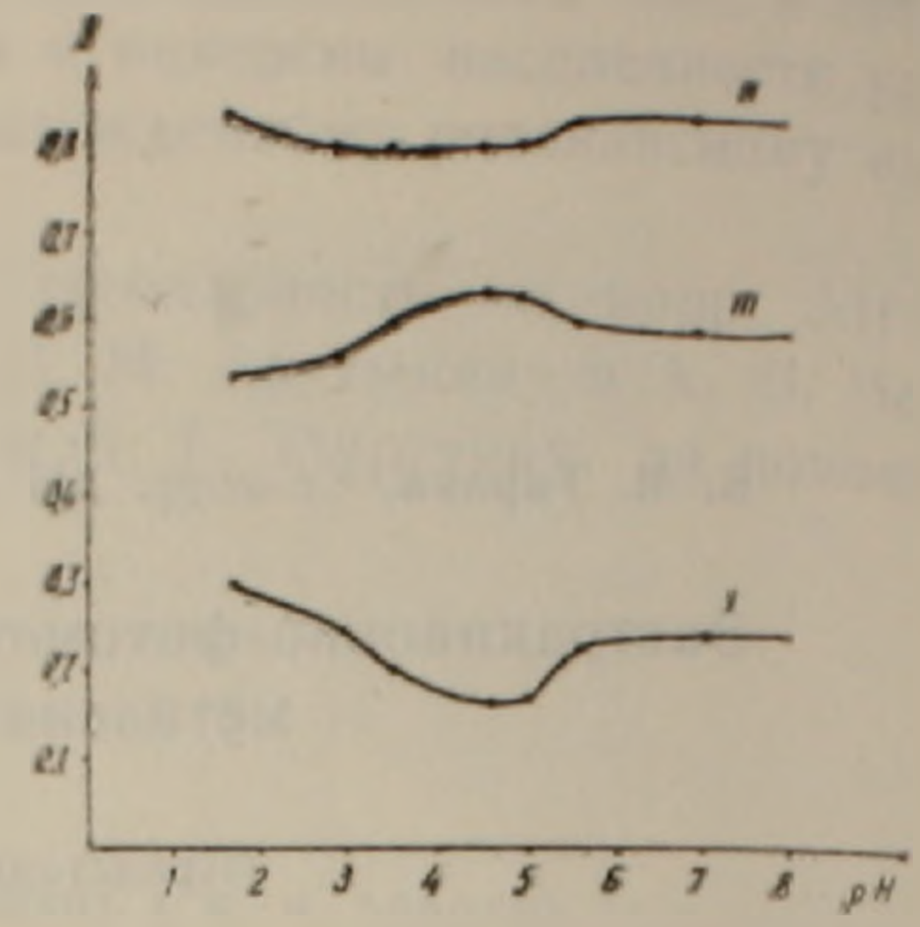
Как краситель, так и его соединение с перренатом экстрагируются дихлорэтаном.

На фиг. 1 приведены спектры поглощения соединения и реактива в дихлорэтане, снятые на спектрофотометре СФ-4а. Из приведенных данных следует, что как у красителя, так и у соответствующего соединения рения максимум светопоглощения наблюдается при 645 *ммк*.

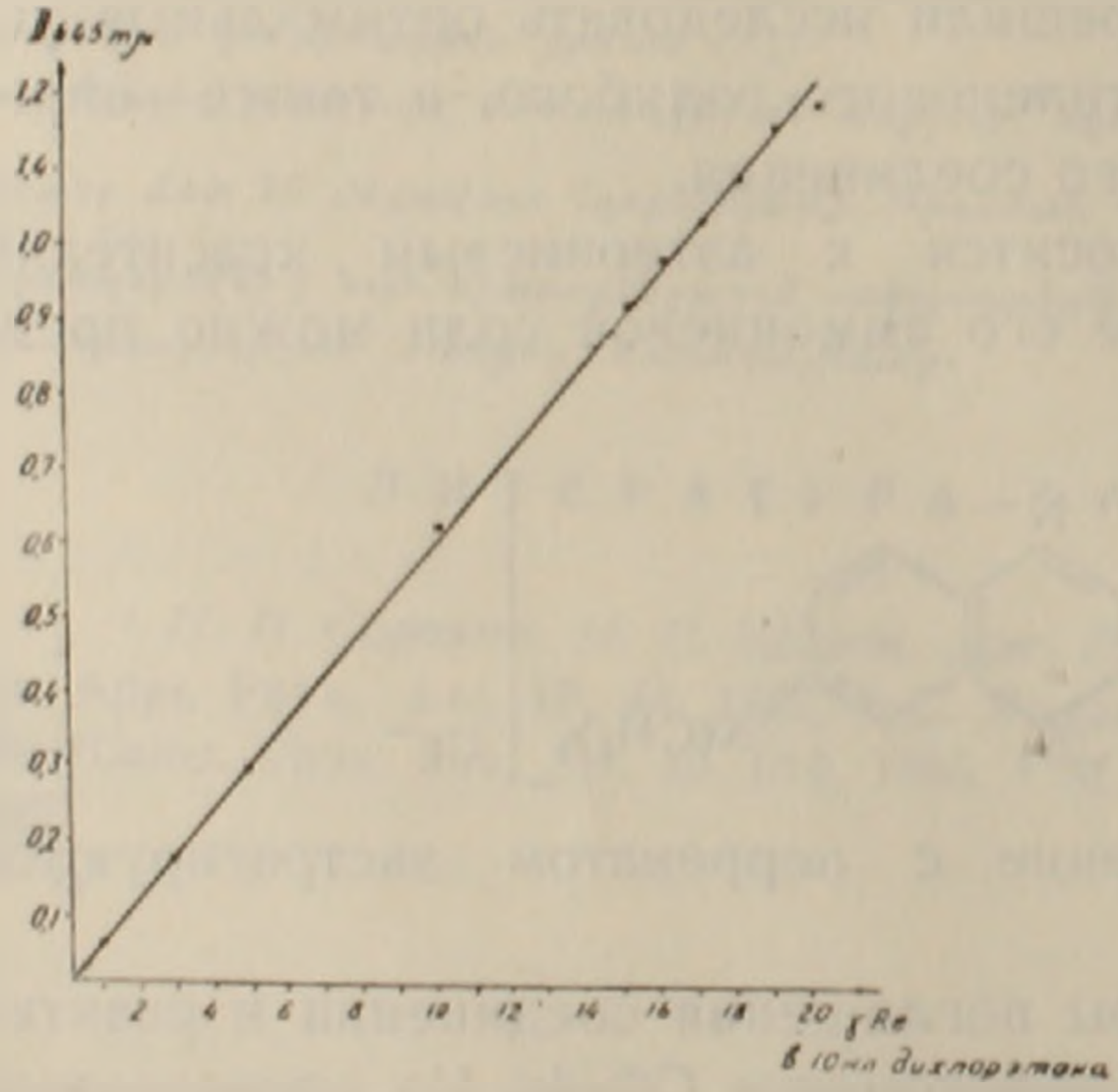
Далее для выяснения оптимальных условий экстракций была изучена зависимость величины оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от pH водной фазы. Заданное значение pH создавалось с помощью фосфатных буферных растворов или фосфорной кислоты и контролировалось потенциометрически. Соединение экстрагировалось дихлорэтаном из водной фазы в интервале значений pH 1—8.



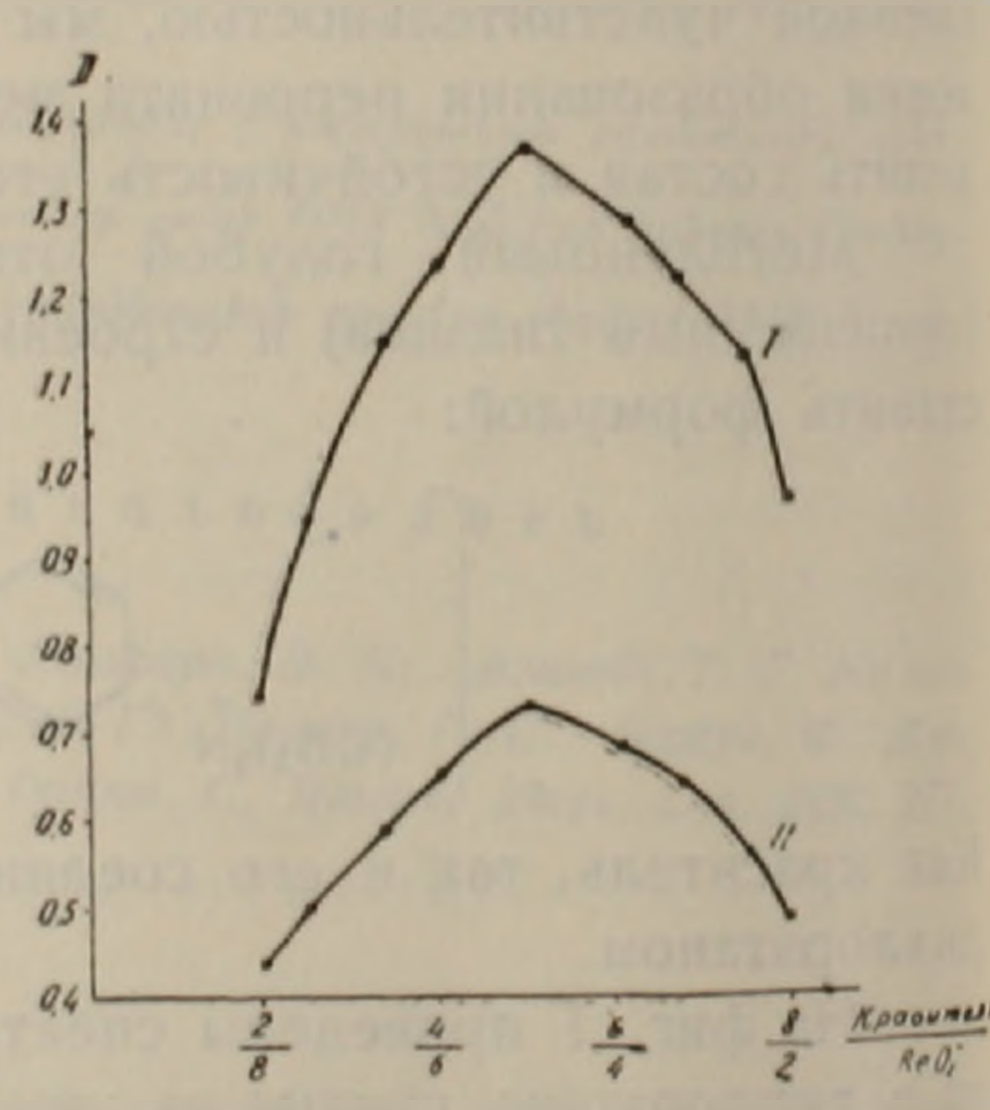
Фиг. 1. Спектры поглощения дихлорэтановых экстрактов. I—красителя (раствор сравнения дихлорэтан); II—соединения ReO_4^- с красителем (раствор сравнения—дихлорэтан); III — дифференциальная кривая. (pH = 4,55; [Re] и [красителя] в водной фазе: $2{,}16 \cdot 10^{-6}$ М и $1{,}56 \cdot 10^{-4}$ М соответственно).



Фиг. 2. Зависимость оптической плотности дихлорэтановых экстрактов от pH среды. I—красителя (раствор сравнения дихлорэтан); II — соединения ReO_4^- с красителем (раствор сравнения дихлорэтан); III—дифференциальная кривая.



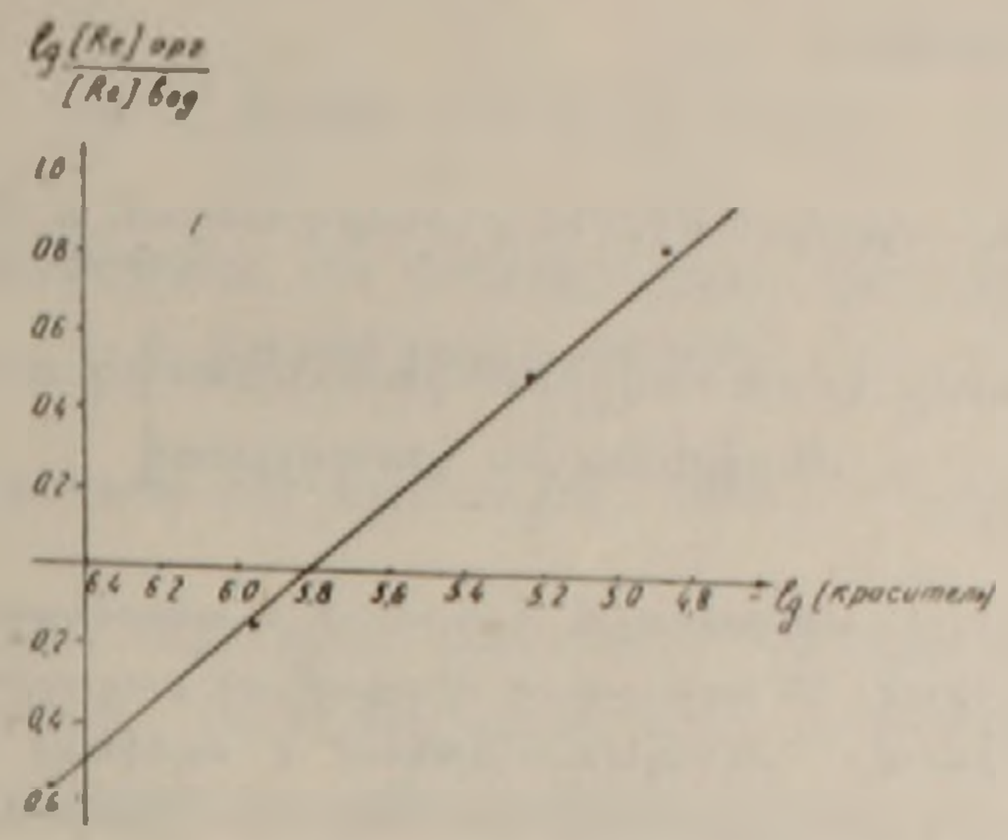
Фиг. 3. Зависимость оптической плотности от концентрации рения (l=1 *см*) в отсутствии и в присутствии 0,5 *мг* молибдена.



Фиг. 4. Кривые состав—оптическая плотность дихлорэтанового экстракта системы перренат-метиленовый голубой при общей молярной концентрации. I—$5{,}4 \cdot 10^{-6}$ М; II—$2{,}7 \cdot 10^{-5}$ М.

В делительную воронку помещали 1 *мл* раствора перрената, содержащего 10 *мкг* Re, добавлением буфера создавалось требуемое pH, разбавляли водой до 25 *мл*, добавляли 10 *мл* дихлорэтана и взбалтывали 2—3 минуты. После разделения фаз оптическая плотность дихлорэтанового экстракта измерялась на СФ-4а при 645 *ммк* (фиг. 2). Раствором сравнения служил экстракт реактива.

Из приведенных на фиг. 2 данных следует, что отпимальные условия среды pH 4—5.



Фиг. 5. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации метиленового голубого. [Re] орг.—концентрация соединения перрената с метиленовым голубым в органической фазе. [Re] вод.—концентрация перрената в водной фазе [краситель]—равновесная концентрация метиленового голубого в водной фазе.

Заметно высокий коэффициент распределения исследуемого соединения между органической и водной фазами позволил ограничиться однократной экстракцией. Для практически полного извлечения перрената достаточно применять 20-кратный избыток реактива. Окраска дихлорэтанового экстракта очень устойчива и сохраняется без изменения в течение нескольких дней. Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в интервале концентрации 0—20 γ/10 *мл* дихлорэтана (фиг. 3). На основании данных калибровочного графика было найдено среднее значение кажущегося коэффициента молярного светопоглощения ($\bar{\varepsilon}_{645} = 110400$). Состав образующегося соединения был установлен методом изомолярных серий (фиг. 4), методом сдвига равновесия (фиг. 5) и препаративным методом.

В последнем случае соединение выделяли выпариванием дихлорэтанового экстракта. Сухой остаток растворяли в воде и определяли рений роданидным методом, а концентрацию красителя—по калибровочной кривой водных растворов красителя. Результаты, полученные тремя различными методами, однозначны и свидетельствуют о том, что перренат вступает в реакцию с метиленовым голубым в молярном отношении 1 : 1.

Была рассчитана константа неустойчивости соединения перрената с метиленовым голубым, для чего были использованы экспери-

ментальные данные трех независимых методов. Среднее значение константы нестойкости исследуемого соединения оказалось равным $7{,}0\cdot10^{-6}$. Определению мешают анионы: Cl^-, SO_4^{2-}, SCN^-, J^- ClO_3^-, BrO_3^-. Молибдат- и вольфрамат-ионы образуют с метиленовым голубым труднорастворимое в воде соединение, не экстрагируемое дихлорэтаном. Данные калибровочного графика хорошо воспроизводимы в присутствии 0,5 *мг* молибдена (фиг. 3). Большие количества молибдена, как и вольфрама, мешают определению.

Ереванский государственный
университет

Վ. Մ. ԹԱՐԱՅԱՆ, Հայկական ՍՍՀ ԳԱ թղթակից-անդամ, և Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ռենիումի էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշումը մերիլենային կապույտով

Հետազոտվել և որոշվել են մեթիլենային կապույտի և պերռենատի ասոցիատի առաջացման օպտիմալ պայմանները, որոշվել են առաջացած միացության բաղադրությունը և կայունությունը։

Լուսակլանման մաքսիմումը համապատասխանում է սպեկտրի 645 մմկ-ին։ Միջավայրի օպտիմալ pH = 4—5։ Պերռենատը գործնականորեն ամբողջությամբ անցնում է օրգանական ֆազ ֆոսֆորաթթվային միջավայրում ոնակտիվի քսանապատիկ ավելցուկի ներկայությամբ։ Բերի օրենքին ենթարկումը դիտվում է 0—20 մկգ Re՝ 10 մլ դիքլորէթանում։ Լուսակլանման թվացող մոլյար գործակցի արժեքը՝ $\varepsilon_{645} = 110400$։

Պերռենատը մեթիլենային կապույտի հետ փոխազդում է 1։1 մոլյար հարաբերությամբ։ Հետազոտվող միացության անկայունության հաստատունի միջին արժեքը $7{,}0\cdot10^{-6}$ է։ Խանգարում են Cl^-, So_4^{2-}, SCN^-, I^-, ClO_3^-, BrO_3^- անիոնները։ Մոլիբդենը և վոլֆրամը ջրային ֆազի 25 մլ-ում մինչև 0,5 մկ չինելու դեպքում չեն խանգարում ռենիումի որոշմանը։

ЛИТЕРАТУРА — ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *В. Гейльман, К. Брюнгер*, Zeitschr. für anorgan. und allgemein. Chemie, 199. 85, 1931. [2] *С. Трибала*, Papers Symp. Chikago. 1960. Rhenium Compilation of papers edited by B. W. Gonser Elsevier Amsterdam—New York, 1962, p. 191, 199.