

УДК 546.719+667.622

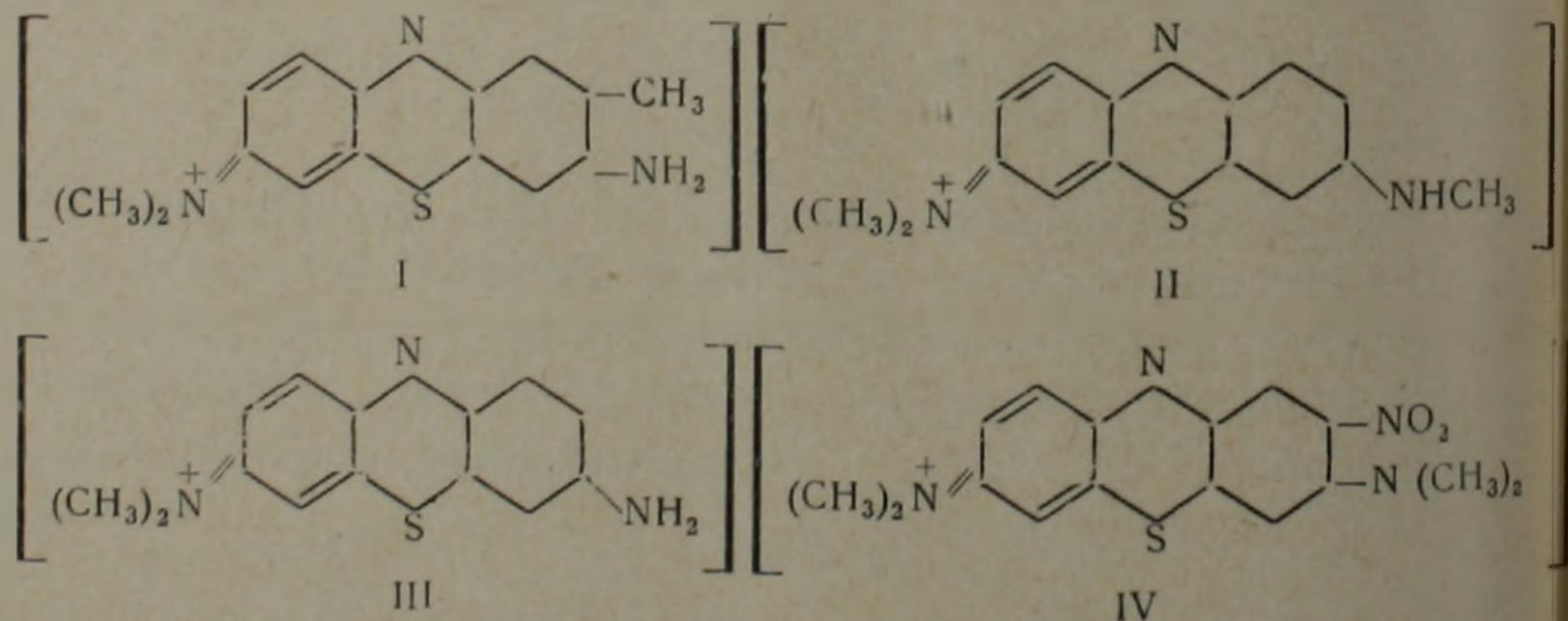
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян, С. В. Вартанян

Тиазиновые красители, как реагенты для  
 экстракционно-фотометрического определения рения

(Представлено 11/VII 1968)

Экстракционно-фотометрические методы определения рения использованием различных органических основных красителей, отличаются высокой чувствительностью и заметной избирательностью. Для указанной цели предложены различные трифенилметановые (1-6) а также антипириновые красители (7-9). Из красителей тиазинового ряда применен метиленовый голубой (10), а пригодность других красителей относящихся к этому ряду соединений, не исследована. Поэтому в качестве возможных реагентов для экстракционно-фотометрического определения рения, были изучены тиазиновые красители: толудиновый голубой — (I), триметилтионин — (азур II) — (II), диметилтионин — (азур I) — (III), отличающиеся друг от друга содержанием и расположением метильных групп и метиленовый зеленый — (IV) — мононитропроизводное тетраметилтионина (метиленового голубого). Изученные



чаемые красители реагируют с семивалентным рением. Образующиеся соединения экстрагируются дихлорэтаном.

Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре СФ-4А. Объем водной фазы составлял 25 мл, объем органической — 10 мл. В сернокислой и в особенности солянокислой средах величина оптической плотности холостого опыта становится недопустимо высо-

ой. В среде же фосфорной кислоты, для каждого красителя при извлечении дихлорэтаном наблюдается сравнительно небольшое растворение простых солей красителя. Вместе с тем оптическая плотность холостого опыта в указанной среде достаточно постоянна и не влияет на точность определения. Поэтому наиболее целесообразным оказалось экстрагирование из фосфорнокислой среды.

На рис. 1 приведены спектры поглощения дихлорэтановых экстрактов соединений перренат-иона с вышеперечисленными красителями.

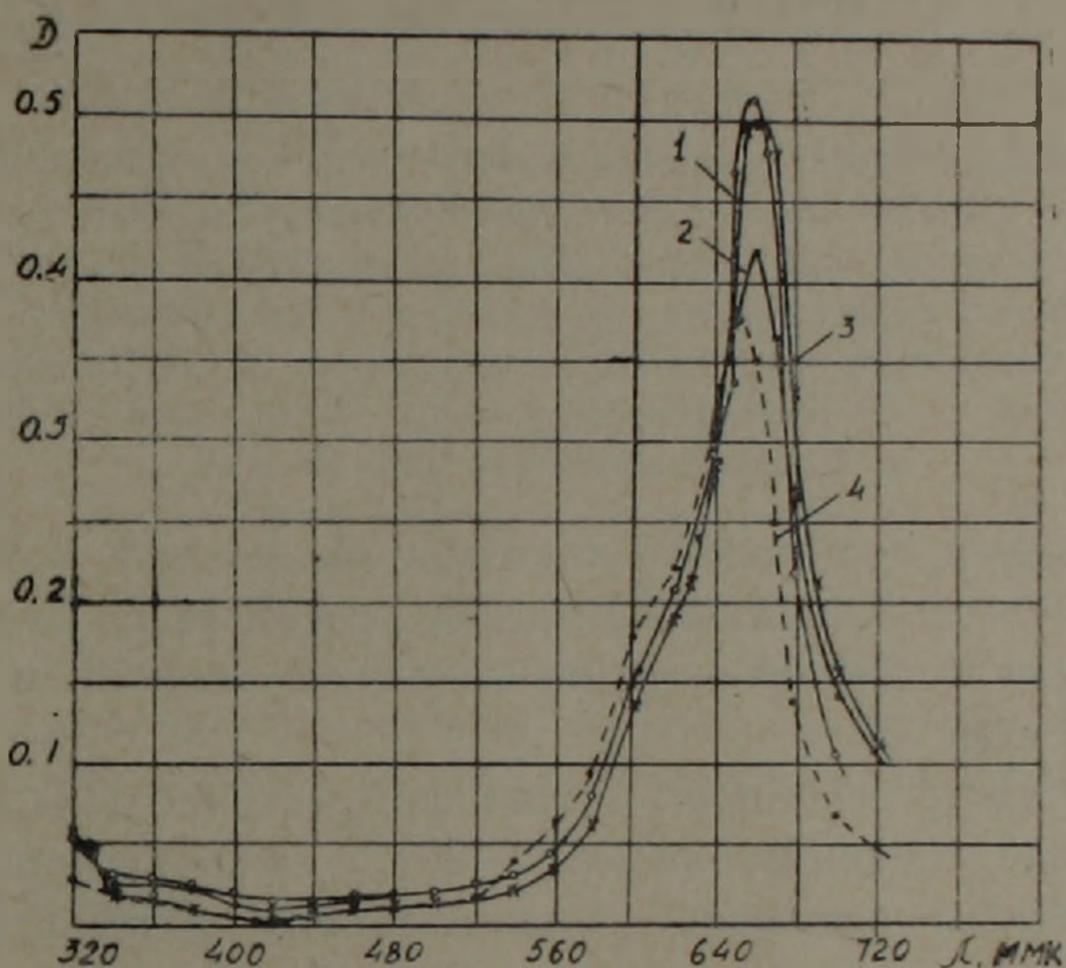


Рис. 1. Кривые светопоглощения дихлорэтановых экстрактов соединений перренат-иона с красителями:

1 — с толуидиновым голубым ( $[\text{крас.}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); 2 — с триметилтионином ( $[\text{крас.}] = 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ); 3 — с диметилтионином ( $[\text{крас.}] = 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ); 4 — с метиленовым зеленым ( $[\text{крас.}] = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ );  $[\text{ReO}_4^-] = 2,15 \cdot 10^{-5} \text{ г-ион/л}$ ,  $l = 10 \text{ м.м.}$   
(Измерено по отношению к холостому при оптимальных значениях pH).

Как у красителей, так и у соответствующих соединений рения максимум светопоглощения наблюдается при одной и той же длине волны: для красителя I—660 мк, II—660 мк, III—655—660 мк, IV—655 мк.

Для выяснения оптимальных условий экстракций была изучена зависимость величины оптической плотности дихлорэтанового экстракта от pH водной фазы. Заданное значение pH создавали с помощью фосфатных буферных растворов или фосфорной кислоты и контролировали потенциометрически. Оптимальные условия среды при экстракции перренат-иона с красителем I — pH 1,0—2,0, II — pH 1,9—6,3, III — pH 2,0—6,5 и IV — pH 0,9—2,3 (рис. 2).

При изменении кислотности в указанной области pH максимум кривых светопоглощения не смещается, что указывает на образование одного соединения. Заметно высокие коэффициенты распреде-

ления исследуемых соединений между органической и водной фазами позволили ограничиться однократной экстракцией, за исключением триметилтионина, при котором практически полное извлечение  $\text{ReO}_4^-$  достигается двукратной экстракцией. Для полного извлечения перре-

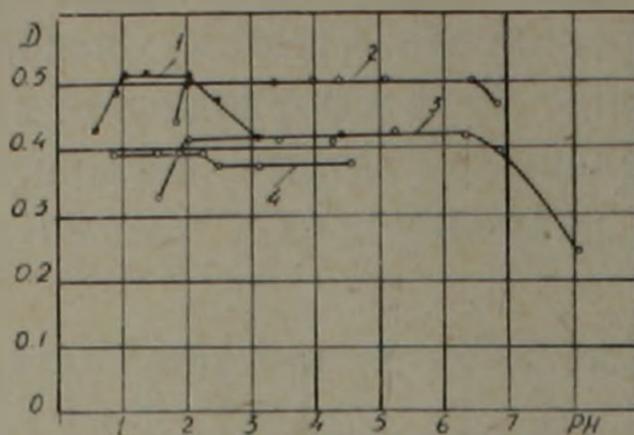


Рис. 2. Оптическая плотность дихлорэтанового экстракта в зависимости от кислотности водной фазы (среда фосфорнокислая):

1—соединения перренат-иона с красителем I по отношению к экстракту красителя; 2—соединения перренат-иона с красителем II по отношению к экстракту красителя; 3—соединения перренат-иона с красителем III по отношению к экстракту красителя; 4—соединения перренат-иона с красителем IV по отношению к экстракту красителя. ( $l = 10$  мм).

ната и достижения постоянного значения оптической плотности, достаточно применять 40-кратный избыток красителя I, 20-кратный избыток красителя II, 250-кратный избыток красителя III и 25-кратный избыток красителя IV.

Подчиняемость основному закону фотометрии наблюдается в широком интервале концентрации  $\text{Re}$  ( $0-20\gamma/25$  мл). Кажущиеся молярные коэффициенты погашения дихлорэтановых экстрактов соединений перрената с красителями соответственно равны:  $\bar{E}_{660 \text{ м.мк}} = 91000$ ,  $\bar{E}_{660 \text{ м.мк}} = 108000$ ,  $\bar{E}_{655-660 \text{ м.мк}} = 74000$  и  $\bar{E}_{655 \text{ м.мк}} = 74000$ :

Окраска дихлорэтановых экстрактов очень устойчива и сохраняется без изменения несколько дней. Все четыре красителя взаимодействуют с перренат-ионом в молярном отношении 1:1. Молярные отношения были установлены тремя методами\*.

а) *Метод изомолярных серий.* Молярное отношение при взаимодействии перренат-иона с исследуемыми тиазиновыми красителями было установлено при суммарных концентрациях компонентов  $2,16 \cdot 10^{-5}$  и  $1,08 \cdot 10^{-5}$  М (рис. 3).

б) *Метод сдвига равновесия.* В этом случае были использованы результаты зависимости экстракции от концентрации красителя. При этом полученные данные были проанализированы методом аналогичным методу сдвига равновесия<sup>(11)</sup>. В логарифмических координатах зависимость образования соединения от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона прямой близок к единице (рис. 4).

\* В случае с толуидиновым голубым и диметилтионином при определении состава их соединений с рением методом изомолярных серий, оптическая плотность исследуемых растворов изменялась незакономерно, вследствие чего пришлось ограничиться данными, полученными двумя методами: методом сдвига равновесия и сравнительным методом.

в) *Препаративный метод.* В этом случае отношение концентрации перренат-иона и основного красителя определяли в органической фазе после выпаривания соответствующего экстракта на водяной бане досуха. Остаток растворяли в воде, разбавляли в 25-миллилитро-

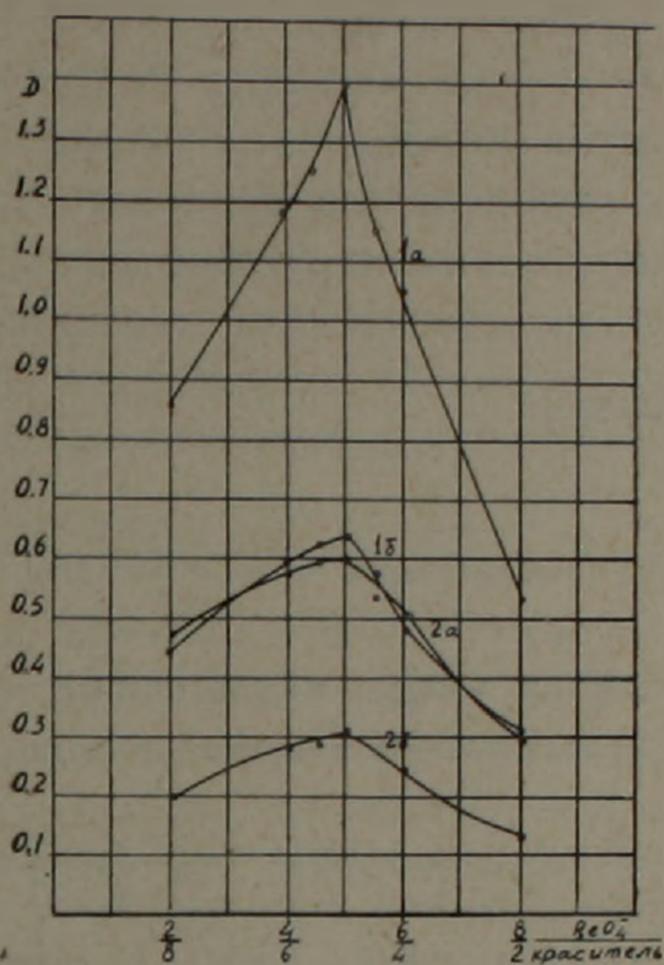


Рис. 3. Определение состава соединения перренат-иона с красителем II (1a и 1б) и красителем IV (2a и 2б) методом изомолярных серий.

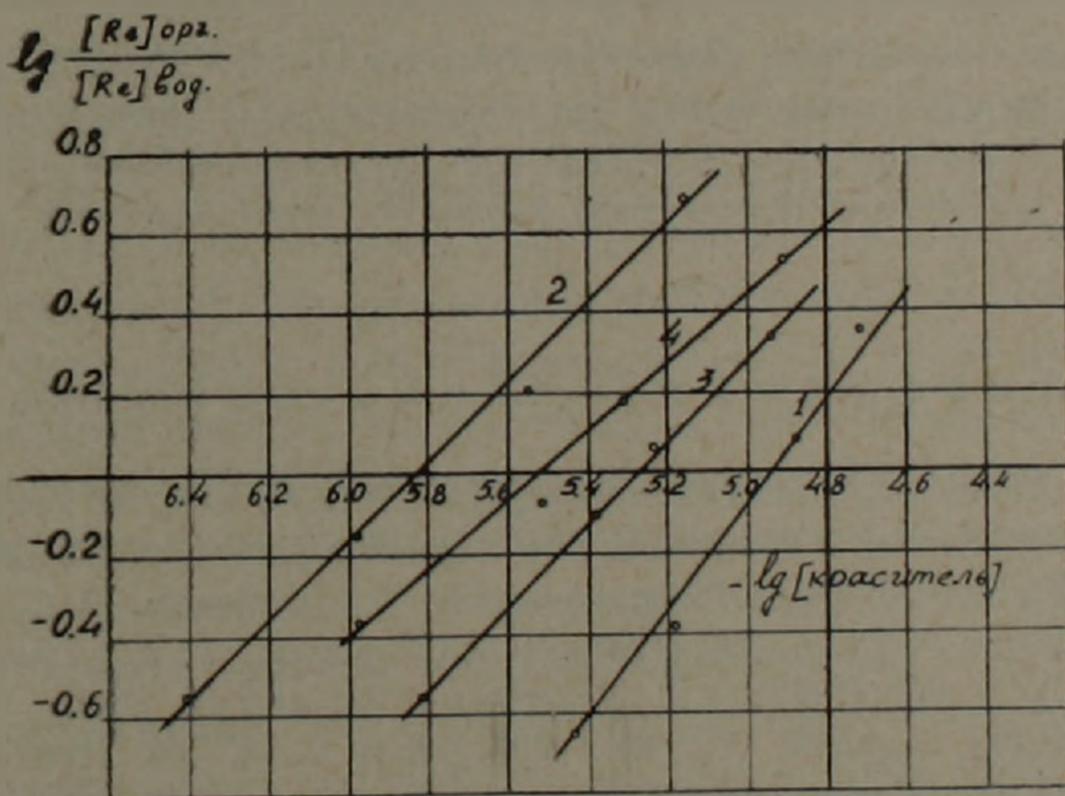


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования ассоциата от концентрации красителя:

1 — красителя I; 2 — красителя II; 3 — красителя III; 4 — красителя IV.  $[Re]_{орг.}$  — концентрация рения (или красителя) в органической фазе,  $[Re]_{вод.}$  — концентрация перренат-иона в водной фазе,  $[краситель]$  — равновесная концентрация красителя в водной фазе.

ной колбе до метки и по предварительно заготовленному калибровочному графику (для водных растворов красителя) находили содержание красителя перешедшего в органическую фазу, с учетом поправки на его экстрагируемость в холостом опыте (<sup>12</sup>). Количество перешедшего в экстракт перрената определялось роданидным методом.

В условиях образования комплексов перрената с вышеперечисленными красителями изучено также поведение некоторых сопутствующих ионов, а именно: молибдат-, вольфрамат- и ванадат-ионов. Установлено, что в случае с красителями I, III и IV допустимо присутствие 30—50 раз превосходящих количеств указанных анионов, а в случае с красителем II — не мешают: 15-кратный избыток вольфрама и 10-кратный избыток молибдена. Ванадий мешает экстракционно-фотометрическому определению перрената триметилтионином. Разработана методика экстракционно-фотометрического определения перрената вышеперечисленными красителями тиазинового ряда.

Ереванский государственный  
университет

Հայկական ՍՍՀ ԳԱ րդրակից-անդամ Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ, Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

**Թիազինային շարքի ներկերը որպես ռեագենտներ ռենիումի էֆտրակցիոն-ֆոտոմետրիկ որոշման համար**

Ուսումնասիրվել են թիազինային շարքի ներկեր տոլուիդինային կապույտի, տրիմեթիլթիոնի, դիմեթիլթիոնի և մեթիլենային կանաչի փոխազդեցությունը պերոնատ իոնի հետ: Որպես հարմար էքստրահենտ ընտրված է դիքլորէթանը: Որոշվել են իոնական ասոցիատների առաջացման և էքստրակցիայի օպտիմալ պայմանները, բաղադրությունը և պերոնատին ուղեկցող իոնների փոխազդեցությունը նշված ներկերի հետ: էքստրակցիան կատարվում է ֆոսֆորաթթվային միջավայրից: Բերրի օրենքին ենթարկման սահմաններն է՝ 0—20  $\gamma$  Re /25 մլ ջրային ֆազում: Լուսակլանման մոլյար գործակիցների միջին մեծությունները՝  $\bar{E} = 74000 - 108000$ :

Պերոնատ իոնը նշված բոլոր ներկերի հետ փոխազդում է 1:1 հարաբերությամբ:

Մշակված են մոլիբդենիտներում և մոլիբդենային կոնցենտրատներում ռենիումի փոքր քանակների որոշման էքստրակցիոն-ֆոտոմետրիկ եղանակներ նշված ներկերով:

**Л И Т Е Р А Т У Р А — Գ Ր Ա Կ Ա Ն Ո Ւ Թ Յ Ո Ւ Ն**

- <sup>1</sup> А. Т. Пилипенко, В. А. Оболончик, ДАН УССР, т. 6, 648 (1958).
- <sup>2</sup> А. Т. Пилипенко, В. А. Оболончик, Украинский химический журнал, т. 24, 506 (1958), т. 25, 359 (1959), 26, 99 (1960).
- <sup>3</sup> Н. С. Полуэктов, Л. И. Каноненко, Р. С. Лауэр, Журнал аналитической химии, т. 13, 4, 396 (1958).
- <sup>4</sup> И. А. Блюм, Т. К. Душина, Заводская лаборатория, XXVIII, 903 (1962).
- <sup>5</sup> К. Beyermann, Z. analyt. chem., 183, 91 (1961).
- <sup>6</sup> Г. Окиво, Bunseki Kagaku, 12 (10), 937 (1963), С. А. 60, 1106.
- <sup>7</sup> А. И. Бусев, М. Б. Огарева, В. П. Живописцев, Журнал неорганической химии, т. XI, 1637 (1966).
- <sup>8</sup> А. И. Бусев, М. Б. Огарева, Журнал аналитической химии, т. 21, 574 (1966).
- <sup>9</sup> А. И. Бусев, М. Б. Огарева, М. Е. Дзинтарникес, Журнал аналитической химии, т. 22, 205 (1967).
- <sup>10</sup> В. М. Тараян, С. В. Вартамян, ДАН АрмССР, т. XLV, 121 (1967).
- <sup>11</sup> А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН УССР, Киев, 1955.
- <sup>12</sup> F. Culkin, I. P. Riley, Analytica Chimica Acta, 24, 413 (1961).