ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՀ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ԱԿԱԴԵՄԻԱՅԻ ԶԵԿՈՒՅՑՆԵՐ
ДОКЛАДЫ АКАДЕМИИ НАУК АРМЯНСКОЙ ССР

XLVIII 1969 2

УДК 546.719+667.622

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

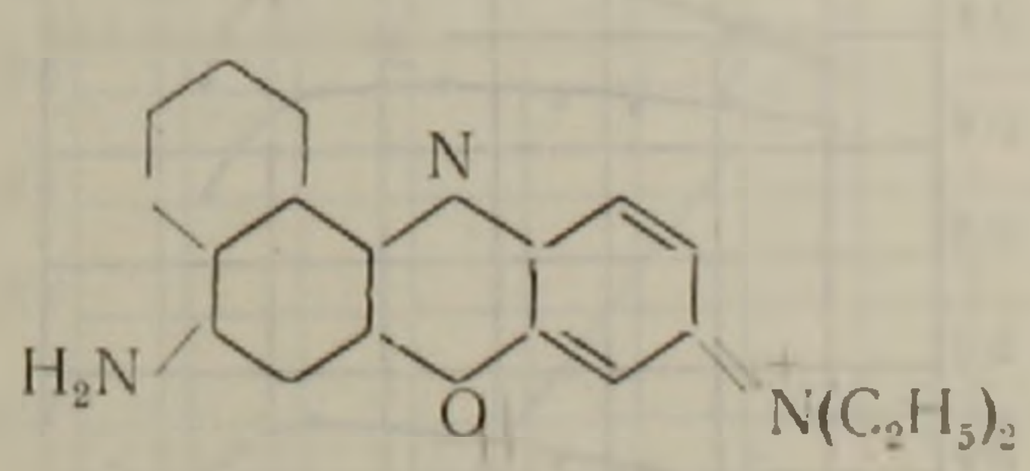
Член-корреспондент АН Армянской ССР В. М. Тараян, С. В. Вартанян

О взаимодействии перренат-иона с основным красителем «нильским голубым»

(Представлено 11/VII 1968)

Ранее проведенными исследованиями было показано, что перренат-ион взаимодействуя с тиазиновыми красителями образует соединения, которые в виде ионных ассоциатов экстрагируются из фосфорнокислой среды. Полученные экстракты интенсивно окрашены и могут быть использованы для экстракционно- фотометрического определения малых количеств рения ([1,2]).

Данные о применении для указанной цели красителей оксазинового ряда в литературе отсутствуют. Представляло интерес выяснить различие в реакционной способности тиазиновых и оксазиновых красителей, что по-видимому могло быть обусловлено заменой атома серы в соответствующих соединениях атомом кислорода. С этой целью изучено взаимодействие перренат-иона с оксазиновым красителем--кислая сернокислая соль амино-нафтодиэтил-аминофеноксиазина («Нильский голубой А»).



Опыты показали, что этот реагент взаимодействует с рением (VII) в фосфорнокислой среде. Образующееся соединение экстрагируется дихлорэтаном.

На рис. 1 приведены спектры поглощения дихлорэтановых экстрактов красителя и его соединения (pH≈5,6).

Экстракт чистого красителя имеет красную окраску и максимумы на кривой его светопоглощения наблюдаются при 530—550 нм и 650 нм. Дихлорэтановый экстракт соединения перренат-иона с красителем окрашен в синий цвет, а максимум его светопоглощения отмечается при 650 нм. В присутствии серной и в особенности соляной кислоты резко

повышается извлечение чистого красителя. Поэтому при определении оптимальных значений pH водной фазы, заданное значение pH создавалось с помощью фосфорной кислоты или фосфатных буферных растворов и контролировалось потенциометрически.

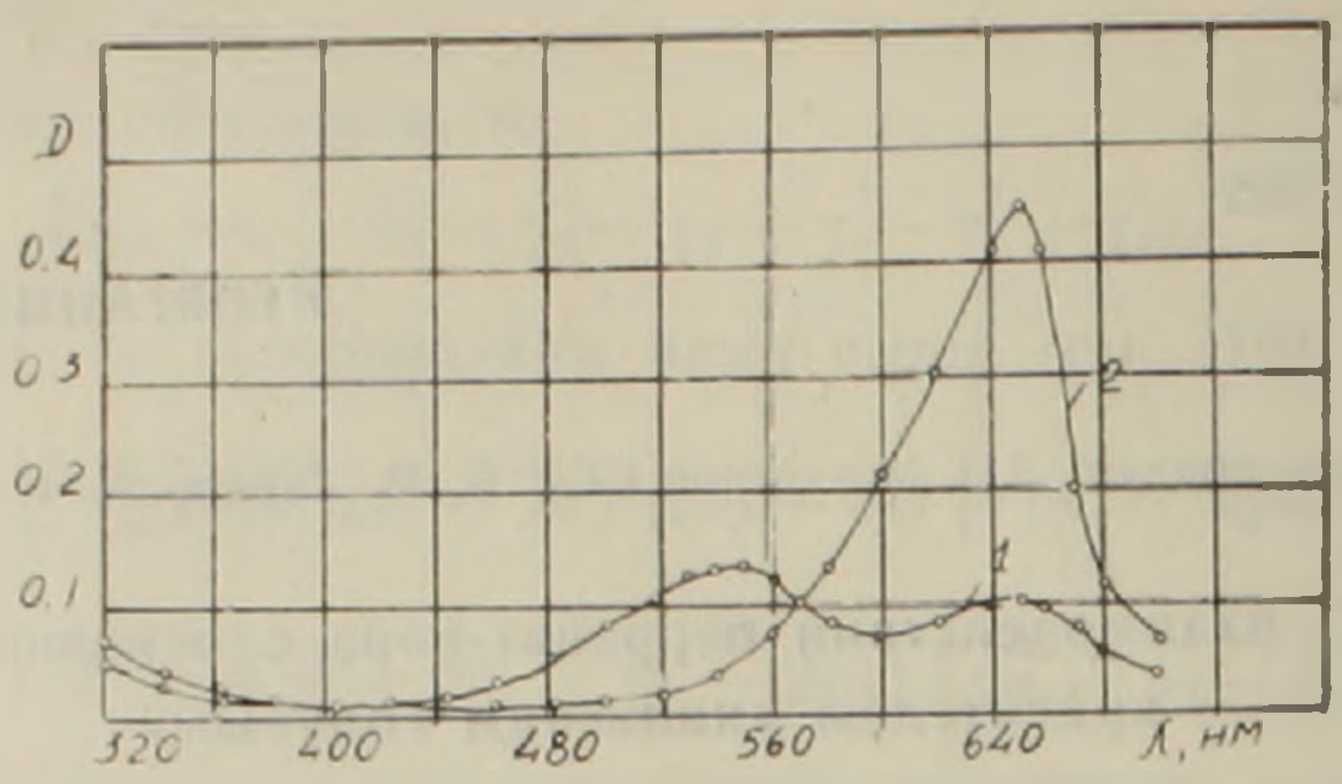


Рис. 1. Кривые светопоглощения дихлорэтановых экстрактов: 1—$4{,}8.10^{-5}$М раствора „нильского голубого" по отношению к дихлорэтану; 2—соединения перренат-иона с „нильским голубым" по отношению к холостому $[KReO_4]=2{,}16.10^{-6}$ М, [крас.]= $4{,}8.10^{-5}$М (pH=5,6; *l*=10 *мм*).

Исследуемое соединение рения экстрагировалось дихлорэтаном из водной фазы в интервале значений pH 0,8—6,6 В делительную воронку помещали 1 *мл* раствора содержащего 10*мкг* рения, 0,5 *мл* 0,1-процентного раствора красителя и соответствующим буферным раствором разбавляли до объема 25 *мл*. Затем добавляли 10 *мл* дихлорэтана и взбалтывали 1 *мин*. После разделения фаз оптическая плотность дихлорэтанового экстракта измерялась при 650 нм. Раствором сравнения служил экстракт реактива.

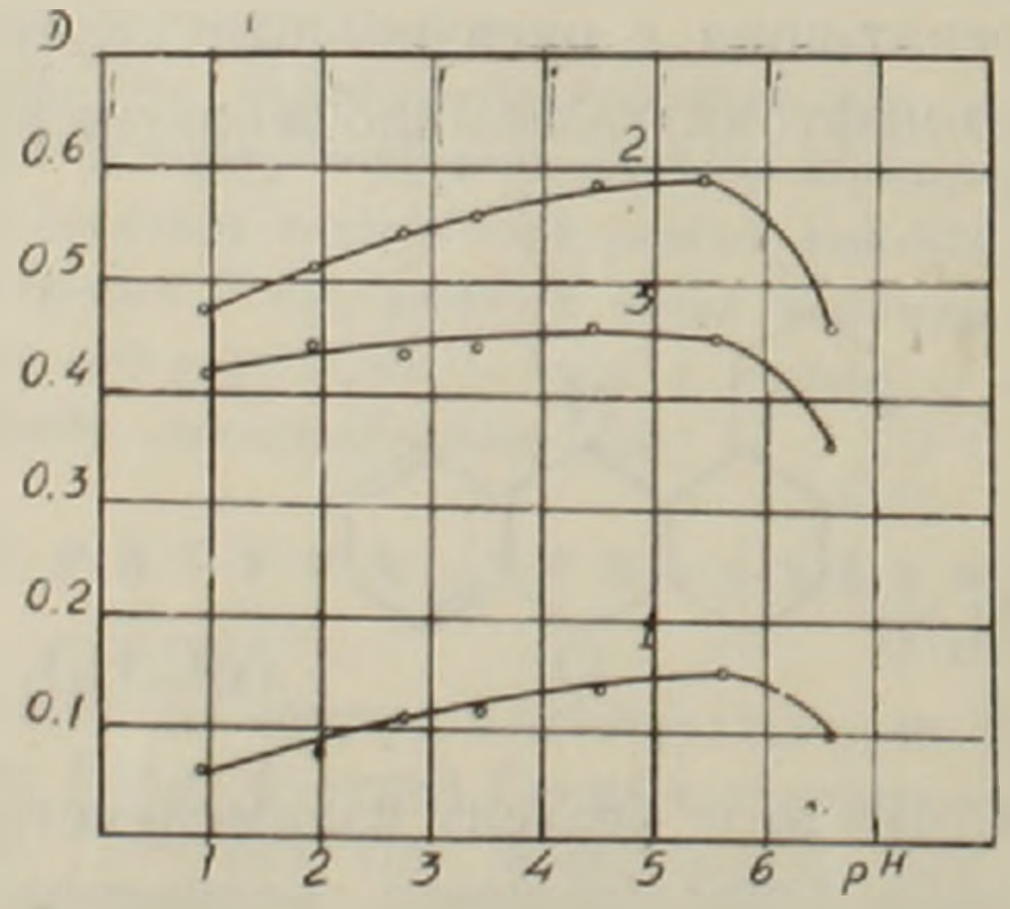


Рис. 2. Оптическая плотность дихлорэтанового экстракта в зависимости от кислотности водной фазы (среда фосфорнокислая): 1—красителя по отношению к чистому экстрагенту; 2—соединения по отношению к чистому экстрагенту; 3—дифференциальная кривая.

Из приведенных на рис. 2 данных следует что наивысшее и постоянное значение оптической плотности наблюдается в интервале значений pH 1,9—5,7. Заметно высокий коэффициент распределения исследуемого соединения между органической и водной фазами, позволил ограни-

читься однократной экстракцией. Для практического полного извлечения рения достаточен 20-кратный избыток красителя. Окраска дихлорэтанового экстракта устойчива и сохраняется в течение 24 часов. Подчиняемость закону Бера соблюдается в интервале 0--20 *мкг*Re/10 *мл*

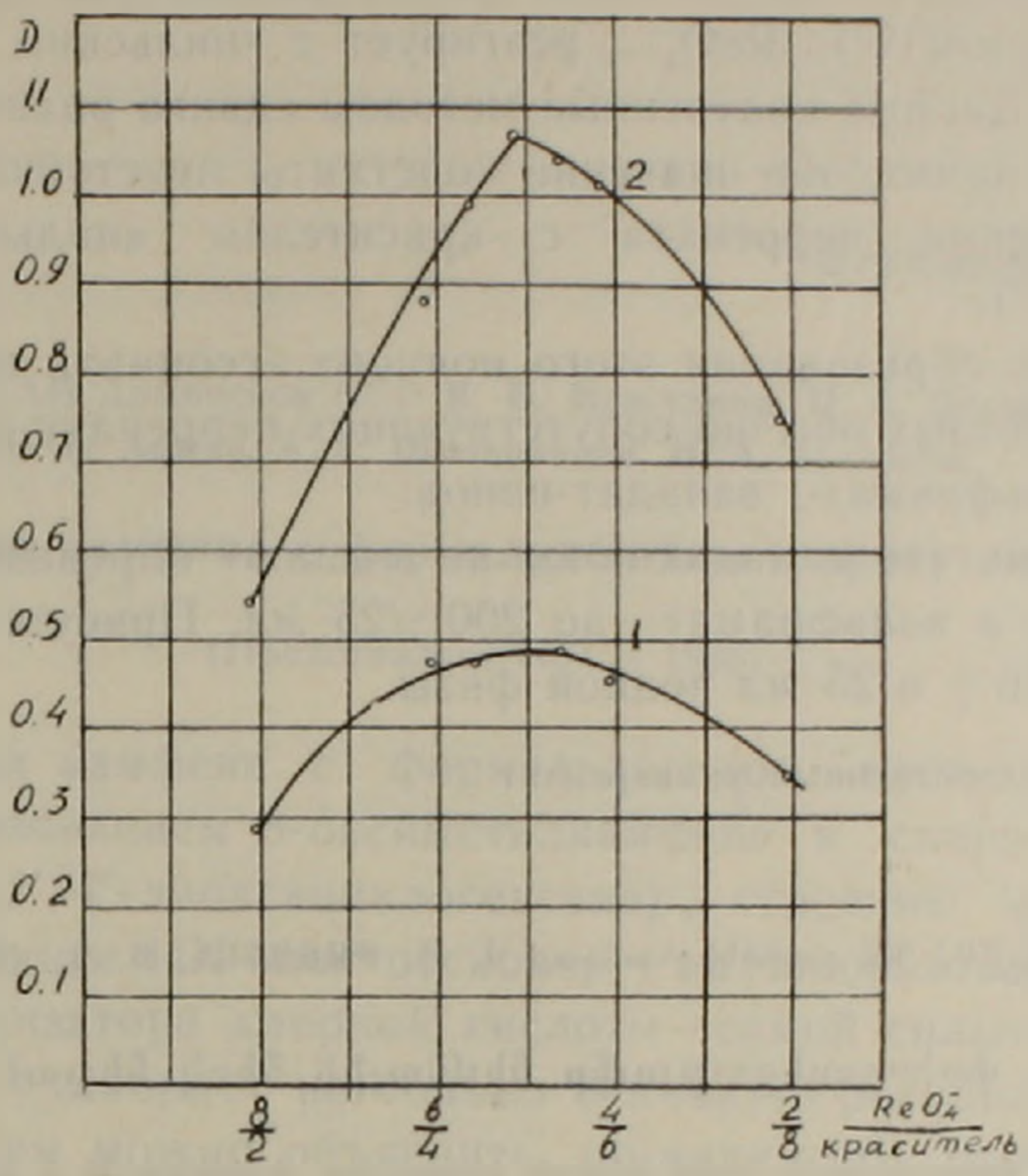


Рис. 3. Кривые состав-оптическая плотность дихлорэтанового экстракта системы перренат—„нильский голубой" при общей молярной концентрации: 1—$2{,}7.10^{-5}$ М; 2—$5{,}4.10^{-5}$М.

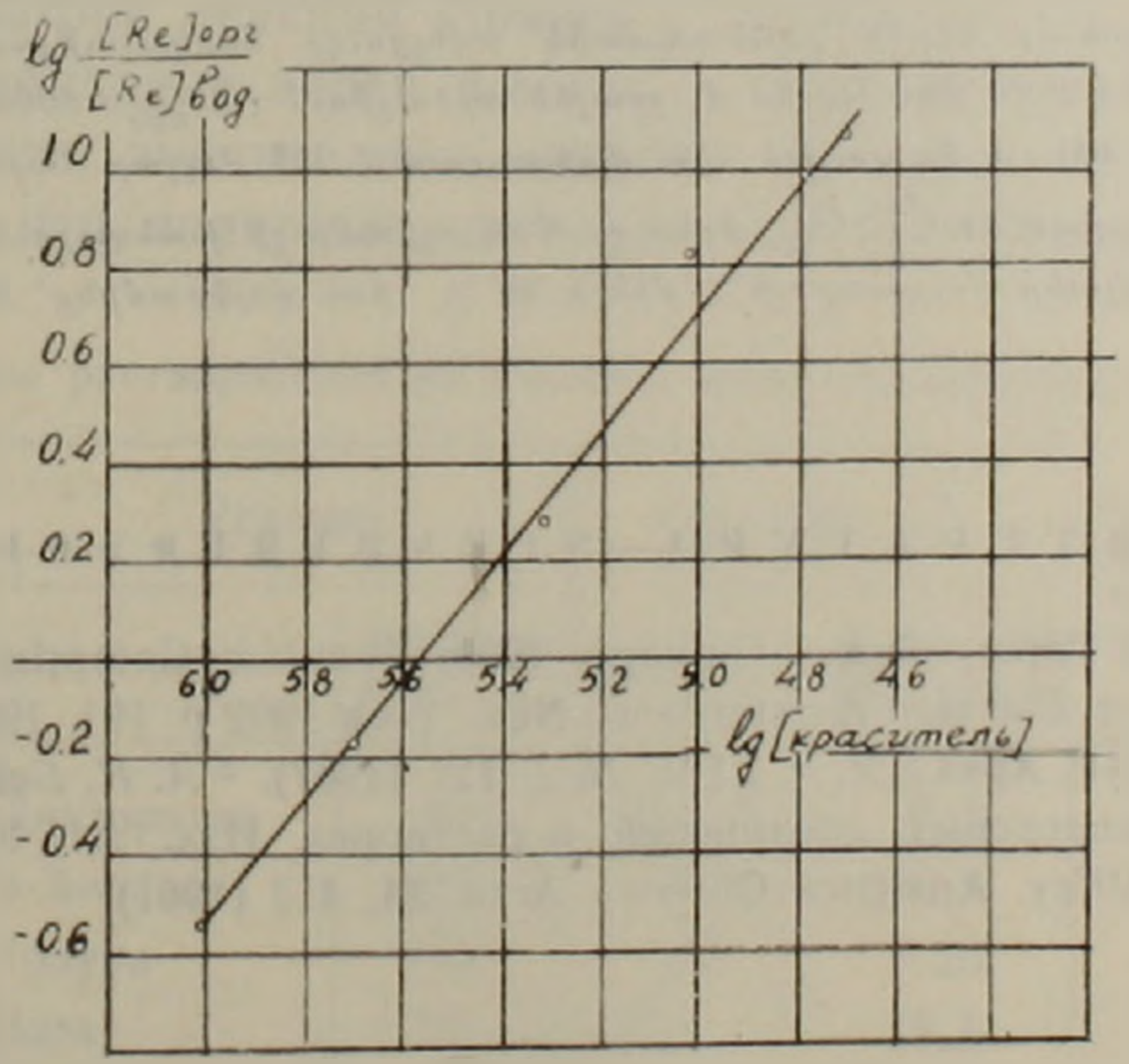


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования комплекса от концентрации „нильского голубого". [Re] орг. -концентрация соединения перрената с красителем в органической фазе, [Re] води. -концентрация перрената в водной фазе, [краситель]—равновесная концентрация „нильского голубого" в водной фазе.

дихлорэтана. Кажущийся коэффициент молярного погашения дихлорэтановых экстрактов ассоциата рения с красителем, полученный методом насыщения равен $\varepsilon = 8.10^4$.

Состав образующегося соединения был установлен методом изомолярных серий (рис. 3), методом сдвига равновесия (рис. 4) и препаративным методом ([3,4]). ReO_4^- — реагирует с «нильским голубым» соотношением 1:1. Данные полученные методом сдвига равновесия, позволили рассчитать примерное значение константы неустойчивости образующегося соединения перрената с красителем «нильским голубым» ($K_{н\ ст.} \approx 2{,}7.10^{-6}$).

В условиях образования этого ионного ассоциата изучалось также поведение некоторых обычно сопутствующих перренату ионов, а именно: молибдат-, вольфрамат-, ванадат-ионов.

Установлено, что ванадат-ионы не мешают определению перрената до 400 γ/25 *мл*, а вольфрамат—до 200 γ/25 *мл*. Присутствие молибдена допустимо до 50 γ в 25 *мл* водной фазы.

Ереванский государственный университет

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

Պերռենատ իոնի փոխազդեցությունը հիմնային ներկ նիլյան կապույտի հետ

Պարզվել է, որ օքսազինային ներկ նիլյան կապույտը փոխազդում է պերռենատ իոնի հետ առաջացնելով ֆոսֆորաթթվային միջավայրում դիքլորէթանով էքստրակվող իոնական ասոցիատ։

Որոշվել են միացության առաջացման օպտիմալ պայմանները և բաղադրությունը։

Մաքսիմում լուսակլանումը ներկի դիքլորէթանային էքստրակտի համար համապատասխանում է էքստրակցիայով ներկի քսանապատի կավելցուկի ներկայությամբ։ Բերրի օրենքին pH = 1,9—5,2։ Պերռենատ իոնը կոմպլեքսագոյացման ամրությամբ օրգանական ֆազ է անցնում միանվագ էքստրակցիայով ներկի քսանապատիկ ավելցուկի ներկայությամբ։ Բերրի օրենքին ենթարկումը դիտվում է 0,20 մկգ Re 25 մլ ջրային լուծույթում ($\varepsilon_{650} = 80000$)։

Պերռենատ իոնը նիլյան կապույտի հետ փոխազդում է 1:1 մոլյար հարաբերությամբ։

Որոշմանը խանգարում են Cl^-, SO_4^{2-} իոնները։ Վանադիումը չի խանգարում մինչև 400 γ/25 մլ։ Մոլիբդենի ներկայությունը թույլատրելի է մինչև 50 γ, իսկ վոլֆրամինը՝ 200 γ 25 մլ ջրային լուծույթում։

ЛИТЕРАТУРА—ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

[1] *S. Tribalat*, Papers Symp. Chikago, 1960; Rhenium Compilation of papers edited by B. W. Gonser Elesvier Amsterdam—New York 1962 p. 191, 199. [2] *В. М. Тараян. С. В. Вартанян*, ДАН АрмССР, т. XLV, № 2, 121 (1967). [3] *А. К. Бабко*, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах Изд. АН УССР, Киев, 1955. [4] *Z. Culkin, J. P. Riley*, Analitica Chimica Acta, 24, 413 (1961).