

меди в состав поликомплекса дает основание предположить, что полимер-полимерный комплекс на основе ПМАК, МФС и меди стабилизирован не только за счет межмакромолекулярного взаимодействия полимеров, но и донорно-акцепторных связей полиэлектролитов с ионами металла.

Таким образом, проведенные исследования показали, что использование поликомплекса, образованного ПМАК, МФС и ионами меди, в качестве связующей добавки позволяет улучшить физико-механические свойства калийных удобрений. Кроме того, установленные в данной работе закономерности могут быть применены для получения поликомплексов на основе дешевых и недефицитных продуктов производства полимерных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Здановский А. Б., Каражанов Н. А. Определение коэффициентов скорости растворения измельченных кристаллов // Журн. прикл. химии.— 1959.— Т. 32, № 6.— С. 1259—1267.

2. Кувшинников И. М. Определение гигроскопичности твердых водорастворимых веществ // Хим. пром-сть.— 1970.— № 7.— С. 507—509.

УДК 621.357.035.48

В. А. Петрович

#### ОСОБЕННОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ИОНОВ ВОДОРОДА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РЕНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Состав простейшего раствора для электрохимического катодного восстановления рения можно представить в следующем виде:  $\text{MeReO}_4 + \text{H}_n\text{A} \rightleftharpoons \text{HReO}_4 + \text{MeH}_{n-1}\text{A}$ , где Me — ион щелочного металла ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ) или аммония ( $\text{NH}_4^+$ ); А — анион кислотного остатка ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и т. п.);  $n$  — количество атомов водорода в молекуле кислоты (вода как растворитель здесь и в дальнейшем не упоминается). Таким образом, свойства рениевой кислоты ( $\text{HReO}_4$ ) в растворах должны существенно сказываться на кинетике катодного восстановления рения.

В отдельных публикациях [1, 2] рениевая кислота квалифицируется как сильная. Однако сведения об активности ионов водорода в растворах этой кислоты различной молярности, об изменении  $\text{pH}_a$  при разных

температурах, а также о возможности экспериментального определения  $pH_a$  ионоселективными электродами отсутствуют.

Промышленность выпускает рений преимущественно в виде перренатов различных металлов [3], а также чистого металла. Поэтому для изучения свойств растворов рениевой кислоты ее получали следующим образом. Навеску металлического рения (спектрально чистого) растворяли в 30%-ном пероксиде водорода квалификации «осч» по МРТУ-6-02-570-69. Реакция проводилась в термостатированной фторопластовой посуде при температуре  $T=303$  К. После полного растворения рения раствор подвергали кипячению с целью разрушения непрореагировавшего пероксида водорода. При этом для предотвращения частичного улетучивания из раствора  $HReO_4$  кипячение осуществляли в колбе с одним отверстием, закрытым вертикальным обратным холодильником. После разрушения пероксида водорода объем раствора доводили до такой величины, чтобы получить кислоту нужной концентрации: от 0,2 до 0,002 кмоль/м<sup>3</sup>. Для разбавления использовалась дистиллированная вода с удельным сопротивлением  $(30 \div 35) \cdot 10^2$  Ом·м.

Константа первой ступени диссоциации угольной кислоты находится в пределах  $5 \cdot 10^{-7}$ , активность ионов водорода в 0,2—0,002 кмоль/м<sup>3</sup> растворах рениевой кислоты—от 0 до 2. Контрольные опыты, проведенные в защитной атмосфере аргона, показали, что с точностью до  $\pm 0,02$  единицы  $pH_a$  влияние  $CO_2$ , находящегося в воздухе, незначительно. По этой причине приготовленные растворы рениевой кислоты в дальнейшем не защищали от контакта с воздухом.

Измерения  $pH_a$  осуществляли с помощью прибора рН-121 в режиме автоматической термокомпенсации. Электродной парой служили электроды: хлорсеребряный ЭВЛ-1М и стеклянный ЭСЛ-63-07 (СЭ). Кроме стеклянного использовался также хингидронный электрод (ХГЭ) [4]. Указанные электроды обеспечивали контроль за величиной  $pH_a$  в температурном диапазоне 293—343 К с точностью  $\pm 0,05$  единиц  $pH_a$ .

Расчет  $pH_a$  проводили в предположении полной диссоциации  $HReO_4$  во всем диапазоне исследованных концентраций, а также с учетом коэффициента активности ионов водорода в соответствии с теорией Дебая-Хюккеля [5].

Результаты измерения и расчета  $pH_a$  (рис. 1) позволяют сделать следующий вывод. Активность ионов водорода, определенная с помощью ХГЭ, совпадает с активностью, полученной на основе расчета. В то же время показания  $pH_a$ , полученные с помощью СЭ, существенно отличаются от рассчитанных значений. Сохраняя прямолинейный характер в диапазоне концентраций 0,02—0,1 кмоль/м<sup>3</sup>, зависимость  $pH_a$  от концентрации  $HReO_4$  ме-

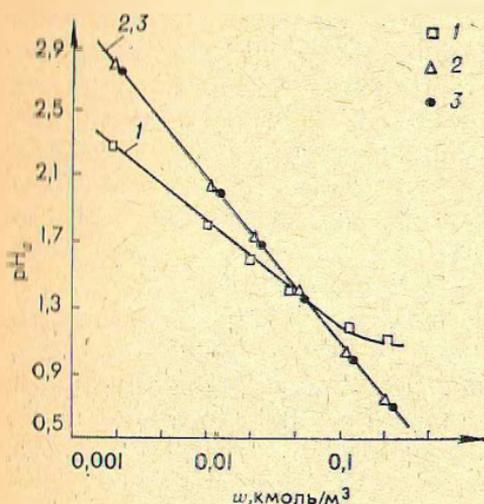


Рис. 1. Зависимость активности ионов водорода от концентрации рениевой кислоты при 298 К:

1—результаты измерения с помощью СЭ; 2—расчетные данные; 3—результаты измерения с помощью ХГЭ

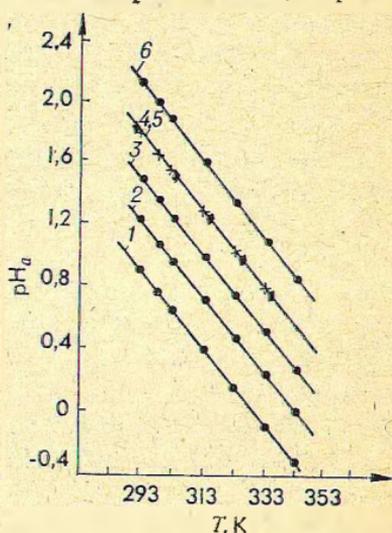


Рис. 2. Зависимость активности ионов водорода от температуры для различных концентраций рениевой и соляной кислот:

1—0,2 кмоль/м<sup>3</sup>  $HReO_4$ ; 2—0,1 кмоль/м<sup>3</sup>  $HReO_4$ ; 3—0,05 кмоль/м<sup>3</sup>  $HReO_4$ ; 4—0,02 кмоль/м<sup>3</sup>  $HReO_4$ ; 5—0,02 кмоль/м<sup>3</sup>  $HCl$ ; 6—0,01 кмоль/м<sup>3</sup>  $HReO_4$

нее ярко выражена. Причем отклонения в показаниях СЭ достигают нескольких десятых единицы  $pH_a$ . Вероятно, указанная особенность в определении  $pH_a$  с помощью СЭ — следствие взаимодействия  $HReO_4$  с отдельными сортами стекол, включающими в свой состав калий или натрий [2]. Для изготовления СЭ и используются стекла, содержащие щелочные металлы.

Температурная зависимость  $pH_a$ , полученная с помощью ХГЭ, соответствует температурной зависимости  $pH_a$  для эквимолярного раствора соляной кислоты (рис. 2), являющейся, как известно, сильной кислотой

с константой диссоциации  $K_a \sim 10^7$  [6]. Аналогичный вид имеют и зависимости, полученные с использованием СЭ: угол наклона зависимостей, равный  $(0,027 \pm 0,002)$  единицы  $pH_a/K$ , идентичен углу, полученному с использованием ХГЭ, хотя абсолютные значения активности при этом могут быть определены только с учетом коррекции показаний СЭ при 298 К в соответствии с рис. 1.

Полученные сведения позволяют сделать следующие выводы. Рениевая кислота является сильной, и при определении кислотности ее растворов можно считать процесс ее диссоциации протекающим полностью, по крайней мере в диапазоне концентраций  $0,002—0,2$  кмоль/м<sup>3</sup>. Приведенные на рис. 1, 2 данные можно использовать для определения концентрации рениевой кислоты в ее водных растворах. Однако, применяя для этих целей стеклянные электроды, следует учитывать эффект взаимодействия стеклянной ионочувствительной мембраны электрода с рениевой кислотой. По этой причине необходима индивидуальная калибровка стеклянных электродов по растворам рениевой кислоты известной концентрации. При использовании же хингидронного электрода получают значения активности, соответствующие теоретически рассчитанной активности. Однако показания этого электрода очень чувствительны к наличию в исследуемом растворе пероксида водорода, молекулярного кислорода и других сильных окислителей, взаимодействующих с хингидроном.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петров К. И., Бардин В. А., Калюжная В. Г. О колебательном спектре рениевой кислоты // Докл. АН СССР.— 1968.— Т. 178, № 5.— С. 1097.
2. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К. А. Большакова.— М., 1976.— С. 280.
3. Каталог химических реактивов и высокочистых химических веществ.— М., 1971.— 647 с.
4. Бейтс Р. Определение pH: Теория и практика.— Л., 1972.— С. 397.
5. Фриц Дж., Шенк Г. Количественный анализ.— М., 1978.— 397 с.
6. Рабинович В. А., Хавин Э. Я. Краткий химический справочник.— Л., 1978.— 392 с.