

В. М. Тараян и Л. Г. Мусегян

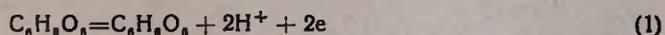
## К колориметрическому определению рения в присутствии молибдена

### Сообщение II

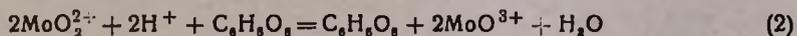
Ранее нами был разработан метод разделения рения и молибдена, основанный на дробном восстановлении молибдена меркуронитратом с последующим извлечением образовавшегося роданидного соединения пятивалентного молибдена эфиром [1].

В процессе применения этого метода оказалось, что он обладает небольшим недостатком: исследуемый раствор содержит избыток меркуронитрата, который, разлагаясь в присутствии роданида, образует муть, и перед фотометрированием приходится ожидать полного просветления раствора. Поэтому следовало выяснить, какие восстановители могут заменить меркуронитрат (при дробном восстановлении молибдена в присутствии рения). С этой целью были испробованы сульфат титана (III), йодид калия, гидразин, гидроксилламин, аскорбиновая кислота и т. д. Для практического применения наиболее удобной оказалась аскорбиновая кислота.

В основе применения ее как рабочего раствора лежит реакция:



Восстанавливающее действие аскорбиновой кислоты по отношению к молибдату было показано Лазаревым и Лазаревой [2]. В присутствии роданида реакция протекает по схеме:



Авторы использовали это обстоятельство для колориметрического определения молибдена. Поведение рения в процессе восстановления молибдена аскорбиновой кислотой не было ими детально исследовано.

Поэтому аналогично меркуронитрату восстанавливающее действие аскорбиновой кислоты на молибдат и перренат было нами исследовано в зависимости от концентрации серной кислоты. Для этого определенное количество молибдата или перрената смешивалось с аскорбиновой кислотой, роданидом и серной кислотой. Концентрация последней от опыта к опыту повышалась.

Для экстрагирования роданидного комплекса молибдена применялся эфир, а экстрагирование аналогичного соединения рения производилось бутанолом. Оптическая плотность полученных экстрактов измерялась на фотометре Пульфриха при длине волны 428  $m\mu$ . При этом

оказалось, что восстановление молибдата аскорбиновой кислотой (в присутствии роданида) имеет место уже при низких концентрациях серной кислоты. Восстановление перрената аскорбиновой кислотой начинается в растворе, где концентрация серной кислоты превышает 3 н. (см. рис. 1).

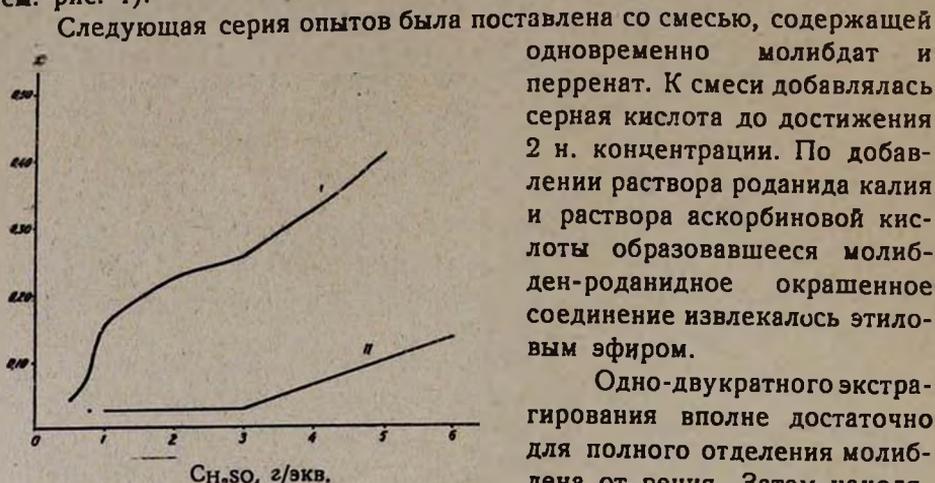


Рис. 1. Влияние концентрации серной кислоты на процесс восстановления перрената и молибдата аскорбиновой кислотой (в присутствии роданида).

I—оптическая плотность растворов молибдата.  
II—оптическая плотность раствора перрената.

извлекался через 10 минут нормальным бутылочным спиртом, и оптическая плотность этого раствора измерялась на фотометре Пульфриха при длине 428 *мк*. Для построения калибровочной кривой был использован раствор чистого перрената, который пропускать через все вышеупомянутые стадии обработки аналогично раствору, содержащему одновременно перренат и молибдат.

Результаты приведены в виде калибровочных кривых на рисунках 2 и 3, а также сведены в таблице 1.

С целью дальнейшего практического применения метод был проверен на природных образцах. Полученные данные сопоставлены с результатами, полученными при восстановлении молибдата меркуро-нитратом (см. табл. 2).

*Ход определения:* 10 мл фильтрата (при общем объеме в 50 мл), полученного после соответствующей обработки спека, помещают в делительную воронку, приливают 3,2 мл 15 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, что при окончательном разбавлении обеспечит 2 н. ее концентрацию, затем добавляют 5 мл воды, 2 мл 20%-ного роданида калия и 5 мл 10%-ного

одновременно молибдат и перренат. К смеси добавлялась серная кислота до достижения 2 н. концентрации. По добавлении раствора роданида калия и раствора аскорбиновой кислоты образовавшееся молибден-роданидное окрашенное соединение извлекалось этиловым эфиром.

Одно-двукратного экстрагирования вполне достаточно для полного отделения молибдена от рения. Затем находящийся в водном слое перренат восстанавливается хлоридом двухвалентного олова. Образовавшийся вследствие этого рений-роданидный комплекс

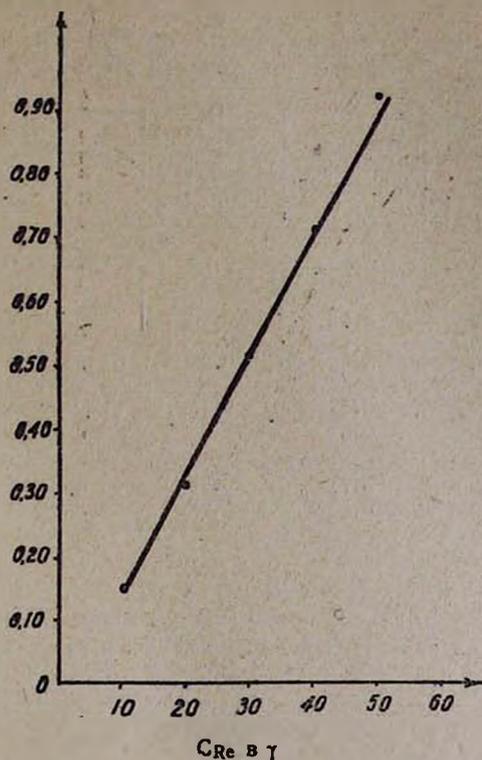


Рис. 2. Калибровочная кривая рения при содержании его от 10 до 50  $\gamma$  в 15 мл бутанола (кювета  $l=2$  см).

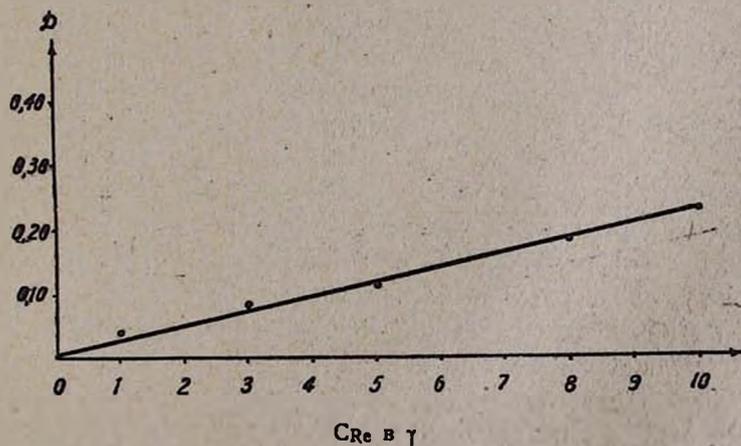


Рис. 3. Калибровочная кривая рения при содержании его от 1 до 10  $\gamma$  в 15 мл бутанола (кювета  $l=3$  см).

Таблица 1

Результаты определения рения после предварительного отделения молибдена аскорбиновой кислотой

В з я т о		D по калибро- вочной кри- вой для Re	D испыт. р-ра после отде- ления молибдена	Примечания
Re в мкг (γ)	Mo в мкг (γ)			
3	1000	0,08	0,08	измерения производились в 3 см кювете
5	1000	0,11	0,12	разделение рения и молибдена проводилось в 2 н. серной кислоте
8	1000	0,18	0,20	
10	1000	0,23	0,25	
10	1000	0,15	0,15	измерения производились в 2 см кювете.
20	1000	0,31	0,33	
30	1000	0,51	0,54	разделение рения и молибдена проводилось в 2 н. серной кислоте
40	1000	0,71	0,71	
50	1000	0,93	0,92	

Таблица 2

Результаты фотоколориметрического определения рения в молибденовых рудах, минералах и концентратах

Re в %		
без отделения молибдена	молибден отделен меркуронитратом	молибден отделен аскорбиновой кислотой
0,0100	0,0102	0,0102
0,0100	0,0110	0,0107
—	0,0230	0,0230
0,0145	0,0145	0,0140
0,0240	0,0230	0,0230
0,0225	0,0227	0,0230
0,0350	0,0340	0,0340
0,0195	0,0215	0,0205
0,0127	—	0,0120
—	0,00018	0,00018
—	0,00009	0,00009
—	0,00014	0,00018
—	0,00007	0,00008

раствора аскорбиновой кислоты\*. После добавления каждого реактива раствор перемешивают. По истечении 15 минут добавляют 10—15 мл этилового эфира и встряхивают 30 секунд. Эфирный слой отделяют (при интенсивной окраске эфирного слоя операцию по отделению молибдена повторяют). К водному слою после отделения молибдена приливают 7 мл концентрированной соляной кислоты, 2 мл 20%-ного раствора роданида калия, 2 мл 35%-ного раствора хлорида олова и оставляют стоять 10 минут, после чего экстрагируют рений

\* Раствор аскорбиновой кислоты готовят следующим образом: 5 г аскорбиновой кислоты растворяют в 40 мл дистиллированной воды, приливают 1 мл 0,1 н. раствора „Трилона Б“ и 5 капель муравьиной кислоты. Затем в 50 мл мерной колбе доливают водой до метки. Раствор сохраняют в темном холодном месте.

10 мл нормального бутилового спирта. Слой бутанола сливают в мерный цилиндр, доливают растворителем до 15 мл и, прибавив немного безводного сульфата натрия, фотометрируют.

При низком содержании рения для определения отбирают 30 мл фильтрата, полученного фильтрованием водной вытяжки из спека (при общем объеме в 50 мл), и, соответственно, изменяют количества всех других добавляемых реактивов.

### В ы в о д

Разработан вариант предварительного разделения рения от молибдена с использованием в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты. При этом показано, что рений не восстанавливается аскорбиновой кислотой, если концентрация одновременно присутствующей серной кислоты не превышает 3 н.

Институт геологических наук  
АН АрмССР

Поступило 4 VII 1959

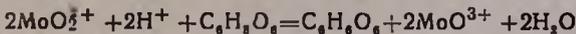
Վ. Մ. Թառայան եւ Լ. Գ. Մուսեղյան

## ՌԵՆԻՍԻՍԻ ԿՈԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՆԵՐԿԱՅՈՒՅՁԱՄԲ

Հաղորդում II.

### Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վերջերս հեղինակները մշակել են ռենիումի և մոլիբդենի բաժանման մի եղանակ, որը հիմնված է մերկուրոնիտրատի միջոցով մոլիբդենի կոտորակային ռեդուցման վրա [1]: Այդ եղանակը կատարվել էր, որովհետև մերկուրոնիտրատի ալիլցուկը քալքայվելով ռոդանիդի ներկայությամբ առաջացնում է պղտորություն և ֆոտոմետրելուց առաջ անհրաժեշտ է լինում սպասել մինչև լուծույթի լրիվ պարզանալը: Այդ պատճառով ռենիումի ներկայությամբ մոլիբդենի կոտորակային ռեդուցման համար օգտագործվել է ասկորբինաթթու: Մոլիբդենի ռեդուցման ռեակցիան (ռոդանիդ պարունակող լուծույթում) ընթանում է հետևյալ սխեմայի համաձայն՝



Ասկորբինաթթվի ազդեցությունը մոլիբդատի և պերոենատի վրա հետազոտելիս պարզվեց, որ մոլիբդատի ռեդուցումը ասկորբինաթթվով (ռոդանիդի ներկայությամբ) տեղի է ունենում անգամ ծծմբական թթվի ցածր կոնցենտրացիայի դեպքում: Ասկորբինաթթվով պերոենատի ռեդուցումն սկսվում է ծծմբական թթվի 3 ն.-ից ավելի բարձր լուծույթներում: Ելնելով վերոհիշյալից մոլիբդատի պերոենատի լատենուրդը ռեդուցվել է ասկորբինաթթվով ռոդանիդի ներկայությամբ, ծծմբական թթվի 2 ն. լուծույթում: Գոյացած գունավոր մոլիբդեն-ռոդանական միացությունն էկստրակտվում է եթերով: Այնուհետև ջրային շերտում գտնվող պերոենատը ռեդուցվում է անագի քլորիդով և

ստացված ռենիում-ռոդանական կոմպլեքսն անցնում է բուտանոլի շերտը  
Բուտանոլային լուծույթի օպտիկական խտությունը չափվում է ՊուլՖրիխի  
ֆոտոմետրով, օգտագործելով 428 մկ ալիքի երկարության լույս: Մեթոդը  
ստուգված է բնական նմուշների վրա:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. М. Тараян, Л. Г. Мушегян, Изв. АН АрмССР, ХН 11, 397 (1958).
2. А. И. Лазарев, В. И. Лазарева, Зав. лаб. 24, 798 (1958).