

Д. С. Гайбалян, М. В. Дарбинян и М. С. Тертерян

О сульфитном методе колориметрического определения рения

Для определения малых количеств рения в молибденовых рудах, концентратах и других продуктах широкое применение нашел ряд методов колориметрического определения: основанный на образовании окрашенного в желтый цвет роданидного комплекса рения [1], тио-мочевинный [2] и другие.

В последнее время Лазаревым [3] предложен новый метод определения рения в форме сульфитного комплекса, окрашенного в фиолетовый цвет после восстановления его в кислой среде раствором хлористого олова. Однако метод не был применен к природным объектам, так как (как и упоминает автор) присутствие молибдена и других ионов мешает определению рения. В качестве оптимальных условий образования окраски сульфитно-рениевого комплекса автор предлагает добавить к анализируемому раствору 10 мл HCl (2:1), 1 мл 1 м. раствора сульфита натрия и 1 мл 5%-ного раствора хлористого олова в общем объеме 25 мл раствора. Такая сравнительно низкая концентрация восстановителя применяется для предотвращения образования мути в растворе. Помутнение раствора объясняется образованием нерастворимого осадка, которому, по данным Тредвелла и Гола [4], приписывается состав $\text{Sn}_2\text{O}_5\text{Cl}_{10}$.

Величина молярного коэффициента погашения сульфитно-рениевого комплекса в водной среде, полученная Лазаревым, 11000, тогда как роданидного комплекса, по литературным данным, — 17000—23000.

Таким образом, низкая чувствительность, большая вероятность помутнения раствора и особенно сильное влияние молибдена на полученную окраску делают этот метод в варианте Лазарева непригодным для определения рения при анализе молибденитов и других продуктов.

Согласно данным Лазарева [3], с повышением концентрации соляной кислоты в растворе увеличивается интенсивность окраски, но при этом помутнение раствора наступает раньше.

Как показали наши исследования, помутнения раствора можно избежать при уменьшении количества кислоты и увеличении концентрации восстановителя. При этом одновременно интенсивность окраски заметно повышается. Результаты этих исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Влияние концентрации хлористого олова на оптическую плотность раствора

Взято рения в мкг	Концентрац. раствора SnCl ₂ *	Оптическая плотность (измеренная через 20 минут)		Примечание
10	5	0,048	0,054	
10	10	0,090	0,090	
10	20	0,130	0,128	
10	30	0,262**	0,276**	
10	40	муть	муть	

* Во всех случаях добавлен 1 мл раствора SnCl₂.

** Раствор быстро мутнеет, данные не воспроизводимы

Данные таблицы показывают, что с увеличением концентрации раствора хлористого олова увеличивается оптическая плотность раствора, но при применении 40%-ного SnCl₂ раствор быстро (через пять минут) мутнеет, при 30% муть появляется медленно, а при 20%-ной концентрации оптическая плотность раствора значительно повышается, но раствор приобретает нехарактерный, несколько желтоватый оттенок.

С целью выяснения причины увеличения оптической плотности изучалась окраска растворов, не содержащих рения (таблица 2).

Таблица 2

Влияние концентрации SnCl₂ и кислоты на оптическую плотность растворов, не содержащих рения

Концентрация раствора SnCl ₂ * в %	Добавлено HCl (2:1) в мл	Оптическая плотность (измеренная через 20 минут)	
5	10	0,010	0,010
10	10	0,012	0,011
20	15	муть	муть
20	10	0,028	0,040
20	8	0,019	0,020
20	7	0,015	0,016
20	5	0,010	0,012
30	10	0,060	0,02
30	8	0,055	—
30	6	0,050	—
40	10	муть	муть
40	8	0,286	муть
40	6	0,295	муть

* Добавлен 1 мл раствора SnCl₂.

Данные таблицы показывают, что в отсутствии рения, в случае применения 40%-ного SnCl₂, образуется муть, а при 30%-ном SnCl₂, даже при низких концентрациях кислоты, раствор окрашен в желтый цвет.

Таким образом, оптимальные условия (когда показания холостых опытов дают низкую оптическую плотность) 5—8 мл HCl (2:1) и 1 мл 20%-ного раствора SnCl₂.

Изучалось также влияние концентрации кислоты на интенсивность окраски. Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3

Влияние концентрации кислоты на оптическую плотность раствора .

Взято Re в мг	Концентрация раствора SnCl ₂ * в %	Добавлено (2:1) HCl в мл	Оптическая плотность (измеренная через 30 минут)		Примечание
10	20	15	муть	муть	раствор мутнеет через 5 минут через 40 минут через 50 не мутнеет до 1 часа : : :
10	20	10	0,180	0,171	
10	20	8	0,152	0,155	
10	20	7	0,148	0,146	
10	20	6	0,092	0,097	
10	20	5	0,068	0,078	
10	20	3	0,032	0,037	

* Добавлен 1 мл раствора SnCl₂

Из таблицы видно, что хорошие результаты получаются при добавлении 7 мл раствора HCl (2:1).

Ввиду того, что обычно при определении молибдена и рения другими методами отмечается положительное влияние Fe³⁺ как на повышение оптической плотности раствора, так и на увеличение стойкости окраски, нами изучалось также влияние железа на интенсивность окраски как в условиях, предложенных Лазаревым, так и в наших (таблица 4).

Таблица 4

Влияние железа на оптическую плотность сульфитно-рениевого комплекса

Взято Re в мг	Добавлено FeCl ₃ в мг	Оптическая плотность	П р и м е ч а н и е
20	0	0,114	определение рения проводилось методом Лазарева оптическая плотность измерялась через 20 минут кювета l=2 см светофильтр синий
20	2,5	0,140	
20	5,0	0,147	
20	7,5	0,118	
20	10,0	0,108	
20	15,0	0,043	
20	20,0	0,024	
20	30,0	зеленый	
10	0	0,152	
10	5	0,150	
10	10	0,126	
10	20	0,112	
10	30	0,094	
10	50	0,065	кювета l=2 см, светофильтр синий

Данные таблицы показывают, что, если определение рения вести методом Лазарева, 5 мг железа в общем объеме 25 мл раствора повышают оптическую плотность на ≈30%. При дальнейшем увеличении количества железа оптическая плотность уменьшается; при добавле-

нии 30 мг FeCl₃ раствор от избытка железа приобретает зеленоватый оттенок. Если же рений определять по нашему варианту, то присутствие 5 мг FeCl₃ не изменяет оптическую плотность раствора, однако окраска его становится чисто фиолетовой. Все это говорит, по-видимому, о сложном характере влияния железа, которое зависит как от природы комплекса, так и от условий опыта. Для окончательного выяснения влияния железа на окраску сульфитно-рениевого комплекса исследование продолжается.

Таким образом, мы предлагаем следующий измененный сульфитный вариант для определения рения: к содержащему рений раствору последовательно добавляют 7 мл раствора HCl (2:1), 1 мл раствора FeCl₃ (с содержанием 5 мг/мл), 2 мл 0,5 м. раствора лимоннокислого натрия или калия, 1 мл свежеприготовленного раствора сульфита натрия и 1 мл 20%-ного раствора хлористого олова. После каждой добавки раствор хорошо встряхивают и объем раствора доводят до

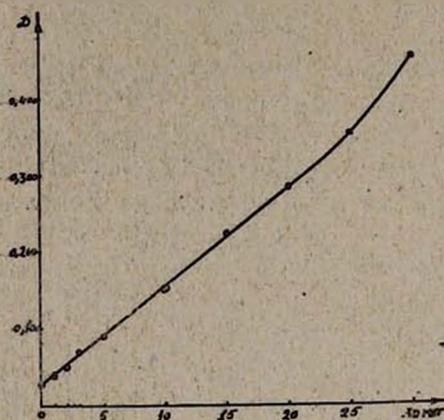


Рис. 1.

25 мл. Колориметрирование производят через 30 минут на ФЭК—М или ФЭК—Н—54 с синим или фиолетовым светофильтром (кювета $l=2$ см).

Этим способом была получена и калибровочная кривая (рис. 1). Как видно из рисунка 1, закон Бера соблюдается до 20 мкг, а молярный коэффициент погашения равен примерно 36000.

Таким образом, чувствительность сульфитного метода в нашем варианте повышается примерно в три раза по сравнению с методом Лазарева.

Изучалось также влияние молибдена на определение рения (табл. 5).

Как видно из данных таблицы 5, присутствие молибдена даже в ничтожных количествах сильно повышает оптическую плотность раствора, а при содержании 30 мкг молибдена раствор быстро мутнеет.

Таким образом, при проведении определения рения сульфитным методом содержание молибдена в растворе даже в малых количествах сильно мешает определению, до определения рения следует молибден полностью удалить из раствора.

Разработанный вариант сульфитного метода определения рения

Таблица 5
Влияние молибдена на определение рения сульфитным методом

Взято Re в мкг	Взято Мо в мкг	Оптическая плотность (изм. через 30 минут)
1	0	0,038
1	5	0,078
1	30	0,505 муть
10	0	0,150
10	5	0,240
10	30	муть

успешно был применен в анализе молибденовых сульфидных концентратов. При этом для отделения рения от молибдена был применен ранее разработанный нами [5] хроматографический метод разделения на катионите КУ—2 в Н-форме.

Ход анализа молибденового концентрата:

Наявеску концентрата (0,1—1,0 г) в фарфоровом тигле смешивали с 0,2 г марганцевокислого калия и 3 г окиси кальция. Смесь покрывали 1 г окиси кальция и спекали в течение двух часов при 650—700°. Смесь охлаждали, выщелачивали горячей водой, содержащее переносили в стакан, нагревали около 20 минут, фильтровали и промывали 3—4 раза маленькими порциями воды. Объем фильтрата доводили до 100 мл. К 10 мл фильтрата добавляли 10—12 мл воды, подкисляли 3—5 каплями 4 н. раствора соляной кислоты до pH=2,5—3,0 (по универсальной индикаторной бумаге) и объем раствора в мерной колбе на 25 мл доводили до метки. Раствор пропускали через катионит КУ—2 в Н-форме (размер колонки 1,0×20 см, скорость вытекания раствора 2—4 мл/мин), затем колонку промывали 10 мл 0,005 н. раствора соляной кислоты; оба фильтрата собирали в приемнике. При такой переработке рений количественно переходит в фильтрат, а молибден полностью поглощается смолой. В аликвотной части фильтрата определяют рений сульфитным методом.

Для проверки разработанного варианта сульфитного метода на тех же образцах молибденового концентрата применялся общепринятый роданидный метод анализа и метод добавок определенных количеств рения. Данные этих анализов удовлетворительно совпали с данными, полученными по сульфитному варианту (табл. 6).

Таблица 6
Результаты анализа молибденового концентрата

Молибденовый концентрат №	Добавлено рения в мкг	Обнаружено рения в мкг		Относительная ошибка
		по нашему варианту	по роданидному методу	
10	—	32,0	31,8	+0,6
	—	31,5	—	-0,9
	—	32,5	—	+2,2
	10	42,2	42,0	+0,6

Выводы

1. Исследованы оптимальные условия образования окраски сульфитно-рениевого комплекса и найдено, что при добавлении 7 мл HCl (2:1) и 1 мл 20%-ного раствора SnCl₂ интенсивность окраски комплекса повышается примерно в 3 раза. При этом молярный коэффициент погашения ~30000 в водной среде. Такая чувствительность соответствует чувствительности роданидного метода в органическом экстракте.

2. Показано, что добавление 5 мг железа в объем 25 мл раствора повышает оптическую плотность его на 30%, если определение вести

по методу Лазарева, но в нашем варианте влияние железа имеет иной характер: 5 мг железа придают раствору ясную фиолетовую окраску.

3. Разработанный более чувствительный вариант сульфитного метода определения рения успешно применен для анализа молибденовых (сульфидных) концентратов. При этом для отделения рения от молибдена применялся ранее разработанный нами хроматографический вариант на катионите КУ—2 в Н-форме.

Երևանский государственный университет
Кафедра неорганической химии

Поступило 16 III 1962

Դ. Ս. Գայբաքյան, Մ. Վ. Դարբինյան և Մ. Ս. Երտերյան

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ՈՐՈՇՄԱՆ ՍՈՒԼՖԻՏԱՅԻՆ ԿՈԼՈՐԻՄԵՏՐԻԿ ՄԵթՈՂԻ ՄԱՍԻՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Սոլիբոդենային հանքերում, կոնցենտրատներում և այլ բնական օբյեկտներում ռենիումի որոշման համար լայն կիրառություն են գտել ոռոգանիզային, թիոմիզանյութային, և ուրիշ մեթոդներ: Վերջերս Լազարևը առաջարկեց ռենիումի որոշման նոր կոլորիմետրիկ, այսպես կոչված, սուլֆիտային մեթոդ, ըստ որի ռենիումը որոշվում է մանուշակագույն գունավորված ռենիումի-սուլֆիտային կոմպլեքս միացության ձևով: Համաձայն հեղինակի տվյալների այս մեթոդի մարման մոլային գործակիցը 11000 է, այն ժամանակ, երբ ոռոգանիզային մեթոդի դեպքում այդ գործակիցը շրային միջավայրում կազմում է, կախված պայմաններից, $\approx 17000 - 23000$, իսկ օրդանական լուծիչների էքստրակտում ≈ 36000 : Բացի դրանից նշված սուլֆիտային մեթոդի դեպքում լուծույթում մոլիբդենի առկայությունը խիստ խանգարում է ռենիումի որոշմանը (աղյուսակ 5):

Մի կողմից զգալունություն ցածր աստիճանը, մյուս կողմից մոլիբդենի նկատելի խանգարիչ ազդեցությունը թույլ չեն տվել Լազարևին ռենիումի որոշման համար բնական օբյեկտների վրա կիրառել ռենիումի-սուլֆիտային մեթոդը:

Մեր ուսումնասիրությունները (աղյուսակ 1—4) ցույց տվեցին, որ փոխելով անալիզի որոշ պայմաններ, այսինքն պակասեցնելով միջավայրի թթվությունը և մոտ 4 անգամ բարձրացնելով ռեդուցիչ հանդիսացող ավելացվող SnCl_2 -ի քանակը, միաժամանակ սեղանի խառնուրդին ավելացնելով 1 մլ FeCl_3 -ի լուծույթ (5 մգ/մլ FeCl_3 -ի պարունակությամբ) 25 մլ շրային միջավայրում, ռենիում-սուլֆիտային կոմպլեքսի գույնի ինտենսիվությունը բարձրանում է ≈ 3 անգամ, իսկ մարման մոլային գործակիցը բարձրանում է մինչև ≈ 36000 : Հետազոտություններից ստացված արդյունքները հանգեցրել են հետևյալ եզրակացությունների՝

Ռենիումի որոշման ռենիում-սուլֆիտային ավելի զգալուն մեր վարիանտը հաջողությամբ կիրառվել է սուլֆիդային մոլիբդենիտների կոնցենտրատներում ռենիումի որոշման համար: Այս դեպքում մոլիբդենի խանգարիչ

ազդեցութիւնն վերացման նպատակով վերջինս քանակապես բաժանվել է
ռենիումից նախկինում մեր մշակած՝ ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու իոնա-
փոխանակային մեթոդի օգնութեամբ, կատրոնիտ КУ-2-ի վրա Н-մեով: Կա-
տարված բազմաթիվ անալիզները, սովել են միանգամայն բավարար ար-
դունքներ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. W. Gellmann, F. F. Wriggs, F. Welbke, Z. anorg. und allgem. Chem. 208, 217 (1932).
2. А. И. Лазарев. Канд. диссертация, Новочеркасск, 1953.
3. А. И. Лазарев, ЖАХ 3, 362 (1959).
4. Ф. П. Тредвелл, В. Т. Голл, Качественный анализ. Госхимиздат, Москва, 1946; 196.
5. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян (находится в печати).