

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 535.243+546.72+546.719+546.77

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ  
 РЕНИЯ И МОЛИБДЕНА С ФЕРРОЦИАНИДОМ

В. М. ТАРАЯН и С. В. ВАРТАНЯН

Исследованы кривые светопоглощения растворов ферроцианидного комплекса рения (V) и молибдена (VI) в интервале длин волн 320—600 м.к. Показано, что в 6 н. растворе соляной кислоты в присутствии хлорида олова (II) максимум на кривой ферроцианидного комплекса рения (V) наблюдается при 440—470 м.к. Молибден (VI) в этих условиях, восстанавливаясь до Mo (V), образует соответствующий хлоридный комплекс, светопоглощение которого в указанном интервале длины волн незначительно.

На этом основании разработан фотометрический метод определения рения в присутствии ограниченных количеств молибдена применительно к молибденовым концентратам.

При взаимодействии перрената с ферроцианидом калия в присутствии хлорида олова (II) образуется окрашенное в красный цвет соединение [1]. Методом потенциометрического титрования установлена пятивалентность рения в этом комплексе [2], состав и свойства которого более подробно изучены Лазаревым [3], показавшим, что рений-ферроцианидное комплексное соединение содержит пятивалентный рений, и его окрашенная часть представляет собою комплексный анион с формулой  $[\text{ReO}_2(\text{CN})_6\text{Fe}]^{3-}$ . В кислой среде молибден (VI) также реагирует с ферроцианидом калия, но в отличие от рения реакция проходит без предварительного восстановления молибдата. Образующееся окрашенное в бурый цвет соединение используется для фотометрического определения молибдена [4]. Данных о реакции низковалентного молибдена с ферроцианидом в кислой среде в литературе обнаружить не удалось. Из вышеизложенного следует, что, поскольку молибдат реагирует с ферроцианидом в отсутствие восстановителя — хлорида олова (II), а перренат не вступает в упомянутую реакцию без предварительного восстановления, рений определению молибдена не мешает. Целью данной работы является выяснение возможности определения рения в виде его ферроцианидного комплекса, в присутствии молибдена.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводились в солянокислой среде. Были исследованы системы:  $\text{ReO}_4^- - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  и  $\text{MoO}_4^{2-} -$

—  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$  в зависимости от кислотности среды в интервале концентрации 3—8 н  $\text{HCl}$ . Все измерения осуществлялись на спектрофотометре СФ-4а.

*Спектрофотометрическое исследование системы  $\text{ReO}_4^- - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$ .* Кривые светопоглощения рений-ферроцианидного комплексного соединения были сняты в интервале длины волн 320—600 мкм для растворов с различной концентрацией  $\text{HCl}$ . Из приведенных на рисунке 1 данных видно, что с увеличением концентрации соляной кислоты оптическая плотность растворов, содержащих перренат, ферроцианид и двухлористое олово, заметно снижается.

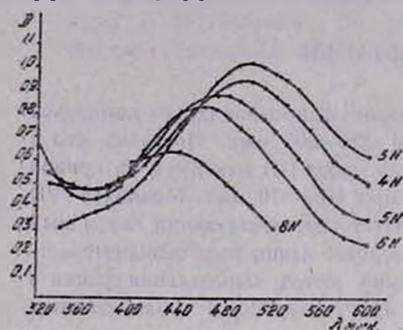


Рис. 1. Кривые светопоглощения растворов рений-ферроцианидного комплекса в 3—8 н. соляной кислоте ( $C_{\text{ReO}_4^-} = 2,16 \cdot 10^{-1}$  М,  $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 2,36 \cdot 10^{-3}$  М и  $C_{\text{Sn}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-2}$  М).

максимум на кривых светопоглощения сдвигается в более коротковолновую область спектра (от 500 мкм к 440 мкм), а цвет испытуемого раствора из красно-фиолетового переходит в красно-коричневый. Последнее, по-видимому, вызвано тем, что с повышением кислотности исследуемого раствора имеет место восстановление рения (V) до рения (IV).

Таким образом, фотометрическому определению рения в виде его ферроцианидного комплекса благоприпятствует среда со сравнительно низкой кислотностью. Вместе с тем, соответствующим экспериментом было показано, что при концентрации  $\text{HCl}$  ниже 3,0 н. выпадает белый осадок ферроцианида олова (II), мешающий в дальнейшем фотометрическому определению рения. В этой связи исследование растворов с кислотностью ниже 3 н. не проводилось.

*Спектрофотометрическое исследование системы  $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$ .* Для выяснения степени влияния молибдена на фотометрическое определение рения ферроцианидом были сняты кривые светопоглощения растворов, содержащих  $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . При этом в зависимости от концентрации молибдена образуются или красно-бурые осадки ферроцианида молибденила, или его коллоидные растворы с окраской от красно-бурой до светло-желтой. Максимум светопоглощения первого из них в 1 н. растворе  $\text{HCl}$  наблюдается при длине волны в 400—410 мкм (рис. 2, кр. 1). Повышение концентрации соляной кислоты до 6 н. приводит к почти полному обесцвечиванию раствора, оптическая плотность его резко снижается, и максимум на кривой светопоглощения сдвигается на ультрафиолетовую область спектра. Последнее, по-видимому, следует объяснить образованием хлоридного комплекса пятивалентного молибдена, который

получается из молибдата в результате восстанавливающего влияния ферроцианида в сильноокислой среде (рис. 2, кр. 2). Полученные в этих условиях кривые светопоглощения аналогичны кривым светопоглощения растворов хлоридного комплекса пятивалентного молибдена, описанным ранее Бабко и Гетьман [5].

При добавлении к исследуемому раствору, т. е. к смеси растворов молибдата и ферроцианида хлорида олова (II) характер светопоглощения несколько изменяется, так как в указанных условиях светопоглощение обуславливается не только хлоридным комплексом пятивалентного молибдена, но и хлоридом олова (II), светопоглощение которого наблюдается в той же области спектра (рис. 2, кр. 3).

Таким образом, в солянокислой среде пятивалентный молибден с ферроцианидом не реагирует, а кривые 1 и 2 представляют собой кривые светопоглощения хлоридного комплекса молибдена (V), оптическая плотность которых в области спектра 440—

470 мкм с увеличением концентрации HCl заметно снижается, и в растворах 6 н. по HCl, практически, равна нулю (рис. 3).

*Спектрофотометрическое исследование системы  $\text{ReO}_4^- - \text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$ .* Из вышеприведенного следует, что определение рения ферроцианидом в присутствии молибдена возможно осуществить в растворах со сравнительно высокой концентрацией соляной кислоты (6 н.), так как светопоглощение пятивалентного молибдена в области максимума для рений-ферроцианидного комплекса (440—470 мкм) не наблюдается. Эти возможности достаточно убедительно иллюстрируются кривыми рисунка 4. Молярный коэффициент светопоглощения рений-ферроцианидного комплексного соединения в выбранных условиях равен 5,000. Для выяснения возможности применения ферроцианидного комплекса рения (V) при его фотометрическом определении в присутствии молибдена были сняты калибровочные кривые для растворов ферроцианида рения (V) в отсутствии и присутствии молибдена\*.

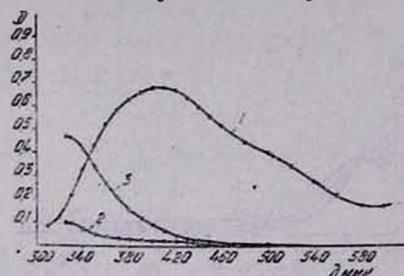


Рис. 2. Кривые светопоглощения системы  $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  ( $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,16 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 4,7 \cdot 10^{-3}$  М). 1) в 1 н. HCl; 2) в 6 н. HCl; 3) в 6 н. HCl и  $21 \cdot 10^{-2}$  М растворе  $\text{SnCl}_2$ .

\* Согласно литературным данным, проверенным нами экспериментально, при вскрытии молибденсодержащих проб спеканием с окисью кальция в водную вытяжку из полученного спека переходит не более 1 мг/л молибдена. Таким образом, алиquotная часть вытяжки, используемая для фотометрирования, содержит не более 30—50 мкг Мо.

Полученные данные приведены на рисунке 5; они свидетельствуют о том, что растворы ферроцианидного комплекса рения (V) подчиняются основному закону фотометрии; одновременно подтверждается возможность фотометрического определения рения в присутствии молибдена. При сравнительно высоком содержании последнего (более 5 мкг/мл) получаются завышенные результаты.

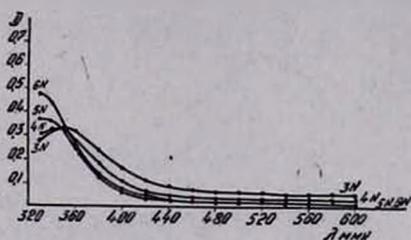


Рис. 3. Кривые светопоглощения системы  $\text{MoO}_4^{2-} - [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{Sn}^{2+}$  в 3–6 н. растворах  $\text{HCl}$  ( $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Sn}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ).

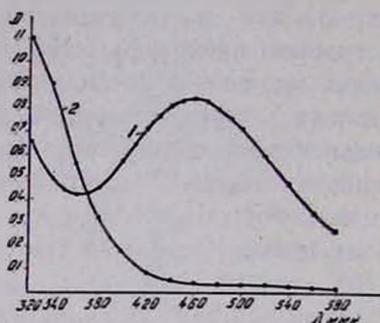


Рис. 4. Кривые светопоглощения растворов рения (V) и молибдена (V) в присутствии ферроцианида в 6 н.  $\text{HCl}$  ( $C_{\text{ReO}_4^-} = 2,16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{\text{MoO}_4^{2-}} = 4,32 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ;  $C_{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 2,36 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ ;  $C_{\text{Sn}^{2+}} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ ).

Разработанная методика фотометрического определения была применена к определению рения в молибденовых концентратах (см. таблицу).

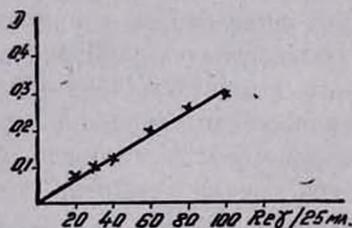


Рис. 5. Калибровочная кривая для определения рения ферроцианидным методом: ●●● — в отсутствии молибдена; ×× — в присутствии  $\text{Mo}$  (50 мкг/25 мл;  $l = 3 \text{ см}$ ).

Таблица	
Найдено рения в мкг	
роданидным методом	ферроцианидным методом
12	12
20	20
16	18
20	20
10	10
13,5	13,5
20,5	21,0

**Ход определения.** Навеску молибденового концентрата в 0,5–1,0 г тщательно смешивают с 1,5–3 г окиси кальция и 0,2 г  $\text{KMnO}_4$ . Смесь переносят в фарфоровый тигель и покрывают тонким слоем окиси кальция. Тигель с содержимым нагревают при  $650^\circ$  1,5–2 часа.

По охлаждении спек высыпают в стакан, заливают 50 мл воды и кипятят 20—30 минут. Затем водную вытяжку фильтруют в 100 мл мерную колбу, промывают фильтр водой и доводят фильтрат водой до метки. Для фотометрического определения отбирают аликвотную часть в 10 мл и добавляют концентрированную соляную кислоту с таким расчетом, чтобы в конечном объеме концентрация кислоты стала бы равной 6 н. Вносят 0,5 мл 5% раствора ферроцианида калия, 1 мл 10% раствора двухлористого олова, доводят водой до метки, хорошо перемешивают и через 30 минут фотометрируют в кювете шириной в 3 см при длине волны 440—470 мкм (светофильтр № 2 фотометра Пульфриха).

Ереванский государственный университет.  
кафедра аналитической химии

Поступило 6 III 1966

ՖԻՐՐԻԱՆԻԴԻ ՀԵՏ ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԵՎ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ ՌԵԱԿՑԻԱՅԻ  
ՍՊԵԿՏՐԱՖՈՏՈՄՄԵՏՐԻԿ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒՄ

Վ. Մ. ԹԱՌԱՅԱՆ Լ Ս. Վ. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ուսումնասիրված են ռենիումի (V) և մոլիբդենի (VI) ֆերոցիանիդային կոմպլեքսների լուսակլանման կորերը 320—600 մմկ ալիքի երկարության մարզում:

Ցույց է տրված, որ 6 ն աղաթթվի լուծույթներում անադի (II) քլորիդի ներկայությունը ռենիումի (V) ֆերոցիանիդային կոմպլեքսի լուսակլանման կորի մաքսիմումը զտնվում է 440—470 մմկ-ի մարզում:

Մոլիբդեն (VI)-ը ալդ պայմաններում վերականգնվելով մինչև Mo (V)-ի, առաջացնում է համապատասխան քլորիդային կոմպլեքս, որի լուսակլանման ալիքի երկարության նշված մարզում (440—470 մմկ) աննշան է:

Սրա հիման վրա մշակված է մոլիբդենային կոնցենտրատների համար սահմանափակ քանակներով մոլիբդենի ներկայությամբ ռենիումի որոշման ֆոտոմետրիկ եղանակ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. B. Tougarinoff, Bull. Soc. Chim. Belg., 43, 111 (1934).
2. S. Tribalat, Ann. Chim., 4, 289 (1949).
3. А. И. Лазарев, ЖОХ, 26, 965 (1956).
4. Л. Т. Красивская, Р. В. Воронцов, Труды Уральского лесотех. ин-та, вып. 12. Свердловск, 1958, стр. 33; Ф. С. Фрум, Л. П. Медведова, Уч. записки Горьков. гос. ун-та. Сер. хим., № 32, 139 (1958); H. Kleinmann, Biochem. Z., 99, 72 (1912); B. Ricca, G. D'Amore, Ann. Chimica 45, 69 (1955); [С. А., 49, 9436 (1955)].
5. А. К. Бабко, Т. Е. Гетьман, ЖНХ, 4, 585 (1959).