

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.719+547.632.6

ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
РЕНИЯ ФУКСИНОМ

В. М. ТАРАЯН и А. Г. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 19 VIII 1968

Разработан вариант экстракционно-фотометрического определения рения основным красителем—фуксином. Образующийся ионный ассоциат перренат-аниона с фуксином экстрагируется *n*-бутилацетатом при рН 2,5—5,0 и фотометрируется при 560 нм. Заметные количества молибдена не мешают определению рения.

Метод применен к рений- и молибден-содержащим концентратам.

Рис. 5, табл. 1, библи. ссылок 3.

Для экстракционно-фотометрического определения рения ранее был предложен краситель трифенилметанового ряда—фуксин основной [1]. Методика определения предусматривает предварительную отгонку рения в токе кислорода, затем последующее отделение рения от молибдена в виде перрената тетрафениларсония и удаление катиона тетрафениларсония пропусканием исследуемого раствора через катионит Дауэкс-50 в Н-форме. Оставшаяся часть молибдена маскируется добавлением фосфата. В качестве экстрагента использован *n*-амилацетат.

Предложенная методика определения рения довольно кропотлива. В этой связи представлялось интересным разработать более простой вариант экстракционно-фотометрического определения рения, детально исследовав оптимальные условия его определения фуксином и состав образующегося соединения с применением полученных данных к определению рения в природных объектах.

Экспериментальная часть

Использовали продажный импортный препарат фуксина основного. Применялся 1%-ный водный раствор фуксина. Растворы перрената готовили разбавлением запасного раствора перекристаллизованного перрената аммония или калия. Спектрофотометрические измерения проводили на спектрофотометре СФ-4А, рН водных фаз измеряли на рН метре „ЛПУ-01“.

По предварительным опытам из целого ряда органических растворителей наиболее пригодным оказался *n*-бутилацетат, который при двукратной экстракции обеспечивает полноту извлечения рения; простая соль красителя почти не экстрагируется (рис. 1). При переходе от амилацетата к изопропилацетату повышается оптическая плотность экстракта, однако, параллельно с этим повышается и окраска холостого. Изоамилацетат и амилацетат обеспечивают одинаковую оптическую плотность. Максимумы светопоглощения во всех случаях наблюдаются при 560 *н.м.*

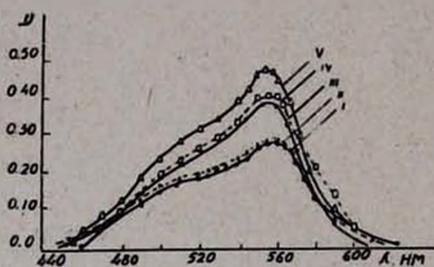


Рис. 1. Спектры абсорбции соединения ReO_4^- -иона с фуксином в различных растворителях: I—изоамилацетате; II—амилацетате; III—изобутилацетате; IV—*n*-бутилацетате; V—изопропилацетате (раствор сравнения—слепой опыт), $\text{pH}=3,50$, $[\text{Re}]$ и $[\text{краситель}]$ в водной фазе: $1,08 \cdot 10^{-5}$ и $1,56 \cdot 10^{-3}$ М, соответственно.

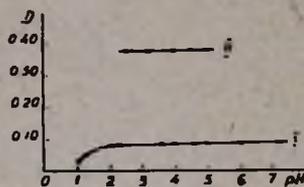


Рис. 2. Зависимость оптической плотности *n*-бутилацетатных экстрактов от pH: I—красителя (раствор сравнения—*n*-бутилацетат); II—соединения ReO_4^- -иона с красителем (раствор сравнения—слепой опыт).

Для выяснения оптимальных условий экстракции была изучена зависимость величины оптической плотности *n*-бутилацетатных экстрактов от pH водной фазы. Требуемое значение pH создавалось с помощью фосфатных буферных растворов или фосфорной кислоты и проверялось потенциметрически до и после экстракции. В делительную воронку помещали 1 мл раствора перрената, содержащего 10 мкг рения, 1 мл раствора реактива*, добавлением соответствующего буфера разбавляли водную фазу до 5 мл и 2 раза экстрагировали 5 мл *n*-бутилацетата. После 1–2 минутного встряхивания и разделения слоев, измеряли оптическую плотность экстрактов при 560 *н.м.* (раствор сравнения—*n*-бутилацетатный экстракт красителя).

Из полученных данных (рис. 2) следует, что определение осуществимо в области pH 2,5–5,0, где наблюдается максимальное и, вместе с тем, постоянное значение оптической плотности. Из фосфорнокислых сред краситель извлекается в незначительной мере, а ассоциат перрената практически полностью переходит двукратной экстракцией в присутствии 140-кратного избытка реагента в органиче-

* 0,25 мл 1%-ного раствора фуксина + 0,75 мл ацетона.

скую фазу. Экстракты сохраняют постоянной оптической плотностью в течение нескольких дней. Повышению устойчивости способствует добавление ацетона.

Состав ионного ассоциата перрената с фуксином определен методом изомолярных серий с применением экстракции. Результаты приведены на рисунке 3, из которого следует, что перренат-ион вступает в реакцию с катионом фуксина в молярном отношении 1:1.

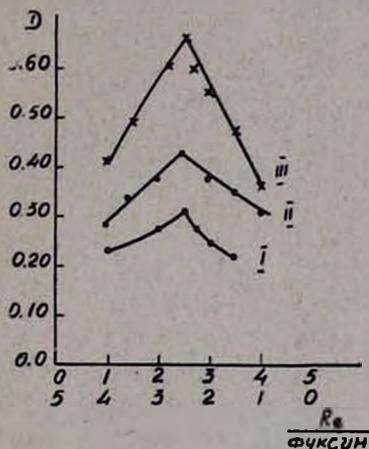


Рис. 3. Кривые состав — оптическая плотность *n*-бутилацетатного экстракта системы перренат—фуксин при общей молярной концентрации: I — $0,54 \cdot 10^{-4}$ М; II — $0,72 \cdot 10^{-4}$; III — $1,08 \cdot 10^{-4}$ М ($\lambda = 560$ н.м.).

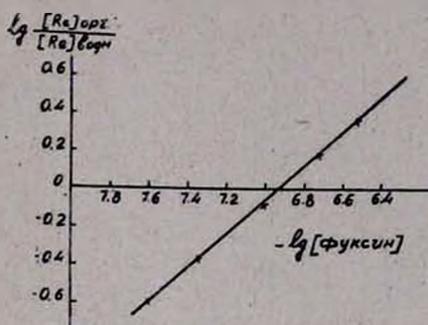


Рис. 4. Логарифмический график зависимости образования ассоциата перрената от концентрации фуксина. $[Re]_{орг}$ — концентрация соединения перрената с фуксином в органической фазе; $[Re]_{вод}$ — концентрация перрената в водной фазе; $[фуксин]$ — равновесная концентрация фуксина в водной фазе.

Для определения состава были использованы и результаты зависимости экстракции образующегося ассоциата от концентрации красителя, т. е. для вышеуказанной цели был применен метод, аналогичный методу сдвига равновесия [2]. В логарифмических координатах зависимость образования исследуемого соединения от концентрации красителя носит линейный характер и тангенс угла наклона близок к единице. Исходя из данных рисунка 4, мы попытались оценить формальную константу нестойкости ионного ассоциата. Приблизненные расчеты дают величину $K_{ср} \approx 0,95 \cdot 10^{-7}$. Для подтверждения полученных данных о составе соединения определено соотношение ReO_4^- -иона и красителя в органической фазе препаративным методом [3]. В этом случае соединение выделяли выпариванием *n*-бутилацетатного экстракта, сухой остаток растворяли в соответствующем буфере и по калибровочной кривой водного раствора красителя определяли концентрацию красителя.

Результаты, полученные тремя различными методами, однозначны и свидетельствуют о том, что перренат вступает в реакцию с фуксином в молярном отношении 1:1. Для окрашенных *n*-бутилацетатных экстрактов подчиняемость основному закону фотометрии соблюдается в интервале концентрации 0—20 *мкг*/10 *мл* *n*-бутилацетата. Кажущийся коэффициент молярного погашения, рассчитанный по данным калибровочного графика, равен 70.000. Исследовано влияние некоторых элементов, обычно сопутствующих рению. Определению 10 *мкг* рения не мешают 400 *мкг* молибдена, 30 *мкг* ванадия и 130 *мкг* вольфрама.

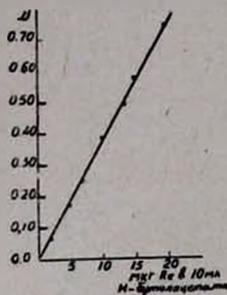


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентрации рения ($l=1$ см).

Выполнение определения. Навеску концентрата (0,1—1,0 г) смешивали в фарфоровом тигле с 0,2 г марганцевокислого калия и 3 г окиси кальция. Смесь покрывали 1 г окиси кальция и спекали в течение 2 часов при 650—700°.

Спек охлаждали, выщелачивали горячей водой, содержимое переносили в стакан, нагревали около 20 минут, отфильтровывали и промывали 5—6 раз маленькими порциями воды. Объем фильтрата доводили до 50 *мл*. К 1—2 *мл* фильтрата добавляли 1 *мл* реагента (0,25 *мл* 1%-ного фуксина + 0,75 *мл* ацетона), разбавляли соответствующим фосфатным буфером до 5 *мл* и экстрагировали 2 раза 5 *мл* *n*-бутилацетата. Полученные экстракты собирали и фотометрировали при длине волны $\lambda = 560$ *нм* (раствор сравнения *n*-бутилацетатный экстракт красителя).

Разработанная методика определения рения фуксином была проверена на некоторых образцах молибденового концентрата. Результаты приведены в таблице.

Таблица 1

Результаты определения рения в молибденовой руде и молибденовом концентрате

Наименование образца	Навеска, г	Найдено рения в навеске роданидным методом, <i>мкг</i>	Найдено рения в навеске фуксином, <i>мкг</i>	Расхождение, %
Молибденовый концентрат	1,0272	220	230	+4,35
Молибденовый концентрат	1,0086	210	208,5	-0,71
Молибденовый концентрат	1,2396	190	185	-2,63
Смесь молибденового концентрата с медномолибденовой рудой	0,6273 1,8583	140	140	$\pm 0,00$
Смесь молибденового концентрата с медномолибденовой рудой	1,0132 2,0171	230	220	-4,35

Таким образом, определение рения экстракционно-фотометрическим методом с использованием фуксина значительно усовершен-

ствовано, а именно, применен новый экстрагент — *n*-бутилацетат, имеющий следующие преимущества:

1) оптическая плотность *n*-бутилацетатного экстракта ассоциата перрената с фуксином заметно превышает оптическую плотность *n*-амилацетатного экстракта того же соединения.

2) *n*-бутилацетат как экстрагент более избирателен, т. к. значительные количества молибдена не мешают определению рения; *n*-бутилацетатные экстракты устойчивы во времени.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ ԷՔՍՏՐԱԿՑԻՈՆ-ՖԵՐՄԵՆՏՐԻԿ ՈՐՈՇՈՒՄ ՖՈՒՔՍԻՆՈՎ

Վ. Մ. ՔԱՌԱՅԱՆ Ե Ա. Գ. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Մշակված է ռենիումի ֆուքսինով էքստրակցիոն-ֆերոմետրիկ եղանակով որոշելու տարբերակ:

Լուսակլանման մաքսիմումը համապատասխանում է սպեկտրի 560 նմ-ին: Միջավայրի օպտիմալ pH=2,5—5,0: Պերոնատը կրկնակի էքստրակցիայով գործնականորեն ամբողջովին անցնում է օրգանական ֆազ: Բերի օրենքին ենթարկվելը դիտվում է 0—20 մկգ Re՝ 10 մլ 6-բուտիլացետատում: Լուսակլանման թվացող մոլային գործակցի արժեքը՝ λ 560=70000:

Պերոնատը ֆուքսինի հետ փոխազդում է 1:1 մոլային հարաբերությամբ: Ջրային ֆազի 5-միլիլիտրում մինչև 400 մկգ մոլիբդենի առկայությանը չի խանգարում ռենիումի որոշմանը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. K. Beyermann, Z. anal. chem., 183, 91 (1967).
2. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, АН УССР, Киев, 1955.
3. T. Culkln, J. P. Riley, Anal. chim. Acta, 24, 413 (1961).