

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-23-29>

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СМЕШАННЫХ СОЛЯНО-АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

© Сергей Борисович Ляпин, Виталий Павлович Гуро*,
Нусрат Агзамович Парпиев, Ситорабону Нормуродовна Расулова

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Узбекистан, 100170, г. Ташкент, ул. М. Улугбека, 77а; *e-mail: vpguro@gmail.com

*Статья поступила 24 июня 2019 г. Поступила после доработки 5 декабря 2019 г.
Принята к публикации 24 декабря 2019 г.*

В целях разработки чувствительной и селективной методики фотометрического определения рения в кислых нитратно-сульфатных растворах, образуемых при разложении молибденитовых концентратов азотной кислотой, и выявления закономерностей протекающих при этом реакций комплексообразования рения переменной валентности с сероорганическими лигандами спектрофотометрическим методом изучена система $\text{Re (VII)} - \text{HNO}_3 - \text{HCl}$ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) . Установлены оптимальные условия образования окрашенного комплексного соединения с меркаптоуксусной кислотой в смешанном соляно-азотнокислом растворе, определены состав и устойчивость образующегося комплекса. Предложен механизм окислительно-восстановительных реакций, протекающих в процессе комплексообразования. Разработана методика контроля содержания рения в продуктах гидрометаллургической переработки молибденитовых концентратов, позволяющая определять рений в присутствии сопутствующих элементов (Mo , Cu , Fe , Ni и др.) и окислителей ($> 120 \text{ г/л NO}_3^-$), включающая в себя предварительное отделение молибдена и других мешающих примесей путем селективной сорбции ионов ReO_4^- на сильноосновном анионите марки ЧФО с последующей десорбцией их 5 М HNO_3 и фотометрическое определение рения в элюате в виде окрашенного в оранжево-желтый цвет ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ нм}$) смешанно-лигандного комплекса Re (III) предполагаемого состава $[\text{Re}(\text{L})_3\text{NOCl}]^-$, где L — анион меркаптоуксусной кислоты. Разработанная методика определения рения применена к анализу сливов промывной серной кислоты сернокислотного цеха медеплавильного завода АО «Алматынский ГМК».

Ключевые слова: рений; молибден; меркаптоуксусная кислота; комплексообразование; фотоколориметрия; молибденитовый концентрат.

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM IN MIXED HYDROCHLORIC-NITRIC ACIDIC SOLUTIONS FORMED UPON PROCESSING OF MOLIBDENITE CONCENTRATE

© Sergey B. Lyapin, Vitaly P. Guro*, Nusrat A. Parpiev, Sitorabonu N. Rasulova

Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 77a, M. Ulugbek st., Tashkent, 100170, Uzbekistan; *e-mail: vpguro@gmail.com

Received June 24, 2019. Revised December 5, 2019. Accepted December 24, 2019.

The results of spectrophotometric study of the system $\text{Re (VII)} - \text{HNO}_3 - \text{HCl}$ – mercaptoacetic acid – Sn (II) are used to develop a sensitive and selective method of photocolorimetric determination of rhenium in acid nitrate-sulfate solutions formed upon decomposition of molybdenite concentrates with nitric acid and also to reveal trends in complexation of aliovalent rhenium with organic sulfur ligands. Ammonium perrhenate (AR-0) was purified on a Purolite C-100 cation exchanger. Solutions of mercaptoacetic (thioglycolic) acid were prepared from chemically pure Apolda chemical (Germany). Light absorption spectra were recorded on EPS-3T (Hitachi, Japan) and Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Germany) spectrophotometers; the optical density of the solutions was recorded on a KFK-2 (Russia) photocolorimeter. Optimal conditions for the formation of a colored complex compound with mercaptoacetic acid in a mixed hydrochloric-nitric acid solution were determined along with the composition and stability of the complex. The mechanism of redox reactions that occur during complexation is proposed. A technique for monitoring the rhenium content in the products of hydrometallurgical processing of molybdenite concentrates is developed. The procedure provides rhenium determination in the presence of accompanying elements (Mo , Cu , Fe , Ni , etc.) and oxidizing agents ($> 120 \text{ g/liter NO}_3^-$). The developed procedure includes prelimi-

nary separation of molybdenum and other interfering impurities by selective sorption of ReO_4^- ions on a strongly basic anionite (ChFO) followed by their desorption with a 5 M HNO_3 solution and subsequent photocolometric determination of rhenium in the eluate in the form of an orange-yellow ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$) mixed-ligand complex of Re (III) of assumed composition $[\text{Re}(\text{L})_3\text{NOCl}]^-$, where L — is mercaptoacetic acid anion. The developed method of rhenium determination was used in analysis of effluents of washing sulfuric acid taken from the sulfuric acid workshop of the copper smelting plant of Almalyk MMC JSC (Uzbekistan).

Keywords: rhenium; molybdenum; mercaptoacetic acid; complexation; photocolometry; molybdenite concentrate.

Введение

Спектрофотометрическое определение рения в присутствии молибдена требует их предварительного разделения, которое проводят после отделения окислителей, таких как нитрат-ионы. Однако сочетание Re (VII) – NO_3^- типично для высококонцентрированных по нитрат-ионам шламовых полей горно-металлургических предприятий [1]. Богатые Mo и Re шламы образовывались при переработке молибденитового концентрата по азотнокислой схеме, традиционно используемой в течение десятилетий [2] и позже замененной окислительным обжигом [3]. К азотнокислым ренийсодержащим растворам относят и элюаты, образуемые при десорбции рения с высокоосновных смол азотной кислотой [2].

Традиционное сырье промышленной добычи рения [4] с конечной стадией сорбции [5] включает сернокислотные растворы подземного выщелачивания урана [6] и технологические растворы переработки медно-молибденовых руд [7], а также пыли [8]. Сырье первого вида содержит рений на уровне мкг/л (ppb), что делает метод ИСП-МС практически незаменимым для его текущего анализа [9]. Для анализа сырья второго вида обычно используют фотометрические методы, требующие предварительного разделения Mo и Re.

В связи с тем, что почти все фотометрические методы определения рения основаны на цветных реакциях рения переменной валентности [10] в солянокислых, сернокислых, фосфорнокислых растворах, высокий нитратный фон мешает его определению. Однако по данным работы [11] эти затруднения можно обойти при использовании системы Re (VII) – HNO_3 – HCl – меркаптоуксусная кислота – Sn (II), где образуется окрашенное комплексное соединение с максимумом поглощения на длине волны $\lambda = 460 \text{ nm}$. Но для этой системы не изучены условия образования окрашенного комплекса, его состав и устойчивость, механизм реакций с участием рения в соляно-азотнокислых растворах, а также не установлена степень окисления рения в этих реакциях.

Исходя из этого, представлялось целесообразным изучить комплексобразование рения с меркаптоуксусной кислотой в смешанных растворах HCl и HNO_3 и механизм протекающих окисли-

тельно-восстановительных реакций, чтобы оптимизировать условия фотометрического определения рения.

Цель исследования — разработка селективного метода фотоколориметрического определения рения в кислых нитратно-солянокислых растворах ($> 120 \text{ г/л NO}_3^-$), образуемых при разложении молибденитового концентрата (МОК) азотной кислотой, в также установление механизма реакций комплексообразования восстановленного рения с меркаптоуксусной кислотой в этих условиях.

Экспериментальная часть

Использовали перренат аммония NH_4ReO_4 марки AP-0, очищенный ионообменным способом с помощью катионита Purolite C-100. Растворы меркаптоуксусной (тиогликолевой) кислоты готовили из 80 % (хч) препарата Apolda (Германия). Хлорид олова (II) применяли в виде 0,5 M раствора в 2 M HCl . Спектры поглощения регистрировали с использованием спектрофотометров моделей EPS-3T (Hitachi) и Specord M-40 (Carl Zeiss Jena). Оптическую плотность измеряли с помощью фотоколориметра КФК-2.

Обсуждение результатов

Взаимодействия ионов рения (VII) с меркаптоуксусной кислотой. Поскольку окрашенный комплекс рения с меркаптоуксусной кислотой образуется в присутствии SnCl_2 , представляло интерес спектрофотометрически исследовать условия его образования при переменном мольном соотношении Re (VII):Sn (II) и постоянных значениях остальных параметров. Для этого использовали серию растворов с постоянным содержанием рения ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л), меркаптоуксусной кислоты ($1,2 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и общей кислотностью раствора $C_{\text{H}^+} = 4$ моль/л, поддерживаемой с помощью 5 M H_2SO_4 . Постоянную концентрацию хлорид-ионов ($0,72$ моль/л) обеспечивали добавлением 3 M раствора NH_4Cl . Концентрацию Sn (II) варьировали в пределах $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,2 \cdot 10^{-1}$ моль/л. Наибольший выход окрашенного комплекса с $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ наблюдается в присутствии 250 – 500 экв. Sn (II). Дальнейшее уве-

личение содержания Sn (II) снижало оптическую плотность раствора (рис. 1, *a*). При молярном соотношении Re (VII):Sn (II) $\leq 1:250$ окраска растворов неустойчива.

Влияние концентрации нитрат-ионов на образование комплекса рения с меркаптоуксусной кислотой изучали для серии растворов, содержащих $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л рения, $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л SnCl_2 , а также $1,2 \cdot 10^{-2}$ М меркаптоуксусную и 0,3 М соляную кислоты. Кислотность среды ($C_{\text{H}^+} \approx 3,9$ моль/л) поддерживали с помощью 10 М H_2SO_4 . Источником нитрат-ионов служил 5 М раствор NaNO_3 , содержание его изменялось от 0,1 до 3,2 моль/л. Из рис. 1, *b* видно, что с увеличением концентрации ионов NO_3^- оптическая плотность возрастает, достигая максимального значения при $C(\text{NO}_3^-) = 2$ моль/л (50 000-кратный молярный избыток нитрат-ионов). При этом характер спектров поглощения не менялся.

Полученные результаты позволили предположить, что в указанных условиях в системе Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) образуется смешанный комплекс рения в степени окисления ниже семи, в состав которого входят анионы меркаптоуксусной кислоты, а также ионы NO_3^- или продукты восстановления N (V). Окислительно-восстановительные реакции в ней протекают с участием ионов водорода. В связи с этим изучили светопоглощение серии растворов с переменной кислотностью при постоянстве остальных параметров. В качестве источника ионов водорода использовали 10 М H_2SO_4 . Общая кислотность раствора изменялась в пределах от 0,72 до 4,32 моль/л. С увеличением концентрации ионов H^+ максимум в спектрах светопоглощения в системе Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) смещается в длинноволновую область от 410 до 460–470 нм с одновременным ростом интенсивности полос поглощения (рис. 2), что сопровождается переходом окраски в серии растворов от бледно-желтой к оранжевой. При более высокой концентрации ионов водорода окраска растворов становится неустойчивой в условиях повышенных температур ($>30^\circ\text{C}$). Показано, что определение рения целесообразно проводить при кислотности среды 2,6–2,7 моль/л, поскольку воспроизводимость результатов выше, несмотря на меньшую интенсивность полосы поглощения при 460 нм.

Зависимость комплексообразования рения с меркаптоуксусной кислотой от ее концентрации изучали по изменению светопоглощения серии растворов с постоянным содержанием перрената и нитрат-ионов ($4 \cdot 10^{-5}$ и 2 моль/л соответственно) при соотношении Re (VII):Sn (II) = 1:500. Установлено, что даже в присутствии оптимального избытка восстановителя в вышеуказанном

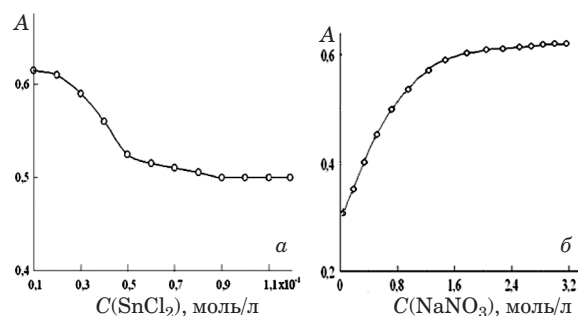


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплекса рения от концентраций SnCl_2 (*a*) и NaNO_3 (*b*) ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 460$ нм)

Fig. 1. Dependence of the absorbance of rhenium complex solutions on SnCl_2 (*a*) and NaNO_3 (*b*) concentrations ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M; $\lambda = 460$ nm)

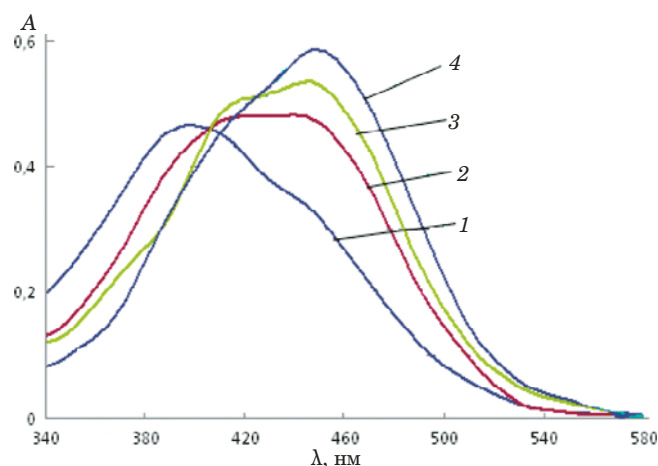


Рис. 2. Спектры светопоглощения растворов системы Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) различной кислотности (моль/л): 1 — 0,72; 2 — 1,92; 3 — 2,72; 4 — 4,32 ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 2. Absorbance spectra of Re (VII) – HCl – HNO_3 – mercaptoacetic acid – Sn (II) solutions of different acidity (M): 1 — 0.72; 2 — 1.92; 3 — 2.72; 4 — 4.32 ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M)

интервале кислотности раствора устойчивое окрашенное соединение с постоянным значением оптической плотности образуется только при концентрации меркаптоуксусной кислоты $\geq 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В связи с этим влияние концентрации реагента на комплексообразование изучали при более низкой кислотности раствора ($C_{\text{H}^+} = 2,6$ моль/л).

Увеличение концентрации меркаптоуксусной кислоты в растворах вызывает незначительное смещение максимума светопоглощения (5–10 нм) в коротковолновую область (рис. 3), что свидетельствует о ступенчатом характере взаимодействия восстановленного рения с меркаптоуксусной кислотой. Кривые на рис. 3 пересекаются в одной (изобестической) точке (510 нм). Опти-

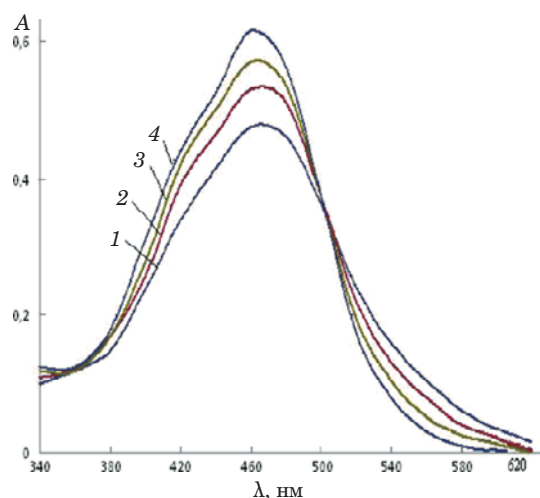


Рис. 3. Спектры светопоглощения растворов системы Re (VII) – HCl – HNO₃ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) при различных молярных соотношениях Re:меркаптоуксусная кислота ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 1 – 1:100; 2 – 1:125; 3 – 1:150; 4 – 1:200

Fig. 3. Absorbance spectra of Re (VII) – HCl – HNO₃ – mercaptoacetic acid – Sn (II) solutions at different molar ratio Re:mercaptoacetic acid ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M): 1 – 1:100; 2 – 1:125; 3 – 1:150; 4 – 1:200

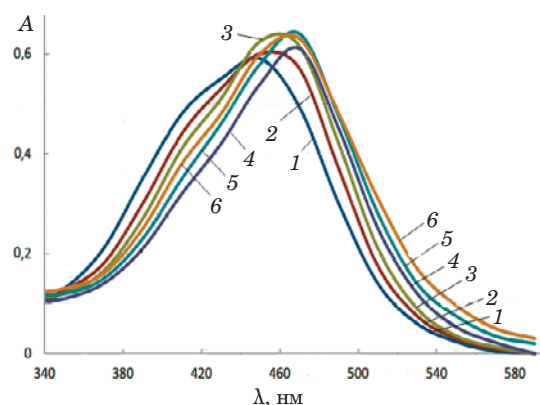


Рис. 4. Спектры светопоглощения в системе Re (VII) – HCl – HNO₃ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) при различных концентрациях ионов Cl⁻ (моль/л): 1 – 0,32; 2 – 0,52; 3 – 0,72; 4 – 0,92; 5 – 1,12; 6 – 1,32 ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 4. Absorbance spectra in the system Re (VII) – HCl – HNO₃ – mercaptoacetic acid – Sn (II) at different concentrations of Cl⁻ ions (M): 1 – 0.32; 2 – 0.52; 3 – 0.72; 4 – 0.92; 5 – 1.12; 6 – 1.32 ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M)

мальным условиям образования оранжево-желтого комплекса с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм отвечает 250–300-кратный молярный избыток меркаптоуксусной кислоты по отношению к рению.

Образование окрашенного соединения происходит только в присутствии хлорид-ионов, поэтому изучили их влияние на комплексообразование в системе Re (VII) – HNO₃ – HCl — меркаптоуксусная кислота – Sn (II) в серии раство-

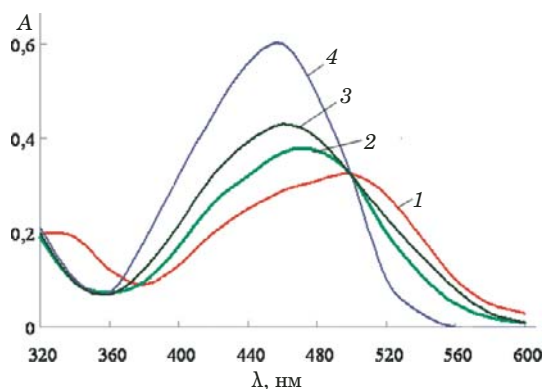


Рис. 5. Спектры светопоглощения раствора комплекса Re с меркаптоуксусной кислотой в смешанной соляно-азотнокислой среде, зарегистрированные в различные моменты времени после смешивания реагентов (мин): 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 120 ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 5. Absorbance spectra of Re complex with mercaptoacetic acid solution in a mixed hydrochloric-nitric acid medium recorded at different time after mixing the reagents (min): 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 120 ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M)

ров с постоянным содержанием перренат-ионов ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при 300-кратном молярном избытке меркаптоуксусной кислоты и 500-кратном избытке Sn (II). Концентрацию Cl⁻-ионов варьировали в пределах 0,3 – 1,3 моль/л добавлением соответствующих объемов 5 М водного раствора NH₄Cl.

При повышении содержания ионов Cl⁻ в электронных спектрах растворов отмечены изменения, противоположные тем, которые наблюдали в случае увеличения концентрации меркаптоуксусной кислоты: максимум светопоглощения смещался в длинноволновую область от 460 до 480 нм (рис. 4).

В спектре раствора с концентрацией хлорид-ионов 0,72 моль/л максимум поглощения наблюдается при 470 нм. Сдвиги максимумов в спектрах светопоглощения при изменении концентрации ионов Cl⁻ указывают на существование сложного равновесия в растворах, связанного, по-видимому, со смешанным комплексообразованием.

Характер зарегистрированных в разные моменты времени спектров светопоглощения соединения рения с меркаптоуксусной кислотой в смешанных соляно-азотнокислых растворах (рис. 5) указывает на то, что реакция комплексообразования в исследуемой системе протекает ступенчато, причем вначале образуется окрашенное соединение розового цвета, спектр поглощения которого характеризуется двумя полосами в области длин волн 320–330 нм и 530–540 нм (см. рис. 5, кривая 1): это соединение относится к комплексам рения с меркаптоуксусной кислотой предполагаемого состава $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})_2]^-$

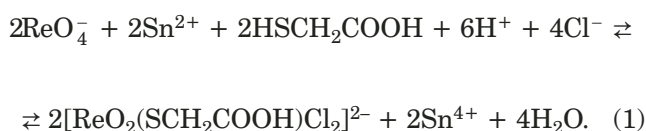
($\lambda_{\max} = 320$ нм) и $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2]^{2-}$ ($\lambda_{\max} = 540$ нм) [12].

Полное развитие окраски наблюдается через 1,5 ч после добавления реагентов. Окраска устойчива в течение нескольких часов. Значение молярного коэффициента светопоглощения ϵ_{460} в оптимальных условиях составляет примерно $1,6 \cdot 10^4$.

Определение состава и констант нестойкости комплексов рения. Получить кривую насыщения в оптимальных условиях ($C_{\text{H}^+} = 4,3$ моль/л) не удалось, поэтому молярное соотношение рения с меркаптоуксусной кислотой в комплексе определяли методом сдвига равновесия при более низкой кислотности раствора ($C_{\text{H}^+} = 2,6$ моль/л). Установлено, что молярное отношение Re:меркаптоуксусная кислота в комплексе равно 1:3. При дальнейшем снижении кислотности ($C_{\text{H}^+} = 0,7$ моль/л), ведущем к увеличению соотношения лигандов $[\text{Cl}^-]:[\text{HSCH}_2\text{COOH}]$, в системе $\text{Re (VII)} - \text{HCl} - \text{HNO}_3$ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) образуется комплекс с отношением Re:реагент = 1:2 и максимумом поглощения при 410 нм.

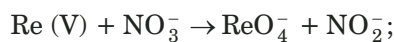
Методом сдвига равновесия также определяли стехиометрическое соотношение рения и NO_3^- -ионов, равное 1:1 (см. рис. 6, в), а затем рассчитали константы нестойкости комплексов рения с меркаптоуксусной кислотой состава 1:3 ($K_{\text{нест}} = 2,45 \cdot 10^{-8}$) и 1:2 ($K_{\text{нест}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$). Интенсивность поглощения на длине волны 460 нм пропорциональна концентрации рения в пределах 2 – 28 мкг/мл.

Ранее при изучении экстракции окрашенного соединения рения в присутствии органических катионов, образованных производными пиразолона, установлено, что изучаемый комплексный анион рения имеет заряд -1 [11]. С учетом всех факторов, влияющих на процесс комплексообразования рения с меркаптоуксусной кислотой в смешанной соляно-сернокислотной среде, предложен механизм реакций, протекающих в системе $\text{Re (VII)} - \text{HCl} - \text{HNO}_3$ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II). Согласно ему взаимодействие проходит в несколько стадий: сначала Re (VII) в среде HCl восстанавливается Sn (II) до Re (V) , реагирующего с меркаптоуксусной кислотой по реакции

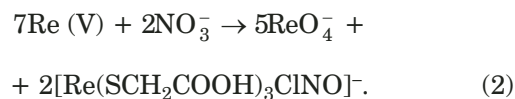


Дальнейшее взаимодействие комплексного аниона $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2]^{2-}$ с ионами NO_3^- с

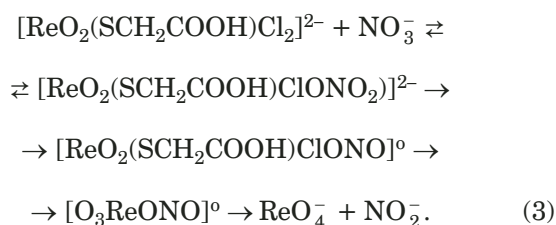
образованием окрашенного соединения с $\lambda_{\max} = 460$ нм протекает по схеме:



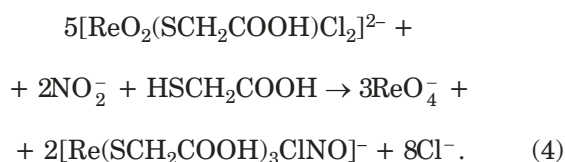
а полное уравнение реакции можно записать следующим образом:



Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих при взаимодействии аниона $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2]^{2-}$ с ионами NO_3^- , предложен механизм, аналогичный описанному авторами работы [13], изучавшими продукты окисления комплексного аниона $[\text{ReCl}_4\text{O}(\text{OH}_2)]^-$ нитрат-ионами в 10 М HCl :



Ион ReO_4^- вновь вступает в цикл, образуя комплекс $[\text{O}_3\text{Re-ONO}]$, а NO_2^- реагирует с Re(V) :



Указанное взаимодействие также проходит в несколько стадий [12]. Последняя ступень этого процесса, в которой вытесненная ионами кислорода из координационной сферы Re (VII) в ходе взаимодействия комплекса Re (V) с ионом NO_3^- молекула меркаптоуксусной кислоты поглощается образующимся соединением Re (III) , сформулирована гипотетически.

Разработка методики аналитического контроля рения. Изученная реакция комплексообразования Re (VII) с меркаптоуксусной кислотой в смешанном растворе HCl и HNO_3 использована для разработки методики аналитического контроля рения в ренийсодержащем сырье и промышленных продуктах, которая включает отделение рения от сопутствующих элементов (Mo, Cu, Fe, Ni и др.) методом ионного обмена с последующим фотометрическим определением рения в виде окрашенного в оранжево-желтый цвет

Результаты определения рения в промывной серной кислоте ($n = 3$; $P = 0,95$)

The results of rhenium determination in wash sulfuric acid ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер образца	A_{cp}	Найдено рения с меркаптоуксусной кислотой, мкг	S_{Cx}	δ , %	Найдено рения с роданидом, мкг
1	0,085	5,53	0,04	1,19	5,60
2	0,088	5,72	0,06	1,92	5,70
3	0,102	6,63	0,07	1,75	6,70

смешанно-лигандного комплекса с $\lambda_{max} = 460$ нм. Процесс отделения осуществляли путем пропускания исследуемого раствора через колонку с сильноосновным анионитом марки ЧФО, селективно сорбирующим рений, который затем десорбировали 5 М HNO_3 . Рений в фильтрате определяли следующим образом: к аликвотной части раствора, содержащей 25 – 200 (5 – 40)¹ мкг Re, прибавляют 3 мл 0,1 М раствора меркаптоуксусной кислоты, 5 мл 10 М HNO_3 и 2 мл 10 %-ного раствора $SnCl_2$ в 8 М HCl^2 , разбавляют до 25 мл деионизированной водой и через 1,5 ч измеряют оптическую плотность раствора при 460 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 (50)¹ мм относительно раствора контрольного опыта. Содержание рения находили по градуировочному графику, построенному в диапазоне концентраций 1 – 8 (0,2 – 1,6)¹ мкг/мл Re.

Разработанную методику использовали для определения рения в промывной серной кислоте газоочистки медного производства АО «Алмалыкский ГМК», содержащей 300 г/л H_2SO_4 , значительные количества Mo, Cu, Fe, Ni и другие примеси (таблица).

Предлагаемый метод по своей чувствительности приближается к стандартному фотокolorиметрическому методу определения рения с роданидом (ГОСТ 2082.16–81. Концентраты молибденовые. Метод определения рения), однако в отличие от него позволяет определять рений непосредственно в среде азотной кислоты. На одно определение рения по предлагаемой методике затрачивается около 3 ч (с учетом 1,5 ч, необходимых для полного развития окраски), в то время как продолжительность одного определения стандартным роданидным методом — не менее 7 – 8 ч.

Заключение

Таким образом, проведенное спектрофотометрическое изучение комплексообразования в системе Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксус-

ная кислота – Sn (II) в зависимости от концентрационных условий и времени позволило расширить сведения о состоянии соединений восстановленного рения в минеральных кислотах и их смесях, механизме протекающих окислительно-восстановительных реакций и тем самым создать предпосылки для их оптимального использования в аналитической практике. Установлено, что процесс комплексообразования протекает ступенчато, о чем свидетельствуют сдвиги полос в спектрах светопоглощения с изменением концентраций ионов водорода, хлора и меркаптоуксусной кислоты. На основе изучения стехиометрии реакции комплексообразования Re (VII) с меркаптоуксусной кислотой в смешанном (HCl , HNO_3) растворе предложен механизм реакций, протекающих в вышеуказанной системе, ведущих к образованию комплексного аниона $[Re(SCH_2COOH)_3ClNO]^-$. Впервые разработан спектрофотометрический метод определения рения в технологических растворах переработки молибденитового концентрата с высоким содержанием азотной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аллабергенов Р. Д., Расулова С. Н., Гуро В. П. Извлечение из растворов шламовых полей и переработка сульфидного рениевого концентрата / Сб. материалов Международной науч.-практ. конф. «Современные проблемы и инновационные технологии решения вопросов переработки техногенных месторождений Алмалыкского ГМК», г. Алмалык, 18 – 19 апреля 2019 г. С. 132 – 133.
2. Блохин А. А., Копырин А. А. Химия и технология молибдена, вольфрама и рения. — СПб: СПбГИИ (ТУ), 1999. — 91 с.
3. Гуро В. П., Юсупов Ф. М., Сафаров Е. Т., Рахматкариева Ф. Г. Выбор оптимального связующего для гранулирования молибденового концентрата / Цветные металлы. 2016. № 2. С. 68 – 73. DOI: 10.17580/tsm.2016.02.11.
4. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М., Костылев А. И. Технология рения. — М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. — 329 с.
5. Nebeker N., Hiskey J. B. Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange / Hydrometallurgy. 2012. Vol. 125 – 126. P. 64 – 68. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.05/008.
6. Troshkina I. D., Aung W. M., Marchenko M. V., et al. Rhenium adsorption from sulfuric acid solutions by active coals / Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization. — Moscow: Publish House Granica, 2018. P. 381.
7. Загородняя А. Н., Абишева З. С., Шарипова А. С. и др. Полупромышленные испытания сорбционной технологии извлечения рения из сточных вод от промывки металлургических газов Балхашского медного завода / Цветные металлы 2016. № 1. С. 49 – 54. DOI: 10.17580/tsm.2016.01.08.

¹ Для определения микроколичеств Re.

² Введение указанного количества восстановителя позволяет создать в растворе оптимальные концентрации Sn (II), ионов хлора и водорода с учетом концентрации Cl^- -ионов, входящих в состав $SnCl_2$.

8. **Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang, et al.** Recovery of Rhenium and Molybdenum from Molybdenite Roasting Dust Leaching Solution by Ion Exchange Resins / *Mater. Trans.* 2012. Vol. 53. N 11. P. 2034 – 2037. DOI: 10.2320/matertrans.M2012208.
9. **Ostapenko D. S., Zarubuna N. V., Ivanov V. V.** Determination of rhenium in carbon-terigenous, organo-mineral and organogenic geological samples by ICP-MS method / *Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization.* — Moscow: Publishing House Granica, 2018. P. 111 – 112.
10. **Борисова Л. В., Ермаков А. Н.** Аналитическая химия рения. — М.: Наука, 1974. С. 87 – 121.
11. **Талипова Л. Л., Абрамова Э. Л., Парпиев Н. А., Ляпин С. Б.** Взаимодействие рения с тиогликолевой кислотой в азотнокислой среде / *Журн. аналит. химии.* 1972. Т. 27. № 4. С. 1305 – 1311.
12. **Ляпин С. Б., Рахматкариев Г. У., Гуро В. П.** К вопросу о механизме комплексообразования рения с меркаптокислотами в смешанных соляно-сернокислых и соляно-азотнокислых растворах / *Узб. хим. журн.* 2017. № 5. С. 8 – 14.
13. **Casey J. A., Murmann R. K.** Studies on the rhenium(V)-nitrate ion reaction / *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 1. P. 78 – 84. DOI: 10.1021/ja00707a013.
4. **Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M., Kostylev A. I.** Technology of rhenium. — Moscow: LLC “Galleya-Print”, 2015. — 329 p. [in Russian].
5. **Nebeker N., Hiskey J. B.** Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange / *Hydrometallurgy.* 2012. Vol. 125 – 126. P. 64 – 68. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.05/008.
6. **Troshkina I. D., Aung W. M., Marchenko M. V., et al.** Rhenium adsorption from sulfuric acid solutions by active coals / *Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization.* — Moscow: Publish House Granica, 2018. P. 381.
7. **Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Sharipova A. S., et al.** Half-industrial tests of sorption technology for extracting rhenium from wastewater from flushing of metallurgical gases of the Balkhash Copper Plant / *Tsvet. Met.* 2016. N 1. P. 49 – 54. DOI: 10.17580/tsm.2016.01.08 [in Russian].
8. **Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang, et al.** Recovery of Rhenium and Molybdenum from Molybdenite Roasting Dust Leaching Solution by Ion Exchange Resins / *Mater. Trans.* 2012. Vol. 53. N 11. P. 2034 – 2037. DOI: 10.2320/matertrans.M2012208.
9. **Ostapenko D. S., Zarubuna N. V., Ivanov V. V.** Determination of rhenium in carbon-terigenous, organo-mineral and organogenic geological samples by ICP-MS method / *Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization.* — Moscow: Publishing House Granica, 2018. P. 111 – 112.
10. **Borisova L. V., Ermakov A. N.** Analytical chemistry of rhenium. — Moscow: Nauka, 1974. P. 87 – 121 [in Russian].
11. **Talipova L. L., Abramova E. L., Parpiev N. A., Lyapun S. B.** The interaction of rhenium with thioglycolic acid in a nitric acid medium / *Zh. Analyt. khim.* 1972. Vol. 27. N 4. P. 1305 – 1311 [in Russian].
12. **Lyapun S. B., Rakhmatkariev G. U., Guro V. P.** On the mechanism of complexation of rhenium with mercaptoacids in the mixed hydrochloric-sulfuric and hydrochloric-nitric acid solution / *Uzb. Khim. Zh.* 2017. N 5. P. 8 – 14 [in Russian].
13. **Casey J. A., Murmann R. K.** Studies on the rhenium(V)-nitrate ion reaction / *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 1. P. 78 – 84. DOI: 10.1021/ja00707a013.

REFERENCES