

УДК 542.61

Р. Г. ГРУЧЕНКОВ, О. Р. СКОРОХОД, Н. И. БОНДАРЬ

ЭКСТРАКЦИЯ Мо (VI) С ПОМОЩЬЮ 2-(α -N-ПИПЕРИДИНО)-ИЗОПРОПИЛ-4- -ОКСИТЕТРАГИДРОФУРАНОНА-3

В разработанном ранее [1] экстракционно-фотометрическом методе определения молибдена указывалось, что Мо (VI) экстрагируется раствором 2-(α -N-пиперидино)-изопропил-4-окситетрагидрофуранона-3 в хлороформе в кислой среде, оптимальная концентрация кислоты 2—2,5 н. Поскольку экстракция молибдена может представлять самостоятельный интерес (например, для выделения молибдена из смеси или его концентрирования) нам представлялось интересным более подробно изучить этот процесс в зависимости от различных факторов: концентрации ионов H^+ , природы кислоты, влияния посторонних элементов.

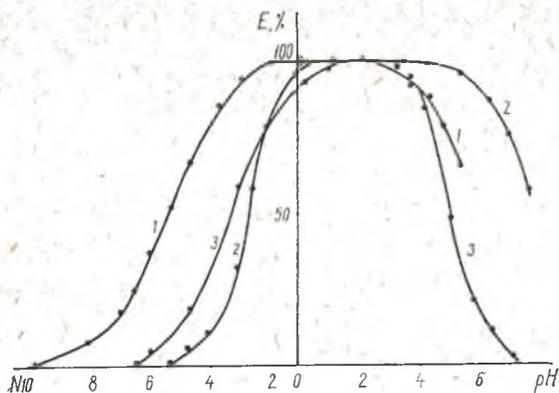
Реактивы и методика эксперимента. Растворы Мо (VI) готовились из перекристаллизованного молибдата аммония квалификации «чда», серная, соляная и хлорная кислоты были квалификации «хч» или «чда». Для приготовления растворов аминоксифуранона использовался хлороформ, очищенный путем промывания серной кислотой, затем водой до нейтральной реакции и последующей перегонкой. Концентрация аминоксифуранона в хлороформе в пять раз превышала концентрацию Мо (VI) в водной фазе. Время установления экстракционного равновесия 3 мин. Концентрация Мо (VI) в водном растворе после экстракции определялась фотометрически с помощью пирокатехина [2]. Концентрация Мо (VI) в органической фазе определялась по разности.

Показано, что экстракция молибдена возможна из растворов H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$. Интервал концентраций ионов H^+ , в котором достигалось максимальное извлечение Мо (VI), неодинаков для различных кислот.

Как видно из рисунка, для всех изученных кислот достигается полное извлечение Мо (VI) из водного раствора даже путем однократной экстракции равным объемом реагента в хлороформе. При этом экстракция молибдена в HCl наблюдается в менее кислой среде (полное извлечение при $pH=1-4$), а для H_2SO_4 — в более кислой (полное извлечение при $pH=3-2$ н H_2SO_4). Хлорная кислота занимает промежуточное по-

Концентрирование Мо (VI) раствором аминоксифуранона в хлороформе

Объем органической фазы, мл	Объем водной фазы, мл	Концентрация Мо в водной фазе, моль/л	1-кратная экстракция		5-кратная экстракция	
			концентрация Мо в органической фазе, моль/л	процент извлечения E	концентрация Мо в органической фазе, моль/л	процент извлечения E
10	10	$0,95 \cdot 10^{-4}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	25	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	50	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	100	$0,95 \cdot 10^{-5}$	$0,76 \cdot 10^{-4}$	80,0	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	200	$0,47 \cdot 10^{-5}$	$0,50 \cdot 10^{-4}$	52,6	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	250	$3,80 \cdot 10^{-6}$	$0,32 \cdot 10^{-4}$	34,2	$0,95 \cdot 10^{-4}$	100
10	500	$1,90 \cdot 10^{-6}$	$0,05 \cdot 10^{-4}$	5,2	$0,83 \cdot 10^{-4}$	87,3



Зависимость экстракции молибдена от концентрации кислоты:

1 — H_2SO_4 ; 2 — HCl ; 3 — HClO_4 .

[3] и образование экстрагируемого комплекса. При увеличении концентрации HCl ($>2,5$ н) и HClO_4 (>1 н) наблюдается появление неустойчивой сине-фиолетовой окраски раствора, связанной, вероятно, с окислительно-восстановительными реакциями в системе Mo — органический реагент — кислота [4].

Экстракции молибдена из сернокислых растворов (концентрация H_2SO_4 1 н) не мешает 1000-кратный избыток ионов Fe^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Cr^{+3} , Cd^{+2} , Cu^{+2} и 500-кратный избыток ионов Al^{+3} , Zn^{+2} , Mg^{+2} . Ионы Fe^{+3} также не мешают извлечению молибдена, однако, вследствие окисления реагента ионами Fe^{+3} необходимо брать очень большой избыток реагента, достаточный для полного восстановления Fe^{+3} до Fe^{+2} и связывания Mo (VI) в комплекс. Поэтому лучше ионы Fe^{+3} предварительно восстановить до Fe^{+2} .

При концентрировании Mo (VI) сернокислые растворы его с определенным содержанием молибдена по мере разбавления экстрагировались раствором реагента в хлороформе в условиях максимального извлечения молибдена. Процент извлечения Mo (VI) рассчитывался, исходя из величин оптической плотности экстрактов исходного и разбавленного растворов. Полное извлечение молибдена однократной экстракцией достигается при разбавлении 1 : 500000 ($C_{\text{Mo}} = 1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л) и соотношении объемов органической и водной фаз 1 : 5 (см. таблицу). При большем разбавлении полное извлечение молибдена может быть достигнуто многократной экстракцией (например, при разбавлении 1 : 2500000 и $C_{\text{Mo}} = 3,8 \cdot 10^{-6}$ моль/л) требуется 5-кратная экстракция при том же конечном соотношении объемов фаз).

ЛИТЕРАТУРА

1. Скороход О. Р., Тищенко И. Г., Шедов Н. В. — Труды комиссии по аналитической химии, 1963, т. 14, с. 292.
2. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. — М., 1962, с. 121.
3. Грученков Р. Г., Скороход О. Р., Тищенко И. Г. — ЖОХ, 1970, т. 40, вып. 1, с. 171.
4. Грученков Р. Г., Скороход О. Р. — Тез. докл. 3-й Всесоюз. конф. по применению орган. реагентов в аналитической химии. — М., 1971, с. 77.

Поступила в редакцию
15.05.80.

Кафедра аналитической химии

ложение (полное извлечение при $\text{pH} = 1-3$). Уменьшение степени извлечения молибдена при уменьшении кислотности может быть связано с изменением формы существования Mo (VI) в растворе в различной области концентраций H^+ , т. е. переход катионной формы (ион MoO_2^{+2}) в анионную (молибдат-ион MoO_4^{-2}). Последняя, видимо, не взаимодействует с реагентом с образованием окрашенного соединения. С увеличением кислотности затрудняется также ионизация реагента