

Д. С. Гайбалян и М. В. Дарбинян

## Ионообменный метод отделения рения от молибдена

Сообщение II. Отделение рения от молибдена на катионите КУ-2  
в присутствии тиомочевины

В последнее время тиомочевина нашла широкое применение в аналитической практике, поскольку является хорошим комплексообразователем, а иногда и удобным восстановителем; в качестве таковой она нашла применение также в области ионообменной хроматографии [1].

При изыскании новых вариантов хроматографического отделения рения от молибдена на катионитах мы основывались на различии свойств тиомочевины по отношению к рению и молибдену в различных средах с целью использования ее в качестве среды.

Для этого вначале изучалась сорбция молибдат- и перренатионов на отечественном катионите КУ-2 в водном растворе в присутствии тиомочевины в зависимости от ее концентрации в статических условиях (рис. 1).

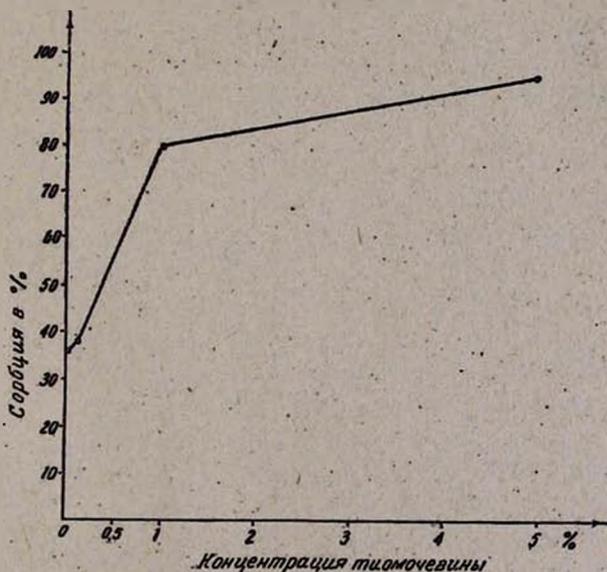


Рис. 1.

Брали 1 г воздушно-сухого катионита КУ-2 с размерами частиц 0,5—1,0 мм в 25 мл воды в присутствии разных концентраций тиомочевины, содержащей 1000 мкг молибдена или рения. Раствор с

ионтом взбалтывали в течение 1 часа (до наступления статического равновесного состояния) и в аликвотной части раствора определяли молибден или рений тиомочевинным методом [2].

Из рисунка 1 видно, что величина сорбции молибдена на катионите КУ-2 (Н-форма) сильно зависит от концентрации тиомочевины: с повышением концентрации от 0,1 до 5% сорбция молибдена увеличивается от 38 до 95%; сорбция же рения в этих же условиях низкая, не выше 6—7%.

Увеличение сорбции молибдена с повышением концентрации тиомочевины, по-видимому, объясняется образованием молибден-тиомочевинного комплексного соединения, которое, вероятно, можно представить в виде  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$ , где  $n=3$  или 4. Не исключена также восстановительная роль тиомочевины. При этом также может образоваться комплекс, в катионную часть которого входит  $\text{Mo(V)}$ ,  $-\text{[MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^+$ .

Была изучена также величина сорбции молибдена и рения на КУ-2 в присутствии тиомочевины в среде различных концентраций минеральных кислот. Для сравнения приведены данные сорбции рения и молибдена в среде соляной кислоты тех же концентраций в отсутствии тиомочевины (табл. 1).

Таблица 1

Сорбция Re и Mo (взято по 1000 мкг) на катионите КУ-2 в среде разных минеральных кислот как в отсутствии, так и в присутствии тиомочевины в статических условиях

№№ пп	Концентрация кислоты $\frac{\text{г-экв}}{\text{л}}$	С о р б ц и я в %							
		в отсутствии тиомочевины		в присутствии 1 %-ной тиомочевины					
		HCl		HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>	
		Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re
1	дисстил. вода	36,0	7,2	80,2	6,5	—	—	—	—
2	0,00001	38,7	7,6	89,5	6,2	87,0	6,0	89,6	5,6
3	0,0001	41,2	7,5	90,2	4,5	91,7	5,9	90,0	5,8
4	0,001	55,2	8,0	90,0	4,7	93,5	6,2	90,2	5,7
5	0,005	59,0	7,2	93,0	4,7	93,6	5,9	90,4	5,2
6	0,01	57,7	7,4	93,0	6,5	91,5	6,5	90,7	5,5
7	0,05	50,5	7,2	93,5	7,0	91,2	6,3	92,2	5,7
8	0,10	40,0	7,6	84,0	7,7	86,0	6,2	89,7	5,5
9	0,20	32,2	7,0	76,0	8,0	75,6	6,0	73,0	6,4
10	0,50	23,2	7,5	57,0	9,0	60,0	6,6	56,8	6,8
11	1,00	16,5	7,0	28,0	13,5	37,5	6,5	28,5	8,5
12	2,00	10,0	9,4	18,0	15,2	—	—	—	—
13	3,00	10,7	12,0	15,0	15,9	—	—	—	—
14	4,00	12,7	13,4	13,2	15,7	13,0	12,7	—	—
15	6,00	11,7	14,2	13,8	15,2	14,2	15,4	—	—

Данные таблицы 1 показывают, что в отсутствии тиомочевины с повышением концентрации водородных ионов (в определенных пределах) повышается сорбция молибдена: максимальное значение ее достигается в интервале 0,001—0,005 н. соляной кислоты. При

этом сорбируется  $\approx 60\%$  молибдена. При дальнейшем повышении концентрации водородных ионов сорбция молибдена падает.

В среде 1%-ного раствора тиомочевины с повышением концентрации водородных ионов также повышается сорбция молибдена: в водной среде сорбция равняется 80,2%, а в среде тиомочевины в интервале 0,00001—0,01 н. HCl достигает 93,5%. Такое увеличение сорбции молибдена является следствием сдвига равновесия  $\text{MoO}_4^{-2} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MoO}_2^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$  в сторону образования молибденил-катионов ( $\text{MoO}_2^{2+}$ ), что, по-видимому, способствует процессу комплексобразования. Дальнейшее же повышение концентрации кислоты уменьшает сорбцию молибдена вследствие конкурирующего действия водородных ионов. При 0,2 н. концентрации кислоты в отсутствие тиомочевины сорбируется только 32% молибдена, в то время как в присутствии тиомочевины при той же концентрации кислоты величина сорбции  $\approx 76\%$ , что объясняется сравнительно слабым конкурирующим действием водородных ионов по отношению к тиомочевинному комплексу.

Высокая величина сорбции молибдена на катионите КУ-2 наблюдается также в среде серной и азотной кислот в присутствии тиомочевины.

Что касается рения, то в пределах 2 н. HCl величина его сорбции не превышает 6—7%, выше этой концентрации наблюдается некоторое повышение сорбции ( $\approx 13$ —15%) вследствие сдвига равновесия  $\text{ReO}_4^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{ReO}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$  в сторону образования катиона  $\text{ReO}_3^+$ . Таким образом, такая большая разность в величине сорбции молибдена и рения в среде слабых концентраций сильных кислот на катионите КУ-2 (Н-форма) обещает возможность количественного отделения рения от молибдена.

С целью исследования оптимальных условий разделения этих элементов нами изучалась сорбция молибдена и рения на этом же катионите в динамических условиях в зависимости от концентрации тиомочевины, кислотности среды, длины колонки и скорости вытекания раствора. Полученные данные приведены в таблицах 2 и 3.

Как видно из таблицы 2, с увеличением концентрации тиомочевины в водной среде сорбция молибдена на катионите КУ-2 увеличивается; при 5%-ном растворе тиомочевины она достигает 98,8%, но все же часть молибдена (1—2%) остается непоглощенной. Можно сказать, что при применении до 3%-ной концентрации раствора тиомочевины небольшая часть рения (0,1—0,4) все же остается на смоле, а при 4%-ной концентрации тиомочевины и выше рений на смоле практически отсутствует. В интервале низких концентраций кислоты (до 0,05 н) в присутствии 1%-ного раствора тиомочевины поглощается до 98,7% молибдена. С увеличением концентрации кислоты сорбция молибдена систематически уменьшается (до 50%), сорбция же рения при этом, наоборот, немного увеличивается (до 2,3%). Это

Таблица 2

Влияние концентрации тиомочевины и кислотности среды на величину сорбции молибдена и рения на КУ-2 (Н-форма) в динамических условиях (колонка  $l=10$  см.  $d=10$  см, скорость вытекания раствора 2—3 мл/мин)

№ пп	Концентрация раствора тиомочевины в %	Кислотность среды в экв л	Взято в мкг		Поглощено в %	
			Mo	Re	Mo	Re
1	1	водн. среда	1000	1000	89,1	0,4
2	2	"	1000	1000	94,1	0,2
3	3	"	1000	1000	96,7	0,1
4	4	"	1000	1000	97,6	0,0
5	5	"	1000	1000	98,0	0,0
6	1	водн. среда	1000	1000	89,1	0,40
7	1	$1 \cdot 10^{-5}$	1000	1000	96,4	0,30
8	1	$1 \cdot 10^{-3}$	1000	1000	98,7	0,33
9	1	$5 \cdot 10^{-2}$	1000	1000	93,3	0,31
10	1	0,1	1000	1000	96,4	1,10
11	1	1,0	1000	1000	50,0	2,30
12	5	водн. среда	1000	1000	97,0	0,0
13	5	$1 \cdot 10^{-5}$	1000	1000	99,0	0,0
14	5	$1 \cdot 10^{-3}$	1000	1000	99,2	0,0
15	5	$5 \cdot 10^{-2}$	1000	1000	99,2	0,0
16	5	0,1	1000	1000	99,0	0,0
17	5	1,0	1000	1000	98,1	0,0

Таблица 3

Влияние длины колонки на величину сорбции молибдена и рения на КУ-2 (Н-форма) в динамических условиях (скорость вытекания раствора 2—3 мл/мин)

Концентрация раствора тиомочевины в %	Длина колонки в см	Взято в мкг		Поглощено в %	
		Mo	Re	Mo	Re
5	10	1000	1000	98,0	0,0
5	20	1000	1000	99,0	0,0
5	30	1000	1000	99,5	0,1
5	40	1000	1000	99,9	3,0

говорит о том, что независимо от кислотности среды присутствие недостаточного количества тиомочевины в растворе не обеспечивает возможности количественного протекания реакции комплексообразования и следовательно полного отделения рения от молибдена в динамических условиях. При 5%-ном растворе тиомочевины в водной среде и при кислотности раствора до 0,1 н. величина сорбции молибдена выше 98%, а рений практически количественно переходит в фильтрат.

Несмотря на то, что в слабо-кислотной среде поглощение молибдена выше (99,2%), чем в водной среде (98%), мы все же рекомендуем разделение проводить в водной среде, избегая осложнения про-

цесса в связи с необходимостью регулирования рН среды для достижения количественного поглощения. Для обеспечения полноты сорбции мы увеличивали длину колонки (см. таблицу 3).

Данные таблицы 3 показывают, что с увеличением длины колонки повышается сорбция молибдена; при длине 30 см она достигает 99,5%. Дальнейшее увеличение длины колонки мало выгодно, так как при этом часть рения не вымывается и остается на смоле.

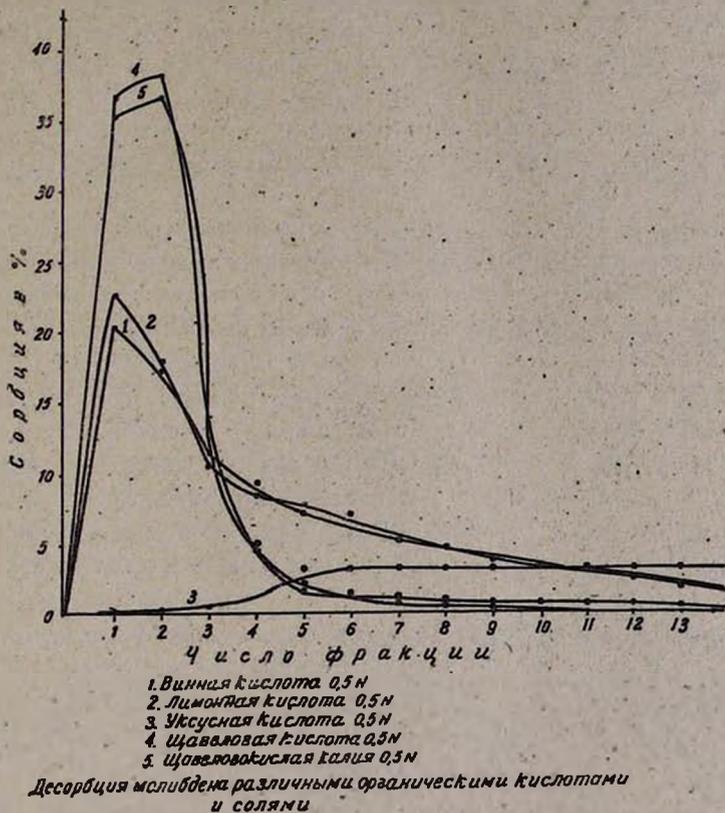


Рис. 2.

Ранее нами [3] были изучены некоторые минеральные кислоты, щелочи и соли в качестве десорбентов для молибдена с катионита КУ-2. С целью изыскания новых десорбентов мы исследовали некоторые органические кислоты и их соли. Десорбент пропускали через катионит с определенной скоростью и в каждых 5 мл фильтрата определяли молибден. Полученные данные выражены графически на рисунке 2.

Оказалось, что наилучшими десорбентами являются щавелевая кислота и ее калиевая соль. Для полной десорбции 1000 мкг молибдена требуется  $\approx 80$ -85 мл их растворов. Такая хорошая десорбция является следствием взаимодействия молибдена с десорбентом с образованием известного [4] комплексного иона с отрицательным

зарядом  $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ . Плохим десорбентом оказалась уксусная кислота.

Для определения рения в молибденитах в литературе известны методы кислотной и щелочной обработки руд. В последнее время широко применяется и метод спекания с окисью кальция, при этом молибден образует труднорастворимый молибдат кальция, а Re (VII) переходит в фильтрат в виде растворимого перрената кальция. В фильтрат переходит также от 400—1000 мкг молибдена (растворимость  $\text{CaMoO}_4$  в воде при этих условиях), который мешает колориметрическому определению рения. Для отделения таких количеств молибдена от рения на основании вышеприведенных исследований мы предлагаем хроматографический метод разделения в присутствии тиомочевины.

1 г сульфидного молибденового концентрата спекали с 3 г окиси кальция в присутствии 0,1—0,2 г перманганата калия при 650—700° ≈ 2 часа. Спек выщелачивали водой, фильтровали и объем доводили до 100 мл. К 10 мл фильтрата, содержащего не больше 50 мкг рения и ≈ 100 мкг молибдена, добавляли 12,5 мл 10%-ного раствора тиомочевины и объем раствора доводили до 25 мл. Этот раствор пропускали через колонку с катионитом КУ-2 со скоростью 2—3 мл/мин. Смолу промывали 2 раза по 10 мл дистиллированной воды и в фильтрате определяли рений тиомочевинным методом. В фильтрате молибден практически не был обнаружен. Методом добавок была подтверждена достоверность результатов опытов (таблица 4).

Таблица 4

Результаты определения рения в сульфидно-молибденовом концентрате после отделения молибдена хроматографическим методом

Взято сульфидно-молибденового концентрата № 1 в г	Добавлено Re в мкг	Обнаружено Re роданидным методом в мкг	Обнаружено Re после хроматограф. отделения Mo в мкг	Относительная ошибка в %
1	—	20,4	20,7	+1,5
1	—	20,0	20,4	-2,0
1	—	20,0	20,1	+0,5
1	10	30,3	30,2	-0,3

### В ы в о д ы

1. Изучена сорбция молибдена и рения на отечественном катионите КУ-2 (Н-форма) в среде тиомочевины в статических условиях. Показано, что присутствие тиомочевины увеличивает сорбцию молибдена: при 5%-ном растворе сорбируется ≈ 95% молибдена. Рений в тиомочевинном растворе имеет ≈ 6—7%-ную сорбцию.

2. Высокая сорбция молибдена, по-видимому, объясняется образованием молибден-тиомочевинного комплексного иона с положительным зарядом  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$ , а также  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^+$  вследствие некоторого восстановительного действия тиомочевины.

3. Установлены оптимальные условия количественного отделения рения от молибдена в динамических условиях: длина колонки 20 см, скорость вытекания раствора 2—3 мл/мин.

4. Изучена возможность применения некоторых органических кислот (щавелевой, уксусной, винной и лимонной) в качестве десорбентов. Найдено, что из апробированных нами органических кислот наилучшими являются щавелевая кислота и ее калиевая соль. Плохим десорбентом является уксусная кислота.

5. Разработанный метод успешно применен при анализе образца сульфидного молибденового концентрата.

Ереванский государственный университет  
Кафедра аналитической химии

Поступило 8 VI 1962

Դ. Ս. Գալթաթյան և Մ. Վ. Դաբրիճյան

## ՌԵՆԻՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ ԲԱԺԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵԹՈՒ

Հաղորդում II: Ռենիումի բաժանումը մոլիբդենից: КУ-2 կատիոնիտով բիոմիդանյութի ներկայությամբ

Ա մ փ ո փ ու մ

Թիոմիդանյութը լայն տարածում է գտել անալիտիկ լորակտիկայում: Վերջերս նա կիրառվում է նաև իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայում: Ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու նոր վարիանտներ մշակելիս մեր ուշադրությունը գրավեց թիոմիդանյութի առանձնահատուկ վերաբերմունքը ռենիումի և մոլիբդենի նկատմամբ:

Այդ պատճառով էլ մենք ուսումնասիրեցինք նրա՝ որպես միջավայրի գործադրության հնարավորությունը ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու համար:

Ուսումնասիրել ենք այդ տարրերի սորբցիան КУ-2 կատիոնիտի վրա, թիոմիդանյութի ներկայությամբ, կախված վերջինի կոնցենտրացիայից, միջավայրի թթվայնությունից, խեժի սյան երկարությունից ստատիկ և դինամիկ պայմաններում (կոր 1, աղյուսակներ 1, 2, 3):

Կատարված աշխատանքով ցույց է տրված, որ թիոմիդանյութի առկայությունը խիստ ազդում է մոլիբդենի սորբցիայի վրա: Նրա կոնցենտրացիան  $0,1-5\%$  փոփոխելիս մոլիբդենի սորբցիան մեծանում է  $38,7$ -ից մինչև  $95\%$ : Այդ միջավայրում ռենիումը վատ է կլանվում ( $6-7\%$ ): Մոլիբդենի կլանման այսպիսի բարձր արժեքը, ըստ երևույթին, պետք է բացատրել մոլիբդեն-թիոմիդանյութային  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{2+}$  կոմպլեքսի առաջացմամբ: Չի բացառված նաև  $[\text{MoO}_2(\text{SCN}_2\text{H}_4)_n]^{+}$ -ի առաջացումը՝ թիոմիդանյութի սեղանիչ հատկության հետևանքով (վերջին կոմպլեքսում մոլիբդենը հինգարժեք է): Մոլիբդենը ռենիումից դինամիկ պայմաններում քանակապես բաժանելու համար առաջարկված են հետևյալ օպտիմալ պայմանները՝ խեժի սյան բարձրությունը 20 սմ, թիոմիդանյութի կոնցենտրացիան՝  $5\%$ , լուծույթի հոսման արագությունը 2—3 մլ/րոպե:

Ուսումնասիրել ենք մի քանի օրգանական թթուների և նրանց աղերի՝ որպես դեսոբեննո գործադրելու հնարավորությունը: Պարզել ենք, որ 1000 $\gamma$  կլանված մոլիբդենի դուրս մղման համար փորձարկվածներից ամենալավ դե-սոբեննոթ թրթնչկաթթուն է և նրա կալիումական աղը, ամենավատը՝ քացա-խաթթուն:

Մեր մշակած մեթոդը կիրառել ենք բնական սուլֆիդա-մոլիբդենալին կոնցենտրատի անալիզում և ստացել բավարար արդյունքներ:

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *И. Е. Быков*, Изв. Сиб. отдел. АН СССР 12, 72 (1961); *E. W. Berg, W. L. Senn*, Anal. Chem. 27, 1255 (1955).
2. *Л. Б. Зайчиков*, Зав. лаб. 15, 9, 1025 (1949); *А. И. Лазарев*, Канд. диссерт. Ново-черкасск, 1953.
3. *М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбақян*, Изв. АН АрмССР, ХН 15, 217 (1962).
4. *В. С. Сырокомский, В. В. Авилон*, Зав. лаб. 14, 1 (1948).