

М. В. Дарбинян и Д. С. Гайбакян

Ионообменное отделение рения от молибдена на катионите КУ-2

Сообщение IV. Отделение рения от молибдена в среде некоторых кислот-
комплексообразователей

Комплексообразующие свойства многих органических кислот, в частности лимонной, винной, щавелевой и др., использовались многими авторами для разделения химических элементов методом ионообмена и ионообменной хроматографии [1].

Известно, что молибден-(VI) образует относительно прочные комплексные соединения с лимонной, щавелевой, винной и фосфорной кислотами [2], что было использовано для отделения молибдена от других элементов [3].

Поведение рения-(VII) в присутствии этих кислот мало изучено, однако представлялось интересным исследовать возможность применения этих кислот в качестве среды для отделения молибдена от рения.

Ранее [4] сообщалось о сорбции рения и молибдена на катионообменных и анионообменных смолах в среде соляной, серной, азотной и хлорной кислот, едкого натра, а также раствора тиомочевины.

В настоящей работе приведены результаты изучения сорбции рения и молибдена на катионите КУ-2 в среде щавелевой, винной, лимонной, уксусной и фосфорной кислот различных концентраций.

Исследования в статических условиях

К 1 г воздушно-сухого катионита КУ-2, предварительно переведенного в водородную форму обработкой его 2 н. раствором соляной кислоты, добавляли 25 мл раствора соответствующей кислоты, содержащего 1000 мкг молибдена или рения, взбалтывали один час, в aliquотной части растворов определяли их несорбированное количество и по разности подсчитывали % их сорбции.

Как видно из рисунков 1, 2 и 3, в слабо-кислых растворах, содержащих оксалат-ионы, молибден катионитом КУ-2 практически не сорбируется, в то время как при той же концентрации кислоты в отсутствии оксалат-ионов наблюдается поглощение молибдена [5].

Плохая сорбция молибдена, по-видимому, связана с образованием достаточно устойчивого в этих средах аниона оксалатного комплекса, вероятно, состава $[\text{MoO}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [6].

Аналогичное явление наблюдается в среде винной и лимонной кислот, при которых также образуются анионные комплексы соответ-

Известия XVI, 4—3

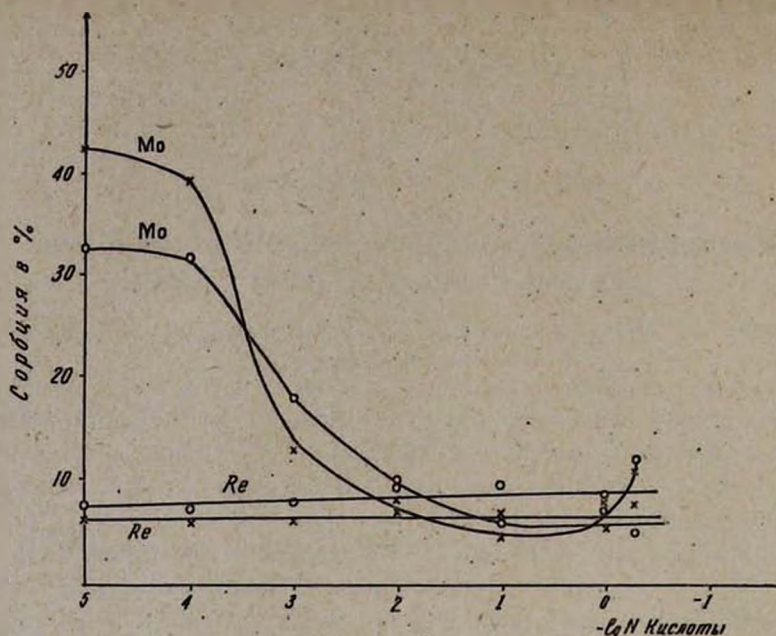


Рис 1. Сорбция Re и Mo на катионите КУ-2 в среде щавелевой и винной кислот: х—сорбция в среде щавелевой кислоты, о—сорбция в среде винной кислоты.

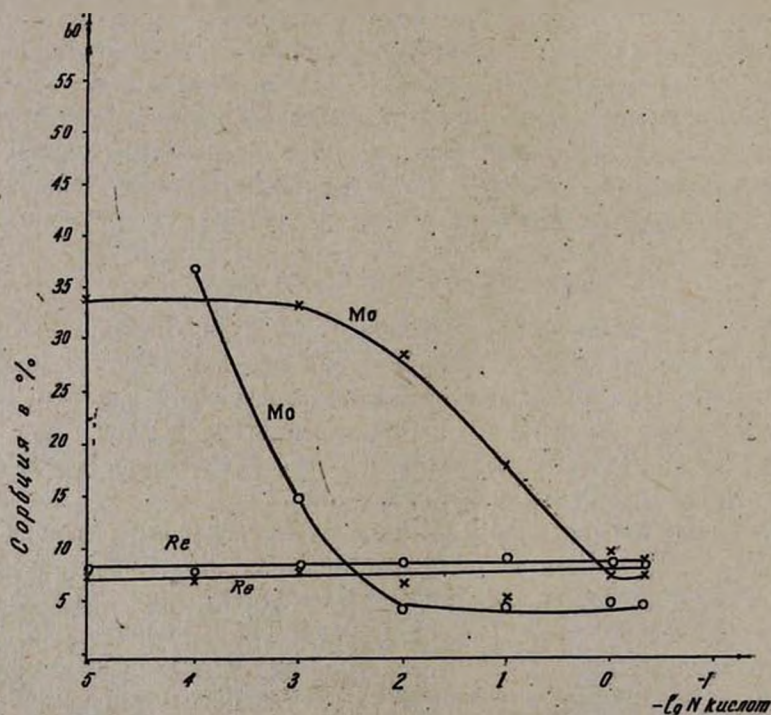


Рис. 2. Сорбция Re и Mo на катионите КУ-2 в среде лимонной и фосфорной кислот: х—сорбция в среде фосфорной кислоты, о—сорбция в среде лимонной кислоты.

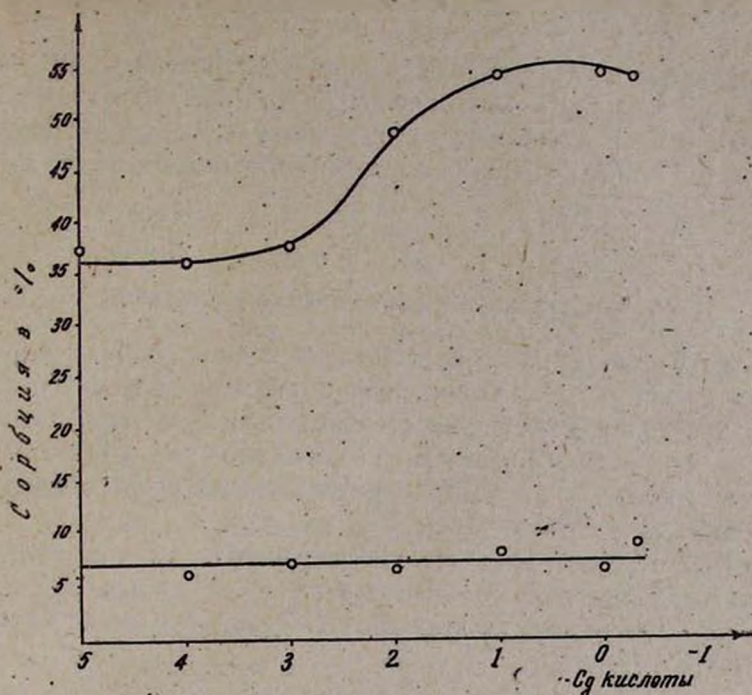


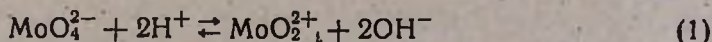
Рис. 3. Сорбция Re и Mo на катионите КУ-2 в среде уксусной кислоты.

ствующего состава. Минимальное значение в сорбции молибдена (если количество его не превышает 1000 мкг) достигается при 0,05 н. концентрации этих трех кислот и сохраняется до 2 н. концентрации.

В фосфорнокислой среде, начиная с 0,2 н. концентрации, величина сорбции молибдена не превышает 7—10% и сохраняется до 6 н. и выше. Это тоже объясняется комплексобразованием, что отмечено и другими авторами [6].

В уксуснокислой среде сорбция сравнительно высокая, выше 0,1 н. ее концентрации сорбируются более 50% молибдена, увеличение концентрации до 2 н. почти не изменяет величины сорбции. В литературе есть указание на образование неустойчивого ацетатного комплекса [7], однако, по нашим наблюдениям, в этих условиях комплексобразование молибдена с ионами ацетата не имеет места.

Уксусная кислота создает слабо-кислую среду, особенно при сравнительно высоких ее концентрациях (1—2 н.), которая благоприятствует образованию молибден-ионов MoO_2^{2+} , согласно равновесию:



которые и поглощаются катионитом КУ-2.

Сорбция же рения в среде вышеуказанных кислот во всех взятых концентрациях низка и не превышает 7—9%, так как при таких сравнительно невысоких концентрациях ионов водорода рений в ос-

новном находится в растворе в виде аниона и не поглощается на катионите.

Результаты исследований приводят к заключению, что уксусная кислота может служить подходящей средой для отделения рения от молибдена, а винная, лимонная, щавелевая и фосфорная кислоты и, вероятно, их соли хорошими десорбентами молибдена с катионита КУ-2.

Исследования в динамических условиях

25 мл раствора кислоты известной концентрации, содержащего 1000 мкг молибдена или рения, пропускали через колонку с катионитом КУ-2 в водородной форме со скоростью 2 мл/мин. Смолу промывали 3—4 раза 10 мл раствора кислоты этой же концентрации и в отдельных собранных фракциях определяли количества молибдена или рения (табл. 1).

Данные динамических опытов показывают, что при пропускании раствора, содержащего молибден или рений, и двукратном промывании смолы 10 мл одной из этих кислот молибден и рений вымываются полностью.

Таблица 1

Вымывание рения и молибдена с катионита КУ-2 в водородной форме в среде щавелевой, винной и лимонной кислот в динамических условиях (колонка 10×1,0 см, скорость вытекания раствора 2 мл/мин.; рений и молибден по 1000 мкг)

Концентрация кислоты в г-экв/л	Объем фракции раствора в мл	Вымываемое количество в среде кислот в %					
		щавелевая		винная		лимонная	
		Mo	Re	Mo	Re	Mo	Re
0,1	25	67,5	74,5	75	80	74,7	76,0
	10	22,5	17,5	19	19	22,3	22,0
	10	10,0	8,0	6,0	0,1	3,0	2,0
	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
	10	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
всего вымыто в %		100	100	100	100	100	100

Данные таблицы 2 показывают, что при 2 н. концентрации уксусной кислоты молибден практически полностью поглощается смолой, а рений переходит в раствор. Хотя молибден и образует анионный комплекс с фосфорной кислотой, но даже при 2 н. ее концентрации около 16,5% молибдена все еще задерживается смолой. Увеличение концентрации кислоты до 6 н. также не приводит к количественному вымыванию; в этом случае требуется большой объем раствора фосфорной кислоты.

Таблица 2

Зависимость сорбции рения и молибдена на катионите КУ-2 в водородной форме от концентрации уксусной и фосфорной кислот в динамических условиях (длина колонки для уксусной кислоты 20 см, для фосфорной 10 см, диаметр 1 см; рений и молибден по 1000 мкг, скорость вытекания растворов 2 мл/мин.)

Концентрация растворов в г-экв/л	Сорбция в кислотах в %			
	у к с у с н а я		ф о с ф о р н а я	
	Мо	Re	Мо	Re
0,1	98,8	0,0	84,2	0,0
0,5	99,0	0,0	43,3	0,0
1,0	99,7	0,0	23,2	0,0
2,0	99,9	0,0	16,5	0,0
6,0	не опред.	не опред.	8,4	0,0

Оптимальные условия отделения рения от молибдена: 2,0 н. уксусная кислота, длина колонки 20 см, катионит КУ-2 в водородной форме, скорость протекания растворов 2—3 мл/мин.

Таблица 3

Вымывание рения и молибдена с катионита КУ-2 в водородной форме в среде уксусной и фосфорной кислот в динамических условиях (условия те же, что и в предыдущем опыте)

Концентрация кислоты в г-экв/л	Объем фракции раствора в мл	Вымываемое количество в среде кислот в %			
		у к с у с н а я		ф о с ф о р н а я	
		Мо	Re	Мо	Re
2,0	25	0,0	74,8	48,2	53,0
	10	0,0	22,6	19,1	22,5
	10	0,0	3,6	7,7	18,5
	10	0,1	0,0	1,3	6,0
вымито всего в %		0,1	100,0	76,3	100

В ы в о д ы

1. Исследована сорбция рения и молибдена на катионите КУ-2 в водородной форме в среде щавелевой, винной, лимонной, уксусной и фосфорной кислот различных концентраций статическим и динамическим методами. Молибден в среде щавелевой, винной, лимонной и фосфорной кислот плохо поглощается катионитом КУ-2 вследствие образования анионного комплекса, а в уксуснокислой среде образуются молибденил-ионы (MoO_2^{2+}), поглощаемые катионитом. Находясь в виде аниона в среде указанных концентраций кислот, рений практически не поглощается на катионите КУ-2.

2. Установлено, что 1—2 н. уксусная кислота является приемлемой средой для отделения рения от молибдена, а щавелевая, винная, лимонная и фосфорная кислоты и их соли являются хорошим десорбентом молибдена с катионита КУ-2.

Ереванский государственный университет
Кафедра аналитической химии

Поступило 20 III 1963

Մ. Վ. Գալբերյան և Դ. Ս. Գայբակյան

ՌԵՆԻՈՒՄԸ ՄՈԼԻԲԴԵՆԻՑ ԲԱԺԱՆԵԼՈՒ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿԱՅԻՆ ՄԵԹՈԴ

Հաղորդում IV: Ռենիումի բաժանումը մոլիբդենից մի քանի կոմպլեքսացոյացուցիչ քրոմների միջավայրում

Ա մ փ ո փ ո լ մ

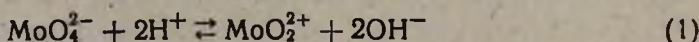
Օրգանական շատ թթուների՝ հատկապես, կիտրոնաթթվի, գինեթթվի, թրթնշաթթվի կոմպլեքսացոյացնող հատկությունն օգտագործվել է որոշ հեղինակների կողմից քիմիական մի շարք տարրեր իոնափոխանակային քրոմատոգրաֆիայի մեթոդով բաժանելու համար [1]:

Հայտնի է, որ մոլիբդեն-(VI)-ը առաջացնում է համեմատաբար կալուն կոմպլեքսային միացություններ նշված թթուների և ֆոսֆորական թթվի հետ [2]: Այս հանգամանքը օգտագործվել է մոլիբդենի ուրիշ տարրերից բաժանելու համար [3]: Ռենիում-(VII)-ի վերաբերմունքը այս թթուների նկատմամբ քիչ է ուսումնասիրվել: Այդ է պատճառը, որ մենք ուսումնասիրեցինք տվյալ թթուների կիրառելիության հնարավորությունը ռենիումը մոլիբդենից բաժանելու համար:

Ռենիումի և մոլիբդենի սորբցիայի ուսումնասիրությունը ստատիկ և դինամիկ պայմաններում մեզ բերեց հետևյալ եզրակացությունների.

1. Կիտրոնաթթվի, թրթնշաթթվի, գինեթթվի և ֆոսֆորական թթվի միջավայրում, նունիսկ նրանց նոսր կոնցենտրացիաներում, մոլիբդենը կատիոնիտ КУ-2-ի H^+ ձևը վատ է կլանում՝ անիոնային տիպի կոմպլեքսային միացություններ առաջանալու հետևանքով:

2. Քաղախաթթվային միջավայրում մինչև 1—2 ն. կոնցենտրացիայի դեպքում կլանվում է մոլիբդենի ավելի քան 50%-ը, քանի որ այստեղ դեր է խաղում ոչ քաղախոտ անիոնը (քաղախալում է կոմպլեքսացոյացման պրոցեսը). ջրածնի իոնների ալիպիսի համեմատաբար նոսր կոնցենտրացիաների դեպքում (1) հավասարակշռությունը տեղաշարժվում է դեպի դրականապես լիցքավորված մոլիբդենիլ (MoO_4^{2+}) իոնների առաջացման կողմը՝



որոնց կատիոնիտը լավ է կլանում:

3. Նշված բոլոր թթուներում ռենիումը գտնվելով անիոնային վիճակում (ReO_4^-), գործնականորեն չի կլանվում կատիոնիտ КУ-2-ի կողմից: Այսպիսով հնարավորություն է ստեղծվում դինամիկ պայմաններում բաժանելու ռենիումը մոլիբդենից միայն քաղախաթթվային (1—2 ն.) միջավայրում:

4. Կիրոսնաթթուն, գինեթթուն, թրթնշկաթթուն և ֆոսֆորական թթուն, ինչպես նաև նրանց որոշ աղերը, հարմար դեսորբանտներ են մոլիբդենը կատրոնիտից դեսորբելու համար:

5. Բացախաթթվալին ալս մեթոդը հաշոդությամբ կիրառել ենք մոլիբդենիտալին կոնցենտրատների անալիզում, վերջինները կալցիումի օքսիդով լուվկուց հետո:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. F. H. Spodding, E. Y. Fulmer, T. E. Powell, T. A. Butler, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2354 (1950); Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, Применение меченых атомов в аналитической химии. АН СССР, Москва, 1955, 98; И. П. Алимарин, Е. П. Цинцевич, Т. Н. Леонова, Вестник МГУ **8**, 33 (1960).
2. А. К. Бабко, С. С. Шановская, ЖОХ **18**, 1417 (1952); **23**, 380 (1953); В. С. Сырокомский, В. Б. Авилов, Зав. лаб. **2**, 1 (1948).
3. R. Z. Klement, Anal. Chem. **138**, 17 (1952); И. П. Алимарин, А. М. Медведева, Зав. лаб. **8**, 211 (1954); В. А. Хализова, Л. П. Волкова, Е. П. Смирнова, Минеральное сырье 1. Москва, 1960, 307.
4. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 217, 511 (1962); Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, там же **15**, 321 (1962).
5. М. В. Дарбинян, Д. С. Гайбакян, Изв. АН АрмССР, ХН **15**, 217 (1962).
6. В. С. Сырокомский, В. Б. Авилов, Зав. лаб. **2**, 1 (1948); Д. И. Рябчиков, Л. В. Борисова, ЖАХ **13**, 155 (1958).
7. А. М. Медведева, Канд. диссертация. Москва, 1954.