

Д. И. РЯБЧИКОВ и А. И. ЛАЗАРЕВ

## ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛИБДЕНА И РЕНИЯ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 7 VII 1953)

В практике аналитических работ отделение рения от молибдена вследствие близких химических свойств этих элементов представляет весьма трудную задачу.

Применяющиеся для разделения этой пары методы основываются на летучести соединений рения высшей валентности, осаждении молибдена и экстракции молибдена и рения органическими растворителями. Однако эти методы продолжительны и, как правило, не дают удовлетворительных результатов разделения. Естественны попытки применения ионообменного метода Цвета (1) для разделения этой близкой по химическим свойствам пары. Имеющиеся литературные данные (2-4) показывают на возможность отделения рения от молибдена хроматографическим путем, однако эта задача не может еще считаться окончательно решенной.

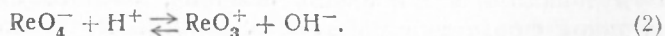
Для разработки хроматографического метода отделения рения от молибдена нами были испытаны различные обменники отечественного и иностранного происхождения, отличающиеся между собой строением органического скелета и составом функциональных групп (5, 6).

Как известно, молибден является элементом с амфотерными свойствами, и его состояние в растворе может быть выражено уравнением



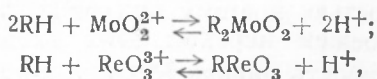
Только в кислой среде равновесие сдвигается вправо, когда образуются катионы  $\text{MoO}_2^{2+}$ , способные поглощаться активными группами катионита.

Рений же, который также является амфотерным элементом, в растворе находится в виде:



Согласно уравнению (2), в кислой среде рений окажется в виде катиона  $\text{ReO}_3^+$ . Таким образом, катионы молибдена и рения отличаются между собой не только по составу, но и по величине зарядов, что весьма существенно при хроматографическом делении.

Взаимодействие катионитов в водородной форме с катионами молибдена и рения, соответственно, может быть выражено уравнениями:

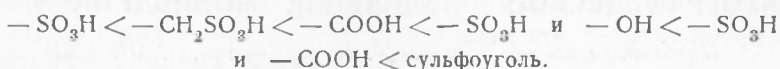


где RH — применявшиеся нами катиониты в H-форме: МФС, СБС, эспатит-1, вофатит, дауэкс-50, сульфуголь-К.

Было исследовано поглощение этими катионитами молибдена и рения в зависимости от кислотности испытуемых растворов. При этом было установлено, что поглощение молибдена разными марками катионитов различно и определяется характером функциональной группы обменника. Слабо поглощают молибден катиониты СБС и дауэкс-50 с активной группой  $-\text{SO}_3\text{H}$  и МСФ с группами  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $-\text{OH}$ ; несколько лучше поглощает эспатит-1 с группой  $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ , вофатит-С с группой  $-\text{COOH}$ , вофатит-Р с группами  $-\text{SO}_3\text{H}$  и  $-\text{OH}$ .

Резко отличается от других катионитов сульфуголь-К своей способностью поглощать молибден.

Катиониты с различными активными группами в зависимости от их способности поглощать молибден можно расположить в ряд:



Особенность сульфуголя-К по сравнению с остальными катионитами объясняется, повидимому, значительно бóльшим разнообразием входящих в его состав активных групп, предположительно как групп  $-\text{SO}_3\text{H}$ , так и  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$ .

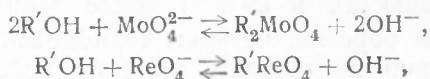
Рений при тех же условиях кислотности активными группами перечисленных катионитов, за исключением сульфуголя-К, не задерживается, и при пропускании растворов через колонку проходит в фильтрат.

Такое отличие рения от молибдена объясняется разницей зарядов их катионов; одновалентный катион рения значительно меньше задерживается активными группами смолы, чем двухзарядный катион молибдена. Кроме того, при наличии в растворе огромного избытка ионов  $\text{H}^+$  (а только при этих условиях создается катионная форма рения) происходит непрерывный процесс регенерации колонки. При этих условиях ионы  $\text{MoO}_2^{2+}$  частично задерживаются смолой, а ионы  $\text{ReO}_3^+$  полностью проходят в фильтрат.

Сульфуголь-К отличается от других катионитов и в случае взаимодействия с рением. С ростом кислотности раствора увеличивается поглощение рения сульфуголем.

Как было установлено, поглощение молибдена и рения сульфуголем сильно изменяется в зависимости от кислотности раствора. Так, из слабокислых растворов сульфуголем поглощается только молибден, а рений не поглощается. При пропускании слабокислого раствора смеси молибдена и рения через колонку с сульфуголем в Н-форме задерживаются только ионы молибдена, а рений проходит в фильтрат.

Согласно уравнениям (1) и (2) в щелочной среде молибден и рений будут находиться в форме анионов, соответственно  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{ReO}_4^-$ . В такой форме анионы этих элементов могут поглощаться анионитами согласно уравнениям:



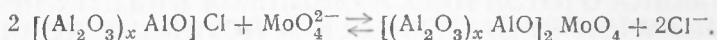
где  $\text{R}'\text{OH}$  — применявшиеся нами аниониты в ОН-форме: ТМ, ММГ-1 вофатит-М, вофатит-МД.

Все указанные аниониты в щелочной среде обладают незначительной обменной способностью, поэтому приходилось работать в кислой среде, в которой неизбежен переход этих элементов в катионную форму. Однако устойчивость аниона  $\text{ReO}_4^-$  в кислой среде выше, чем аниона  $\text{MoO}_4^{2-}$ , и в этих условиях поглощение рения анионитами оказалось более полным, чем молибдена.

Практически при концентрации соляной кислоты 0,1 — 1*N* рений перечисленными выше анионитами поглощается полностью, тогда как молибден при значительном его содержании в смеси в подавляющей массе проходит в фильтрат и лишь частично задерживается анионитом.

Извлечение рения из колонки с анионитом лучше всего достигается раствором 10% щелочи.

Активированная окись алюминия, обработанная перед употреблением 2*N* раствором соляной кислоты, может быть также отнесена к анионитам. Такая кислая окись алюминия при пропускании раствора через колонку способна поглощать молибден при рН от 1 до 6 согласно схеме



В отличие от молибдена рений в этих условиях не поглощается кислой окисью алюминия.

При пропускании смеси, содержащей 0,5—60,0 мг Мо и 0,005—0,250 мг Re, через колонку с 15 г кислой окиси алюминия со скоростью 1,5—3 мл/мин в фильтрат полностью проходит рений, а молибден полностью поглощается.

Практически для анализа молибденовых концентратов на содержание в них рения оказалось более приемлемым применить комбинированный цикл сульфуголь — окись алюминия.

Подготовленный раствор испытуемого образца молибденового концентрата сначала пропускается через колонку с сульфуголем в *H*-форме со скоростью 3—5 мл/мин. При этом молибден и рений поглощаются сульфуголем; а мешающие колориметрическому определению рения анионы азотной кислоты, селена и мышьяка проходят в фильтрат и удаляются промывкой 200 мл 0,3*N* HCl. Затем промывкой колонки 300 мл дистиллированной воды удаляется весь рений с некоторой частью молибдена, восстановленного до молибденовой сини. Раствор, окисленный несколькими каплями бромной воды, пропускают через колонку с кислой окисью алюминия и в аликвотной части фильтрата, в котором содержится рений, последний определяется колориметрически.

Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР

Поступило  
7 VII 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, изд. АН СССР, 1946.  
<sup>2</sup> В. Alexander, J. Am. Chem. Soc., 9, 3043 (1949). <sup>3</sup> И. П. Харламов, Автореферат, 1952. <sup>4</sup> S. Fischer, V. Meloche, Analyt. Chem., 24, № 7, 1100 (1952). <sup>5</sup> Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Усп. хим., 19, 2, 220 (1950).  
<sup>6</sup> Д. И. Рябчиков, М. М. Сенявин, К. В. Филиппова, Журн. аналит. хим., 3, 135 (1952).