

УДК 541.49+543.544+546.831

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНОГО, ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ ВАНАДИЯ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Д. С. ГАЙБАҚЯН и З. З. ТЕРМЕНДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 21 IV 1969

На основании исследования сорбции на сильнокислотном катионите КУ-2 в водородной форме изучена сравнительная устойчивость тартратных, цитратных и оксалатных комплексов ванадия (V) как в отсутствии, так и в присутствии лимонной, винной и щавелевой кислот.

По убывающей устойчивости комплексы ванадия располагаются в ряд: оксалатный — цитратный — тартратный.

Рис. 4, табл. 1, библиограф. ссылок 8.

При хроматографическом исследовании разделяемости элементов достаточно знать сравнительную устойчивость образующихся комплексных соединений с элементами.

Приведенные в литературе данные об устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов ванадия получены различными методами и в разных условиях, что не позволяет сопоставить эти данные для выяснения сравнительной устойчивости названных комплексов.

В последнее время был предложен ионообменный метод определения сравнительной устойчивости комплексных соединений, отличающийся простотой и достаточной точностью [1, 2]. В предыдущем сообщении [3] этим методом нами исследовалась сравнительная устойчивость тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена. В настоящей работе описываются результаты определения сравнительной устойчивости комплексов ванадия.

Экспериментальная часть

В зависимости от кислотности растворов и в присутствии соответствующих лигандов ванадий может находиться как в катионной, так и в анионной форме. Для исследования процесса комплексообразования ионообменным методом применялся сильнокислотный монофункциональный катионит полимеризационного типа КУ-2.

Предварительную очистку катионита (фракция 0,25—0,5 мм) осуществляли многократной обработкой 2 н раствором соляной кислоты до полного удаления железа (проба на SCN^-), после чего катионит промывали водой до нейтральной реакции. Раствор ванадата аммония готовили по методике, описанной в [4]; полученный раствор содержал 2 мг/мл ванадия. Растворы лигандов—лимонной, винной и щавелевой кислот готовили по точной навеске.

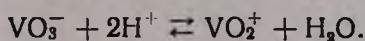
Для предварительного определения оптимальных условий сорбции ванадия на катионите КУ-2 были поставлены опыты по исследованию процесса сорбции в статических условиях. Опыты проводили как в присутствии, так и в отсутствии лигандов при различной кислотности исследуемого раствора.

1,0 г воздушно-сухого катионита в Н-форме помещали в 50 мл плоскодонную колбу, добавляли около 25 мл дистиллированной воды и оставляли до набухания смолы. После декантации воды к набухшей смоле добавляли 25 мл раствора соляной кислоты, содержащего 1000 мкг ванадия. Раствор встряхивали около часа для установления сорбционного равновесия, после чего в аликвотной части определяли количество непоглощенного ванадия.

Полученные данные приведены на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, ванадий хорошо сорбируется из 0,0001—0,05 н соляной кислоты. При концентрации соляной кислоты 0,5 н более резко снижается сорбция ванадия вследствие конкурирующего действия водородных ионов.

Сорбция ванадия при указанной кислотности катионитом объясняется смещением равновесия в сторону образования катионов ванадила:



Исследование сорбции ванадия (анализ элюатов) при $\text{pH} = 2,1$ в динамических условиях показало, что 2 мг ванадия количественно поглощаются катионитом (размер колонки 1×50 см).

В следующих опытах исследовалось влияние лимонной, винной и щавелевой кислот на сорбцию ванадия в статических условиях (рис. 2).

Как показывает рисунок 2, свыше 70% взятого ванадия поглощается катионитом из 0,001 М растворов указанных лигандов (pH 2,0—3,0). Дальнейшее повышение концентрации последних приводит к уменьшению сорбции ванадия вследствие перехода катиона ванадия в соответствующий анионный комплекс.

Для определения относительной прочности этих комплексных соединений через колонку (1×50 см) с катионитом со скоростью 1 мл/мин пропускали дистиллированную воду, подкисленную до $\text{pH} = 2,1^*$, затем 25 мл исследуемого раствора такой же кислотности,

* Для приведения смолы к рабочей кислотности.

содержащего 2 мг ванадия. Фильтрат собирали в мерной колбе емкостью 25 мл. Смолу с поглощенным ванадием промывали последовательно двумя порциями по 10 мл дистиллированной воды, подкисленной до pH 2,1 0,01 М растворами лимонной, винной или щавелевой кислот. Фильтраты собирали по 10 мл и в каждой пробе определяли количество ванадия, перешедшего в раствор. Ванадий определяли фосфорновольфрамовой кислотой фотометрическим методом [6].

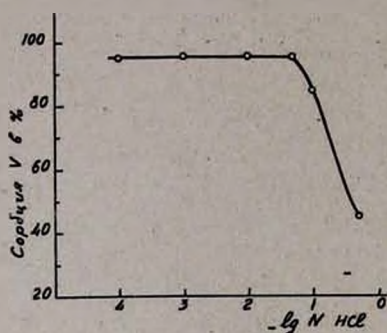


Рис. 1. Зависимость сорбции ванадия (V) от концентрации раствора соляной кислоты в статических условиях на КУ-2 в Н-форме.

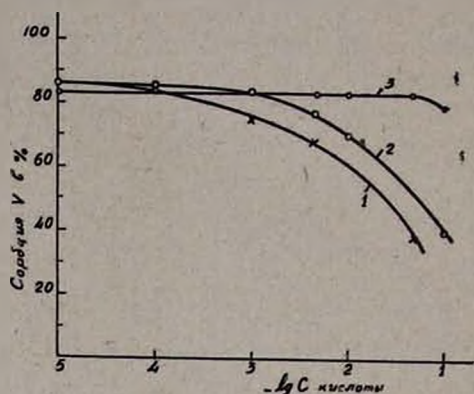


Рис. 2. Сорбция ванадия (V) на катионите КУ-2 из растворов: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот в статических условиях.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что при pH = 2,1 и концентрации лигандов 0,01 М ванадий вымывается из катионита только раствором щавелевой кислоты и то частично. Таким образом, относительно устойчивое анионное комплексное соединение ванадий образует с щавелевой кислотой.

Таблица

Вымывание ванадия с катионита КУ-2 растворами щавелевой, винной и лимонной кислот 0,01 М концентрации при pH = 2,1

Фракция №	Объем промывного раствора, мл	Вымывание ванадия растворами кислот, %		
		щавелевой	винной	лимонной
1	10	0	0	0
2	20	0	0	0
3	30	3,1	0	0
4	40	27,5	0	0
5	50	27,9	0	0
6	60	8,1	0	0
7	70	5,1	0	0
8	80	4,58	0	0
9	90	4,56	0	0
Вымывается всего		80,4%	0%	0%

Известно, что полнота процесса комплексообразования в известной мере зависит от концентрации лигандов. Поэтому, с целью нахождения разницы в устойчивости анионных комплексных соединений ванадия с винной и лимонной кислотами, вымывание поглощенного ванадия с катионита проводили растворами указанных кислот концентраций 0,1 и 0,25 М. Данные, приведенные на рисунках 3 и 4, показывают, что по устойчивости соответствующие комплексные анионы ванадия располагаются в ряд: щавелевокислый—лимоннокислый—виннокислый.

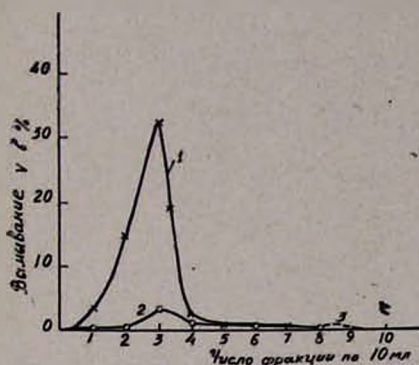


Рис. 3. Кривые вымывания ванадия (V) растворами: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот 0,1 мольной концентрации.

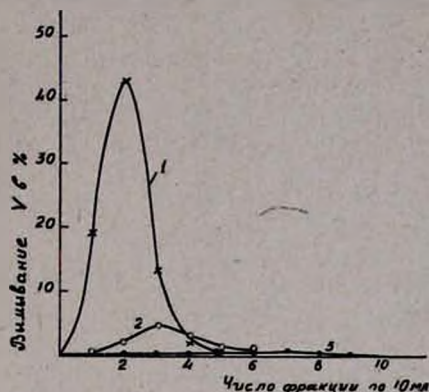


Рис. 4. Кривые вымывания ванадия (V) растворами: 1 — щавелевой; 2 — лимонной; 3 — винной кислот 0,25 мольной концентрации.

Методом миграции ионов при ионофорезе на бумаге показано, что образующиеся комплексные ионы ванадия (V) с щавелевой, винной и лимонной кислотами являются анионами, что находится в полном согласии с данными работ [7, 8], авторы которых для аналогичного исследования использовали спектрофотометрический метод.

ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ԿԻՏՐՈՆԱԹԹՎԱՅԻՆ, ԹՐԹՆՋԿԱԹԹՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆՆԹԹՎԱՅԻՆ
ԿՈՄՊԼԵՔՍԱՅԻՆ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄՏԱՏԱԿԱՆ ԿԱՑՈՒՆՈՒԹՅԱՆ
ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Ջ. Ջ. ՏԵՐՄԵՆՋՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուսումնասիրվել է կիտրոնաթթվի, գինեթթվի ու թրթնշկաթթվի ներկայությունը և բացակայությունը ստատիկ պայմաններում վանադիումի սորբցիան ուժեղ թթվային կատիոնափոխանակիչ КУ-2-ով:

Ելնելով սորբցիայի արժեքներից և լվացման կորերի մաքսիմումների դիրքից, իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակով որոշվել է վանադիումի կիտրոնաթթվային, գինեթթվային և թրթնշկաթթվային կոմպլեքսային միացությունների համեմատական կայունությունը:

Հստ կախումը լինելու նվազման վանադիումի կոմպլեքսային միացությունները դասավորվում են հետևյալ կարգով՝ թրթնշկաթթվային — կիտրոնաթթվային — գինեթթվային:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Л. Н. Тихонова, ЖНХ, 1, 2772 (1956).
2. В. К. Золотухин, О. М. Пасечник, Укр. хим. ж., 29, 335 (1963).
3. Д. С. Гайбакян, З. З. Терменджян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж. (в печати).
4. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, Б. И. Иванов, Практическое руководство по аналит. химии редких элементов, Изд. «Химия», Москва, 1966, стр. 182.
5. А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов, там же, стр. 172.
6. E. Sendell, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 8, 336 (1936).
7. B. Ghosh, S. Moulik, K. Sengupta, P. Pal, J. Ind. Chem. Soc., 40, 509 (1963).
8. K. Chirondo, N. Toru, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 83, 708 (1962).