

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНОГО, ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Д. С. ГАЙБАКЯН, З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и В. М. ТАРАЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 X 1968

На основании исследования сорбции молибдена некоторыми сильнокислотными катионитами как в отсутствии, так и в присутствии лимонной, винной и щавелевой кислот и по положению максимумов кривых вымывания молибдена изучена сравнительная устойчивость тартратных, цитратных и оксалатных комплексов молибдена ионообменно-хроматографическим методом.

По убывающей устойчивости комплексы молибдена располагаются в ряд: оксалатный — цитратный — винный.

Рис. 1, библи. ссылок 4.

Приведенные в литературе данные об устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена получены различными методами и в различных условиях. Это обстоятельство не позволяет сопоставить эти данные для выяснения сравнительной устойчивости указанных комплексов. Наряду с некоторыми методами определения сравнительной устойчивости комплексных соединений в последнее время был предложен ионообменный метод [1], отличающийся простотой и достаточной точностью. В настоящей работе описываются результаты определения сравнительной устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена катионитным хроматографическим методом.

Сущность метода. Если через колонку катионита, на котором предварительно был сорбирован исследуемый катион, будет пропускаться раствор лиганда, образующего с поглощенным катионом комплексный анион, то последний появится в фильтрате. Момент появления элемента в фильтрате наступает тем раньше, чем прочнее будет образовавшееся комплексное соединение. Для определения скорости перемещения зон достаточно определить объем элюата, необходимый для достижения максимальной концентрации в нем отмываемого от катионита элемента (V_{max}).

Экспериментальная часть

Молибден в зависимости от кислотности растворов и в присутствии соответствующих лигандов может находиться как в катионной, так и в анионной формах. Для исследования процесса комплексообразования ионообменным методом применялись сильнокислотные катиониты: амберлит JR-100, КУ-1 и КУ-2.

Предварительная очистка катионитов (фракция 0,25—0,50 мм) от железа осуществлялась в делительной воронке многократной обработкой 2 н раствором соляной кислоты до удаления железа (проба на SCN^-), после чего катиониты промывались водой до нейтральной реакции.

Водный раствор молибдата аммония готовился из перекристаллизованной соли и содержал 2 мг/мл элементного молибдена. 0,01 М растворы лигандов лимонной, винной и щавелевой кислот готовились по точной навеске.

Для предварительного определения оптимальных условий сорбции молибдена на указанных выше катионитах были поставлены опыты по исследованию процесса сорбции в статических условиях как в присутствии, так и в отсутствии избранных нами 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 для набухания смолы. После декантации воды добавляли 25 мл раствора соляной кислоты, содержащего 1000 мкг молибдена. Раствор встряхивался около часа для установления сорбционного равновесия, после чего в аликвотной части раствора определяли количество непоглощенного молибдена. Полученные данные приведены в таблице 1.

Данные таблицы 1 показывают, что в статических условиях в среде 0,001—0,01 н HCl более 50% взятого молибдена поглощается на катионитах.

Для КУ-2 максимальное поглощение молибдена наблюдается при концентрации 0,01 н HCl . В отличие от монофункционального катионита КУ-2, поглощаемость бифункциональных сильнокислотных катионитов (амберлит JR-100 и КУ-1) выражена заметно сильнее. Величина сорбции составляет больше 80% в широком интервале кислотности растворов. При концентрации соляной кислоты 0,05 н и больше сорбция молибдена на катионитах постепенно уменьшается.

Исследование сорбции молибдена (анализ элюатов) в динамических условиях показало, что 1 мг молибдена количественно поглощается катионитом КУ-2 (размер колонки = 1×20 см). Для поглощения 2,0 мг молибдена достаточно удлинить колонку катионита до 40—50 см. Катионит КУ-1 и амберлит JR-100 показали аналогичные результаты, проявив при этом более высокую сорбционную емкость. Однако последующее вымывание поглощенного молибдена ра-

створами избранных лигандов наиболее удобно осуществляется при использовании катионита КУ-2.

В следующих сериях опытов исследовалось влияние присутствия лимонной, винной и щавелевой кислот на сорбцию молибдена катионитом КУ-2 в водородной форме. Кислотность растворов поддерживалась постоянной ($\text{pH} = 2,1$).

Таблица 1

Сорбция молибдена на сильнокислотных катионитах статическим методом ($M_0 = 1000$ мкг, объем раствора 25 мл в отсутствии лиганда)

Концентрация кислоты, г-экв/л	Сорбция молибдена (в отсутствии лиганда), %		
	амберлит JR-100	КУ-1	КУ-2
0,0001	93,0	87,5	44,5
0,0005	93,1	85,0	46,4
0,00075	92,7	84,7	49,6
0,001	92,8	85,0	53,7
0,0025	92,5	83,9	54,3
0,0050	92,1	83,7	52,5
0,0075	92,0	83,5	56,8
0,010	90,0	83,7	58,7
0,05	88,2	81,8	42,5
0,1	86,2	81,2	36,2
0,5	77,3	65,0	13,7

Данные по сорбции молибдена в статических условиях на катионите КУ-2 приведены в таблице 2.

Таблица 2

Сорбция молибдена на катионите КУ-2 в присутствии раствора лимонной, щавелевой и винной кислот в статических условиях ($\text{pH} = 2,1$)

Концентрация лиганда, г-экв/л	Сорбция молибдена в присутствии кислот, %		
	щавелевой	лимонной	винной
0,00001	42,0	—	40,0
0,0001	30,5	33,2	35,0
0,001	13,2	15,0	16,2
0,005	9,2	10,2	13,2
0,01	7,0	7,2	10,0
0,05	6,0	6,0	8,1
0,1	4,8	4,5	5,7
0,5	4,8	5,1	5,8

Из приведенных данных следует, что с повышением концентрации лимонной, винной и щавелевой кислот сорбция молибдена на катионите КУ-2 уменьшается. Выше 0,05 *н* концентрации лиганда сорбция достигает минимального значения. Наблюдаемое явление, по-видимому, можно объяснить наличием процесса комплексообразования между комплексообразователем — катионом MoO_2^{2+} и анионами указанных кислот.

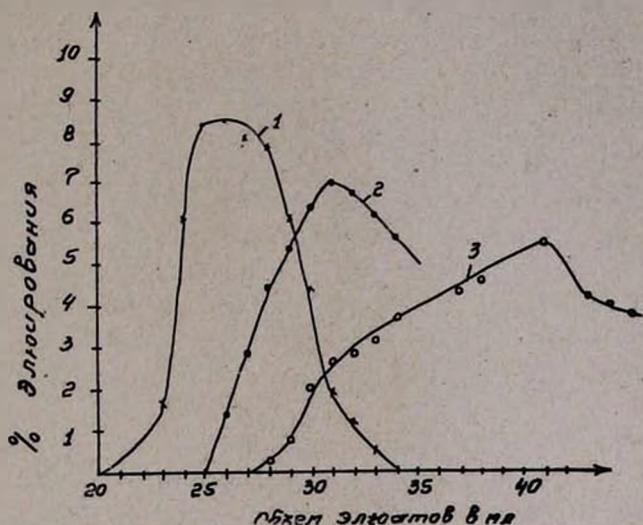


Рис. 1. Кривые вымывания молибдена кислотами. 1 — щавелевой, 2 — лимонной, 3 — винной, pH 2,1.

Для определения относительной прочности этих комплексных соединений через колонку (1×50 см) с катионитом КУ-2 в Н-форме пропускали дистиллированную воду, подкисленную до pH 2,1*, со скоростью 1 мл/мин, затем 25 мл исследуемого раствора такой же кислотности, содержащего 2 мг молибдена. Фильтрат собирали в мерной колбе емкостью 25 мл. Смолу с поглощенным молибденом промывали последовательно двумя порциями по 10 мл дистиллированной воды, подкисленной до pH 2,1 и 0,01 М растворами лимонной, винной или щавелевой кислот. Фильтраты собирали по 1 мл и в каждой пробе определяли количество молибдена, перешедшего в раствор. Молибден определяли роданидным методом [2]. Кривые вымывания, приведенные на рисунке, показывают, что по положению максимумов и вместе с тем по устойчивости образующиеся комплексные соединения молибдена с анионами этих кислот располагаются в ряд: оксалатный > цитратный > винный.

Известно, что в кислой среде диссоциация окси-групп винной и лимонной кислот сильно затруднена и в этих условиях образуются преимущественно комплексные соединения с участием только карбоксильных групп, особенно в интервале pH = 2—3 [3].

* Для приведения смолы к рабочей кислотности.

Такое своеобразное поведение указанных комплексов находится в связи со способностью молибдена, вольфрама и других металлов образовывать катионные формы только в сравнительно кислой среде.

В литературе имеются сведения, что к образованию комплексов с молибденом наиболее склонна свободная винная кислота [4]. Этому мнению противоречит непоглощаемость молибдена катионитами из растворов винной кислоты в кислой среде. Одновременно в указанных условиях исследуемый комплекс поглощается анионитом. Остается предположить, что в основном образуется соответствующий анионный комплекс. Это было доказано нами методом миграции ионов при электрофорезе на бумаге. Все три комплексных иона при указанных выше концентрациях использованных лигандов оказались отрицательно заряженными. Доказательством невозможности образования положительного иона является то, что катионы MoO_2^{2+} вымываются с катионита КУ-2 пропусканием раствора винной кислоты 0,01 М концентрации (рН 2,1). С другой стороны, из виннокислого раствора комплекс молибдена количественно поглощается анионитами. Таким образом, можно ожидать образование анионного комплекса молибдена вероятного состава $[\text{MoO}_2(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_n]^{-n+2}$, где $n \geq 3$ или $[\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_n]^{-2n+2}$ ($n \geq 2$).

Маскирующее действие лимонной кислоты при осаждении катионов бериллия, ванадия и других металлов органическими осадителями выражено в кислых растворах значительно более резко, чем маскирующее влияние винной кислоты. Из этого следует вывод о большей устойчивости цитратных комплексов по сравнению с тартратными. По-видимому, это объясняется количеством карбоксильных групп в молекуле оксикислоты.

На прочность комплексных соединений влияет также количество атомов в образующемся замкнутом цикле. Как известно, щавелевая кислота образует пятичленные циклы, которые более прочны, чем семичленные, образуемые винной и лимонной кислотами. Вышеуказанным подтверждается приведенный нами ряд устойчивости комплексных соединений молибдена с указанными кислотами.

ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՔՐՈՄՍՏԱԳՐԱՅԻՎԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

1. ՄՈՒԻՐԴԵՆԻ ԿԻՏՐՈՆԱԹՔՎԱՅԻՆ, ԹՐԹԵԶԿԱԹՔՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆԵԹՔՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍՆԵՐԻ ՀԱՄԵՄԱՑԱԿԱՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ԻՈՆԱԳՈՒՆԱՆԱԿՄԱՆ ՄԵԹՈԴՈՎ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ և Վ. Մ. ԲԱՌԱՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Ուումնասիրվել է մոլիբդենի սորբցիան մի քանի ուժեղ թթվային կատիոնիտների կողմից՝ կիտրոնաթթվի, գինեթթվի և թրթնշկաթթվի ներկալուծվամբ և բացակալուծվամբ, pH=2,1 թթվութլուն ունեցող լուծուլթներից, ստատիկ պայմաններում:

Սորբցիայի արժեքներից և լվացման կորերի առավելագույնների դիրքից
 ելնելով, իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակով որոշվել է մո-
 լիբդենի կիտրոնաթթվային, գինեթթվային և թրթնշկաթթվային կոմպլեքս-
 ների համեմատական կայունությունը:

Ըստ կայունության նվազման հաստատվել է, որ մոլիբդենի կոմպլեքս-
 ները դասավորվում են հետևյալ հաջորդականությամբ՝ թրթնշկաթթվային—
 կիտրոնաթթվային—գինեթթվային:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Л. И. Тихонова, ЖНХ, 1, 2772 (1956).
2. Л. Б. Зайчикова, Зав. лаб., 15, 1025 (1949).
3. И. В. Пятницкий, Усп. хим., 32, 93 (1963).
4. А. Rosenhelm, H. Itzig, Ber., 33, 707 (1900).