

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.49+543.544+546.73

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ
ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

III. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СРАВНИТЕЛЬНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ЦИТРАТНОГО,
ОКСАЛАТНОГО И ТАРТРАТНОГО КОМПЛЕКСОВ ВОЛЬФРАМА
МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 16 VII 1969

Изучена сравнительная устойчивость тартратных, цитратных и оксалатных комплексов вольфрама методом сорбции вольфрама (VI) на сильноокислотном катионите КУ-2 в водородной форме в присутствии и отсутствии лимонной, винной и щавелевой кислот.

По убывающей устойчивости комплексы вольфрама располагаются в следующий ряд: виннокислый — щавелевокислый — лимоннокислый.

Рис. 3, библиографические ссылки 7.

Ранее метод определения сравнительной устойчивости комплексных соединений [1] был использован для определения сравнительной устойчивости тартратного, цитратного и оксалатного комплексов молибдена [2] и ванадия [3].

Для исследования процесса комплексообразования ионообменным методом применялся сильноокислотный монофункциональный катионит полимеризационного типа КУ-2.

Предварительная очистка катионита (фракция 0,25—0,50 мм) от железа осуществлялась в делительной воронке многократной обработкой 2 н раствором соляной кислоты (проба на SCN^-) с последующим промыванием его водой до нейтральной реакции.

Раствор вольфрамата натрия готовился по методике, описанной в [4]. Он содержал 2 мг/мл вольфрама. Мольные растворы лигандов лимонной, винной и щавелевой кислот готовились по точной навеске.

Для предварительного определения оптимальных условий сорбции вольфрама на катионите КУ-2 были поставлены опыты по исследованию процесса сорбции в статических условиях как в присутствии, так и в отсутствии выбранных нами лигандов при различной кислотности исследуемого раствора. К 1,0 г воздушно-сухого катионита в Н-форме добавляли около 25 мл дистиллированной воды и оставлял

до набухания смолы. После декантации воды к набухшей смоле добавляли 25 мл раствора соляной кислоты, содержащей 1000 мкг вольфрама. Раствор встряхивали около часа для установления сорбционного равновесия, после чего в аликвотной части раствора определяли количество непоглощенного вольфрама.

В зависимости от кислотности растворов и присутствия соответствующих лигандов вольфрам может находиться как в катионной, так и в анионной формах.

Как видно из рисунка 1, в слабокислой среде на катионите КУ-2 в Н-форме вольфрам сорбируется хорошо. Максимальная сорбция наблюдается при $\text{pH} = 2-3$. При концентрации же раствора соляной кислоты 0,5 и сорбция его уменьшается.

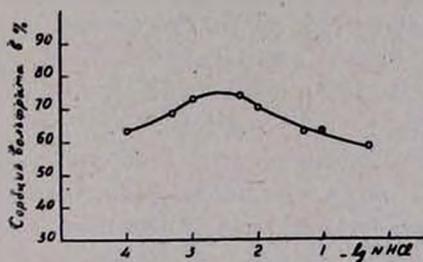


Рис. 1. Зависимость сорбции вольфрама (VI) от концентрации раствора соляной кислоты в статических условиях на КУ-2 в Н-форме.

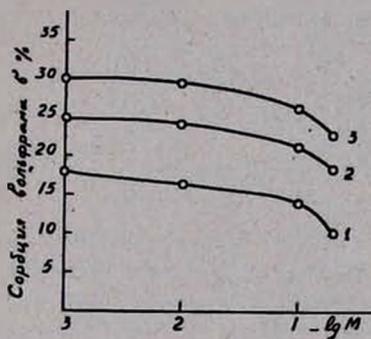
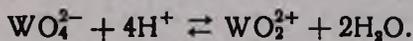


Рис. 2. Зависимость сорбции вольфрама (VI) от концентрации лигандов: 1 — винная кислота; 2 — щавелевая кислота; 3 — лимонная кислота.

Сорбция в этих условиях объясняется смещением равновесия в сторону образования вольфрамил катионов WO_2^{2+} [5]:



Исследование сорбции вольфрама в динамических условиях (анализ элюатов) показало, что 2 мг вольфрама количественно поглощаются катионитом КУ-2 в Н-форме (размер колонки 1×50 см).

В следующих сериях опытов исследовалось влияние присутствия лимонной, винной и щавелевой кислот на сорбцию вольфрама катионитом КУ-2 в статических условиях (рис. 2).

Как показывают данные рисунка 2, свыше 18% взятого вольфрама поглощается катионитом в Н-форме из 0,001 М растворов указанных лигандов ($\text{pH} = 2,0-3,0$). Повышение концентрации последних приводит к уменьшению сорбции вольфрама вследствие перехода катиона вольфрамил 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, содержащего 2 мг вольфрама. Фильтрат собирали в мерную колбу емкостью 25 мл. Смолу с поглощенным вольфрамом промывали последовательно 0,01 М растворами лимонной, винной и щавелевой кислот. Фильтраты собирали по 10 мл и в каждой пробе определяли количество перешедшего в раствор вольфрама, фотометрически роданидным методом [6].

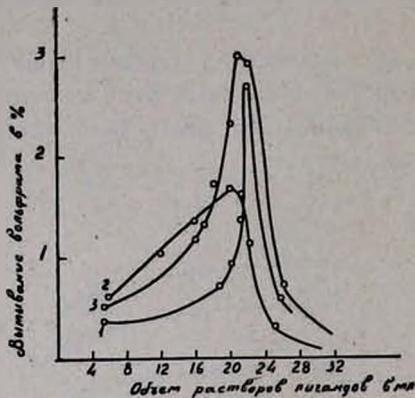


Рис. 3. Зависимость вымывания вольфрама (VI) от объемов растворов лигандов: 1—лимонная кислота; 2—винная кислота; 3—щавелевая кислота.

в ряд: виннокислый—щавелевокислый—лимоннокислый, что находится в полном согласии с данными работы [7], авторы которой для аналогичного исследования использовали спектрофотометрический метод.

При отборе промывных фракций точки максимума вымывания в случае трех лигандов совпадали. Для дифференцирования в дальнейших опытах фракции были собраны по 1 мл (рис. 3).

Данные рисунка 3 показывают, что по убывающей устойчивости соответствующие комплексные соединения вольфрама располагаются

в ряд: виннокислый—щавелевокислый—лимоннокислый, что находится в полном согласии с данными работы [7], авторы которой для аналогичного исследования использовали спектрофотометрический метод.

Данные рисунка 3 показывают, что по убывающей устойчивости соответствующие комплексные соединения вольфрама располагаются

в ряд: виннокислый—щавелевокислый—лимоннокислый, что находится в полном согласии с данными работы [7], авторы которой для аналогичного исследования использовали спектрофотометрический метод.

ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՑՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻՆԱԿԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

III. ՎՈՂՅՐԱՄԻ ԿԻՏՐՈՆԱԹՔՎԱՅԻՆ, ԹՐԹԵԶԿԱԹՔՎԱՅԻՆ ԵՎ ԳԻՆԵԹՔՎԱՅԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ շԱՄԵՄԱՏԱԿԱՆ ԿԱՑՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՈՐՈՇՈՒՄ ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Ձ. Ձ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ Ե Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Ւ Վ

Ուսումնասիրել ենք վոլֆրամի սորբցիան КУ-2 ուժեղ թթվային կատիոնափոխանակիչով կիտրոնաթթվի, գինեթթվի և թրթնջկաթթվի ներկայությամբ և բացակայությամբ, ստատիկ պայմաններում:

Ելնելով իոնափոխանակային քրոմատագրաֆիայի եղանակով սորբցիայի արժեքներին և լվացման կորերի առավելագույնների դիրքին, որոշվել է վոլֆրամի կիտրոնաթթվային, գինեթթվային և թրթնջկաթթվային կոմպլեքս միացությունների համեմատական կայունությունը:

* Для приведения смолы к рабочей кислотности.

Ըստ կալուստիայի նվազման հաստատվել է վոլֆրամի կոմպլեքս միացությունների հետևյալ հաջորդականությունը՝ գինեթթվաիւն—թրթնջկաթթվաիւն—կիտրոնաթթվաիւն:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Л. И. Тихонова, ЖНХ, 1, 2772 (1956).
2. Д. С. Гайбакян, Э. З. Терменджян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 23, 22 (1970).
3. Д. С. Гайбакян, Э. З. Терменджян, Арм. хим. ж., 23, 22 (1970).
4. П. П. Коростелев, Приготовление растворов для химико-аналитических работ, Москва, 1964, стр. 248.
5. Д. И. Рябчиков, А. И. Лазарев, Тр. ком. по аналит. хим., Изд. АН СССР, Москва, 7 (10), 64 (1956).
6. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, Москва 1935, стр. 598.
7. М. В. Пятницкий, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, 706 (1968).