

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.545+546.719+546.881+546.77+546.78

ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВАНАДИЯ (V)
И ВОЛЬФРАМА (VI) В СЕРНОКИСЛОЙ СРЕДЕ НА СЛОЕ
ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

Д. С. ГАЙБАКЯН и С. И. САГРАДЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 XII 1970.

Методом электрохроматографии в тонком слое окиси алюминия исследовано разделение и определение микрограммовых количеств рения, молибдена, ванадия и вольфрама с использованием в качестве электролита растворов серной кислоты.

При напряжении 400 в и величине тока 1—3 ма, концентрации серной кислоты 0,1 н, толщине слоя окиси алюминия 0,1 мм и продолжительности 30 минут ионы ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} разделяются количественно. В указанных условиях возможно и количественное определение молибдена (VI).

Показано образование двух пятен молибдена (VI) в 0,5 н растворе серной кислоты. Рис. 4, библиографические ссылки 6.

Помимо электрохроматографических методов разделения на бумаге, идентификации и определения неорганических ионов, в последнее время некоторое практическое значение приобрел метод тонкослойной электрохроматографии с использованием движения ионов в электрическом поле на слоях носителей. Возможности применения этого метода в аналитической химии для разделения и определения малых количеств редких элементов, в том числе рения, молибдена и ванадия, изучены недостаточно [1—5].

Для разделения ионов рения (VII), молибдена (VI) и ванадия (V) в щелочных растворах [6] в предыдущем сообщении был применен метод электрохроматографии на бумаге.

Данное сообщение посвящено исследованию оптимальных условий разделения и идентификации тех же ионов и ионов вольфрама (VI) в сернокислой среде методом тонкослойной электрохроматографии в зависимости от природы носителя (окиси алюминия, силиката, целлюлозы, стекла), концентрации электролита и продолжительности опыта.

Экспериментальная часть

При применении целлюлозы и стекла в качестве носителей ионы остаются на старте; в случае силикагеля путь, пройденный ионами, относительно мал. Наилучшим из опробованных носителей оказался порошок окиси алюминия: на нем ионы разделяются, а их пятна имеют компактную форму. В дальнейших опытах применяли слои из окиси алюминия.

Опыты проводили с продажным порошком окиси алюминия, просеянным через сито с отверстиями диаметром 0,1 мм, на приборе из плексигласа, размерами 80×200 мм. Электрохроматографический процесс проводили с применением в качестве электролита серной кислоты различной концентрации. Пластинку со слоем окиси алюминия помещали в прибор, а концы слоя носителя с помощью хроматографической бумаги погружали в электродные камеры. После пропитывания слоя электролитом и нанесения растворов исследуемых ионов прибор накрывали прозрачной крышкой из плексигласа и к электродам подавали ток. Объем нанесенных растворов составлял 4 мкл; раствор содержал по 4 мкг рения, молибдена, ванадия и вольфрама в виде соответствующих ионов.

После электрохроматографии и неполной сушки пластинку при комнатной температуре сначала опрыскивали 35%-ным солянокислым раствором хлорида олова(II), затем 50%-ным водным раствором роданида калия или натрия. Такой проявитель обеспечивает одновременное окрашивание пятен испытуемых ионов; при этом ионы ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} окрашиваются оранжевым, фиолетовым, желтым и желто-зеленым цветами, соответственно.

Исследовали длину пробега ионов и форму их пятен в зависимости от концентрации раствора серной кислоты и продолжительности электрохроматографического процесса при напряжении 400 в, толщине слоя 0,1 мм и тока в 2 ма.

Полученные результаты

Данные рисунка 1 показывают, что при 0,1 н концентрации серной кислоты ионы рения, молибдена, ванадия и вольфрама перемещаются к аноду. При снижении концентрации серной кислоты уменьшается путь, пройденный ионами. При концентрации серной кислоты 0,001 н и ниже ионы рения и молибдена перемещаются к катоду. Такое же перемещение вольфрама наблюдается лишь при концентрации кислоты 0,0001 н. Ионы ванадия, независимо от концентрации серной кислоты, остаются на старте. Такая же закономерность наблюдается при применении носителя толщиной 0,5 мм с той лишь разницей, что при 0,001 н концентрации раствора электролита ионы остаются на старте.

В интервале концентрации раствора серной кислоты 0,05—0,5 н ионы молибдена образуют два пятна, одно из которых остается на

старте, а второе перемещается к аноду. Образование двух пятен объясняется нахождением ионов молибдена (VII) в двух разных состояниях, отличающихся составом и зарядом. Известно, что окись алюминия имеет большую склонность к поглощению нейтральных комплексов. Поэтому можно предположить, что соединению, остающемуся на старте, можно приписать состав MoO_2SO_4 . Состав перемещающегося к аноду комплекса, по-видимому, можно выразить формулой $[\text{MoO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$.

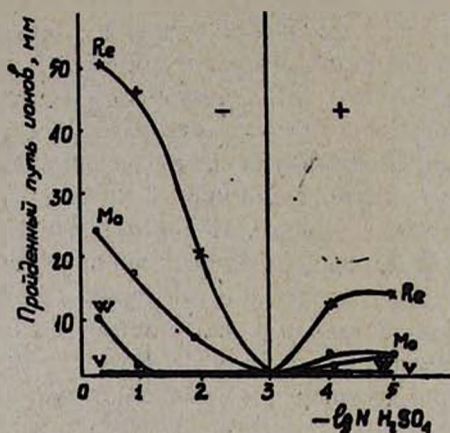


Рис. 1. Зависимость длины пробега ионов от концентрации серной кислоты.

Проявление бумажной электрофореграммы показало образование двух пятен, из которых одно находится на старте, другое перемещается к аноду. Образование двух пятен подтверждается также методом бумажной хроматографии.

Таким образом, на сорбенте—носителе окиси алюминия толщиной 0,1 мм, при концентрации электролита—раствора серной кислоты 0,1 н исследуемые ионы разделяются и пятна ионов располагаются по направлению к аноду в следующий ряд: рений—молибден—вольфрам—ванадий. Самая высокая подвижность наблюдается у ионов рения из-за плохой сорбции на слое окиси алюминия; ионы же ванадия и вольфрама лучше всего сорбируются в сернокислой среде. Этим объясняется малое перемещение указанных ионов.

Как видно из рисунка 2, длина пробега ионов со временем увеличивается симбатно. Рисунок 3 показывает, что чем толще слой носителя, тем меньше длина пробега ионов вследствие глубинной сорбции ионов.

Таким образом, для разделения ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама оптимальными условиями являются: напряжение 400 в, ток в 1—3 ма, концентрации электролита 0,1 н при толщине слоя окиси алюминия 0,1 мм и продолжительностью 30 минут. В этих условиях электрохроматографии на слое окиси алюминия можно одновременно определить концентрацию молибдена.

Исследование зависимости поверхности пятна ионов молибдена от концентрации его показало (рис. 4), что на слое окиси алюминия поверхность пятна для ионов молибдена пропорциональна его концентрации. Можно определить микроколичества молибдена(VI) с точностью 10%.

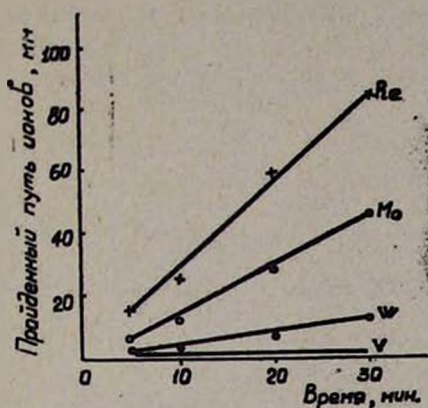


Рис. 2. Зависимость длины пробега ионов от продолжительности опыта.

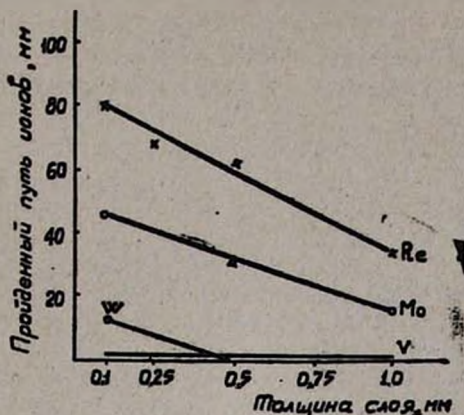


Рис. 3. Зависимость длины пробега ионов от толщины слоя окиси алюминия.

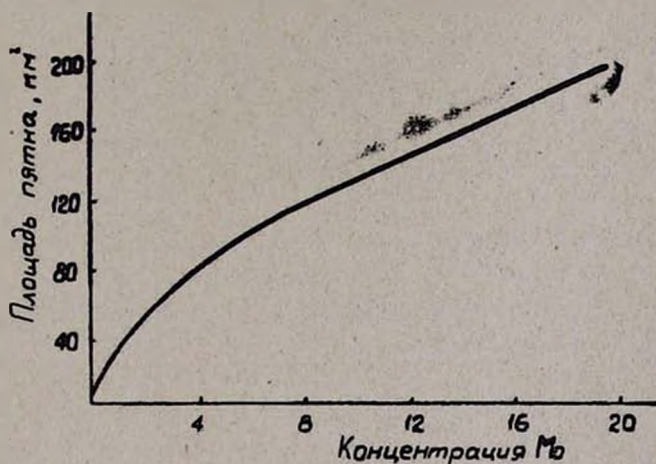


Рис. 4. Зависимость площади пятна ионов молибдена от его концентрации.

ՀԱՋՎԱԳՅՈՒՏ ՏԱՐԻՆՐԻ ԷԼԵԿՏՐՈՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ

II. ՄՍՏՐԱԹՔՎԱԿԱՆ ՄԻՋԱՎԱՅՐՈՒՄ ԳՏԵՎՈՂ ՌԵՆՈՒՄԻՆԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴՆՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԲԱԺԱՆՈՒՄՆ ԱՆՅՈՒՄԻՆՈՒՄԻ ՕՔՍԻԴՆԻ ՎՐԱ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՑԱՆ Ե Ս. Ի. ՍԱՀՐԱԴՅԱՆ

Ա Վ Փ Ո Փ Ո Վ

Նրբաշերտ էլեկտրաքրոմատագրաֆիական եղանակով ուսումնասիրված է միկրոգրամային քանակներով ծծմբական թթվի լուծույթներում գտնվող ռե-

նիումի(VII), մոլիբդենի(VI), վանադիումի(V) և վոլֆրամի(VI) իոնների զատումը, Հաստատվել է, որ 400 վ լարվածությամբ, 1—3 մա հոսանքի ուժի, 0,1 % H_2SO_4 պայմաններում ալյումինիումի օքսիդի շերտի վրա 30 րոպեյում հնարավոր է հիշատակված իոնները զատել իրարից, ընդ որում վերահիշյալ պայմաններում կարելի է որոշել նաև մոլիբդենի կոնցենտրացիան:

Նրբաշերտ և թղթի էլեկտրաբրոմատագրաֆիայի, ինչպես նաև թղթի բրոմատագրաֆիայի եղանակներով ապացուցված է, որ մոլիբդենի(VI) իոնները ծծմբաթթվական նշված լուծույթներում գտնվում են երկու վիճակներում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. С. Такутани, М. Судзуки, Н. Фудзита, К. Ходзуми, Japan Analyst., 14, 597 (1956); [РЖХ, 1966, реф. 13Г53].
2. С. Такутани, М. Судзуки, Н. Фудзита, К. Ходзуми, Там же, 15, 595 (1966); [РЖХ, 1967 реф. 7Г49].
3. К. Buchtela, M. Lesigang-Buchtela, Mikrochim. Acta, № 2, 380 (1967).
4. М. Llsigang-Buchtela, R. Bushtela, там же, № 6, 1164 (1967).
5. E. Wagner, Seifen-Öle-Fette-Wachse, 93, № 23, 865 (1967); [РЖХ, 1968 реф. 11Г39].
6. Д. С. Гайбакян, С. И. Саграбян, ЖАХ, 25, 2386 (1970).