

ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМАТО- ГРАФИЧЕСКОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МОЛИБДЕНА(VI), ВОЛЬФРАМА(VI) И ВАНАДИЯ(V)

Д. С. ГАЙБАКЯН и З. З. ТЕРМЕНДЖЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 8 VII 1971

Методом электрохроматографии на бумаге исследовано разделение микрограммовых количеств MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} ионов из растворов органических кислот и их солей. Установлено, что растворы винной, лимонной и щавелевой кислот и их солей являются сильными комплексообразующими агентами в отношении ионов молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V). Для разделения ионов наиболее эффективным электролитом является раствор виннокислого калия в 0,01 М концентрации.

Табл. 3, библиограф. ссылки 10.

Электрохроматография является одним из перспективных методов исследования состояния ионов в растворах.

Опубликован ряд работ, посвященных изучению вопросов разделения молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) электрохроматографией на бумаге. С использованием в качестве электролита раствора соляной кислоты молибден(VI) был отделен от рения(VII) [1, 2]. Указание на возможность разделения молибдена(VI), технеция(VII) и рения(VII) имеется в статье [3], авторами которой в качестве электролита предложены растворы: гидразинсульфат—гидразингидрат, 0,1 М НВг и 1 М НЖ. Удовлетворительные результаты по разделению ионов молибдена(VI) и ванадия(V) были получены на бумаге при использовании в качестве электролита раствора едкого натра [4].

Склонностью органических кислот, особенно оксикислот, к образованию прочных комплексных соединений с катионами металлов, объясняется широкое использование этих реагентов в практике электрохроматографии. Для разделения элементов пятой аналитической группы был применен раствор N-2-оксизетилимина диуксусной кислоты [5]. Разделение титана(VI), ванадия(V) и молибдена(VI) проводилось с применением 0,05 М раствора лимонной кислоты [6]. Раствор щавелевой кислоты применялся для разделения молибдена(VI) и вольфрама(VI) [7].

Следует отметить, что в указанных работах для разделения применен в основном метод низковольтной электрохроматографии, которая часто очень длительна.

Представлялось интересным исследовать электрохроматографическое поведение ионов молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V) в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот, а также их солей различной концентрации методом высоковольтной электрохроматографии.

Экспериментальная часть

Исследование электрохроматографического поведения ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах органических кислот производилось методом высоковольтной электрохроматографии на приборе для препаративного электрофореза ЭФПБ-1.

Опыты проводили с использованием бумаги для хроматографии Ленинградской фабрики № 1. В качестве электролита применяли растворы щавелевой, винной и лимонной кислот и их солей различной концентрации при различной кислотности. После пропитывания полоски хроматографической бумаги электролитом и частичной сушки ее между листами фильтровальной бумаги на середину ее на расстоянии 2 см друг от друга градуированным шприцом наносили растворы исследуемых ионов. Полоску бумаги присоединяли к электродам. Прибор накрывали крышкой, после чего к электродам подавали электрический ток. Объем нанесенных растворов составлял 4 мкл и содержал 4 мкг элементного молибдена, ванадия и вольфрама.

Для фиксации места анализируемых ионов после электрохроматографирования и сушки бумаги при комнатной температуре хроматографическую бумагу опрыскивали сначала 1%-ным раствором солянокислого раствора хлористого олова, а затем 50%-ным водным раствором роданистого калия или натрия; молибден окрашивается в розовый цвет. Для проявления же вольфрама и ванадия применяли 10%-ный раствор хлористого олова и 50%-ный водный раствор роданистого калия или натрия. При этом зоны ионов ванадия и вольфрама соответственно окрашиваются в желтый или желто-зеленый цвет.

Для сопоставления поведения исследуемых ионов в различных растворах электролитов электрофорез каждого иона и их смеси проводили таким образом, чтобы продолжительность опыта (t) была обратно пропорциональна подаваемому напряжению (v), т. е. соблюдалось постоянство произведения $v \cdot t = 45000 - 50000$, где v выражено в вольтах, а t — в минутах.

Полученные результаты

Вольфрам(VI), молибден(VI) и ванадий(V) амфотерны. В кислых растворах при $pH < 3$ они находятся в катионной форме в виде молибденила (MoO_2^{2+}), вольфрамила (WO_2^{2+}) и ванадила (VO_2^{2+}), а в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот, образуются анионные формы [8, 9].

Концентрация анионов слабых кислот, в особенности оксикислот, оказывает большое влияние на подвижность и комплексообразование. Поэтому представлялось интересным исследовать влияние концентрации указанных кислот и их солей на подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI).

Расстояния, пройденные ионами в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот, представлены в таблице 1. Эти данные показывают,

что максимальная подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах винной и лимонной кислот наблюдается при их концентрации 0,05 М.

В растворе лимонной и винной кислот подвижность уменьшается в ряду: вольфрам > молибден > ванадий.

Таблица 1

Подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот

К и с л о т а			Условия опыта		Пройденное расстояние, мм		
название	концентр., г-моль/л	pH	время, минуты	напряжение, в	Mo(VI)	W(VI)	V(V)
Щавелевая	0,25	1,15	50	900	16	0—230	16
	0,10	1,25	50	900	17—32	42—227	17—31
	0,05	1,37	45	1000	19—34	—	25—39
	0,01	1,88	45	1000	45	170—184	26
	0,001	2,70	45	1000	0—45	0	0
	0,0001	3,65	45	1000	0—42	0	0
Винная	0,25	1,52	45	1000	41	41	21
	0,10	1,80	45	1000	70	75	45
	0,05	1,95	45	1000	80	83	60
	0,01	2,10	45	1000	55	—	50
	0,001	3,15	45	1000	18	20	—
	0,0001	3,70	45	1000	0	0	0
Лимонная	0,25	1,40	45	1000	30	43	0—30
	0,10	1,80	45	1000	37	46	33
	0,05	2,00	45	1000	43	48	40
	0,01	2,32	45	1000	38	37	30
	0,001	2,70	45	1000	7	20	0
	0,0001	3,40	45	1000	0	14	0

Примечания: 1) Если длина зоны больше 1 см, то отмечены начало и конец зоны. 2) Знак минус означает, что ион передвигается к катоду. В остальных случаях, вследствие отрицательного заряда исследуемого иона, он направляется к аноду.

Значительно бо́льшая подвижность вольфрама наблюдается в растворе щавелевой кислоты.

В таблице 2 приведены расстояния, пройденные ионами в растворах калиевых солей щавелевой, винной и лимонной кислот различной концентрации.

Из данных таблицы 2 видно, что максимальные подвижности ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах указанных солей наблюдаются при их концентрации 0,01 М, т. е. при концентрации в 5 раз меньшей, чем для соответствующих растворов кислот. В электрическом поле ионы перемещаются в сторону анода, т. е. они имеют отрицательный заряд. Для разделения наиболее эффективно применение раствора виннокислого калия в области концентрации 0,01 М; при этом по подвижности ионы располагаются в следующий ряд: вольфрам > молибден > ванадий. Зоны же ионов не перекрываются.

Таблица 2

Подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI)
в растворах оксалата, тартрата и цитрата

С о л ь			Условия опыта		Пройденное расстояние, мм		
название	г-моль/л	pH	время, минуты	напря- жение, в	Mo(VI)	W(VI)	V(V)
Щавелевокис- лый калий	0,25	7,55	45	1000	18	25	13
	0,10	7,0	45	1000	25	32	21
	0,05	6,77	45	1000	30	33	21
	0,01	6,15	45	1000	58	37—52	23
	0,001	6,0	45	1000	0—50	20—41	14
	0,0001	5,57	45	1000	0—9	19	0
Виннокислый калий	0,25	6,95	53	850	20	21	10
	0,10	6,70	45	1000	29	27	15
	0,05	6,65	45	1000	40	33	20
	0,01	6,30	45	10000	25—43	45—56	5—22
	0,001	6,05	45	1000	0—20	40	0
	0,0001	5,75	45	1000	0—18	38	0
Лимоннокис- лый калий	0,25	8,30	40	200	21	15	16
	0,10	8,28	60	600	38	34	23
	0,05	8,26	45	1000	43	36	26
	0,01	8,20	45	1000	82	—	73
	0,001	7,57	45	1000	82	14	69
	0,0001	6,80	45	1000	0—88	0	20

Была также изучена зависимость подвижности ионов от кислотности 0,01 М растворов щавелевокислого, виннокислого и лимоннокислого калия.

Таблица 3

Подвижность ионов молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI)
в солянокислых растворах солей

Состав электролита			Условия опыта		Пройденное расстояние, мм		
Соль органиче- ской кислоты, 0,01 М	соляная кислота		время, минуты	напря- жение, в	Mo(VI)	W(VI)	V(V)
	г-моль/л	pH					
Виннокислый калий	0,100	1,10	53	850	0	0	—1—13
	0,010	3,55	45	1001	12	10	—5
	0,000	5,01	45	1000	40	47	3—17
Щавелевокис- лый калий	0,100	1,25	45	1000	10	0—18	0
	0,010	3,75	45	1000	48	48	0
	0,001	5,25	45	1000	57	57	68
Лимоннокис- лый калий	0,010	1,16	53	850	10	1—11	31
	0,010	6,10	45	1000	24—33	40	30
	0,001	6,90	45	1000	60	63	30

В присутствии соляной кислоты диссоциация виннокислого калия сильно подавляется. Вследствие этого сильно снижается концентрация тартрат-иона; ванадий в этих условиях присутствует в равновесии не в виде его виннокислого комплекса, а преимущественно представлен ионом ванадила (VO_2^+). Последнее подтверждается и экспериментальными данными [11].

Данные таблицы показывают, что подвижность молибдена (VI) и вольфрама (VI) с уменьшением концентрации соляной кислоты увеличивается. При концентрации HCl 0,001 М в присутствии 0,01 М раствора виннокислого калия ванадий перемещается к аноду, находясь в анионной форме. В более кислых растворах ванадий перемещается к катоду вследствие образования катионов ванадия, что согласуется с литературными данными [10].

ՀԱՋՎԱԳՅՈՒՏ ՏԱՐԻՆԵՐԻ ԷԼԵԿՏՐԱՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻՆ

ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹՔՈՒՆԵՐԻ ՕԳՏԱԳՈՐԾՈՒՄԸ ՄՈՒԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԵՎ ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) ԷԼԵԿՏՐԱՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՅԻՆԱԿԱՆ ԶԱՏՄԱՆ ՀԱՄԱՐ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ և Զ. Զ. ՏԵՐՄԵՆԺՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Քղթյա էլեկտրաքրոմատագրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել է մոլիբդենի (VI), վոլֆրամի (VI) և վանադիումի (V) միկրոգրամային քանակների զատումն օրգանական թթուների և նրանց աղերի ջրային լուծույթներում:

Հաստատվել է, որ գինեթթուն, կիտրոնաթթուն և թրթնշկաթթուն ու նրանց կալիումական աղերն ուժեղ կոմպլեքսագոյացուցիչ ազենտներ են մոլիբդենի (VI), վոլֆրամի (VI) ու վանադիումի (V) վերաբերմամբ և նրանց իոնների հետ առաջացնում են անիոնային կոմպլեքսային իոններ:

Իոնների բաժանման համար որպես էլեկտրալիտ նպատակահարմար է կիրառել գինեթթվի կալիումական աղի 0,01M ջրային լուծույթը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ying Pe-Hai, Cheng Te Tun, Hua Huseh Tung Pao, 375 (1964); C. A., 62, 2229c (1965).
2. Д. С. Гайбакян, М. В. Дарбинян, Арм. хим. ж., 19, 27 (1966).
3. L. Blum, Rev. chim. (Roumaine), 9, 28 (1958); C. r., 52, 19668 (1958).
4. Д. С. Гайбакян, С. И. Саградян, ЖАХ, 25, 2386 (1970).
5. V. Jokl, M. Undentsch, J. Majer, J. Chromatogr., 26, 208 (1966).
6. D. Gross, Nature, 180, 596 (1957).
7. E. Blasius, A. Czekay, Z. anal. Chem., 156, 81 (1957).
8. Н. В. Пятниций, Л. Ф. Кравцова, Укр. хим. ж., 34, 231, 706 (1968).
9. Д. С. Гайбакян, З. З. Терменджян, В. М. Тараян, Арм. хим. ж., 23, 128 (1970).
10. И. А. Церковницкая, В. А. Лугинин, Применение органических реагентов в аналит. химии, Изд. Лен. Ун-та, 1969, стр. 165.
11. Д. С. Гайбакян, З. З. Терменджян, Арм. хим. ж., 23, 22 (1970).