

УДК 543.544.4+546.77+546.881+546.78+54—145.11+661.73

**ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ НА БУМАГЕ  
 РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И  
 ВОЛЬФРАМА В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ  
 И ИХ СОЛЕЙ**

**З. З. ТЕРМЕНДЖЯН и Д. С. ГАЙБАКЯН**

Ереванский государственный университет

Поступило 21 III 1973

Методом хроматографии на бумаге исследовано разделение ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) с применением растворов щавелевой, винной и лимонной кислот, а также их калиевых солей в присутствии растворов как соляной кислоты, так и щелочи. Показано, что для разделения исследуемых ионов в качестве подвижной фазы можно применять 0,0001—0,001M раствор лимоннокислого калия.

Табл. 4, библиографические ссылки 5.

Процесс комплексообразования ионов металлов в лигандсодержащих растворах и особенно различия в устойчивости образующихся комплексных соединений играют важную роль при разделении близких по свойствам неорганических ионов. Представляет большой интерес разработка способов разделения молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот в виде комплексных соединений.

Изучению вопросов разделения молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) хроматографией на бумаге посвящен ряд работ [1—5], в которых, в основном, в качестве подвижной фазы применены растворы, содержащие растворители—спирты, хлороформы и др.

Целью данной работы является систематическое исследование поведения ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в растворах органических кислот—щавелевой, винной и лимонной и их солей методом бумажной хроматографии.

**Экспериментальная часть**

Исследование бумажно-хроматографического поведения ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) в растворах органических кислот проводилось методом нисходящей хроматографии. Были опробованы бумаги для хроматографии следующих марок: ленинградская «С», бумага из ГДР производства Papierfabric Niderschlac, ватман № 41 и 54. По компактности зон ионов наилучшей оказалась бумага ленинградская «С», которую и употребляли для дальнейших исследований. В ка-

честве подвижной фазы применяли растворы щавелевой, винной и лимонной кислот и их солей различной кислотности и концентрации.

На стартовую линию на расстоянии 2 см друг от друга градуированным шприцем наносили растворы  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  ионов. Объем нанесенных растворов составлял 4 мкл и содержал 4 мкг молибдена, ванадия и вольфрама. Для локализации места анализируемых ионов после хроматографии и сушки бумаги при комнатной температуре хроматографическую бумагу опрыскивали 1% раствором хлорида олова (II) в 3M HCl, а затем 50% раствором роданида калия. Такой проявитель обеспечивает одновременное окрашивание зон ионов: молибден—в оранжево-красный, ванадий—в зеленый, а вольфрам—в желто-зеленый цвета.

Исследовалось влияние природы и концентрации растворов упомянутых органических кислот, а для сравнения также соляной кислоты на возможность разделения смеси ионов молибдена, ванадия и вольфрама.

### Обсуждение результатов

Зависимость  $R_f$  ионов от концентрации растворов вышеуказанных кислот, не содержащих высаливателей, при развитии хроматограмм на бумаге, представлена в табл. 1.

Полученные данные показывают, что в растворах щавелевой кислоты в широком интервале концентрации ионы ванадия и вольфрама на бумаге хорошо перемещаются, их  $R_f$  больше 0,90. У молибдена и вольфрама при концентрации ниже 0,001M и с уменьшением ее уменьшается  $R_f$ , что говорит о хорошей сорбции исследуемых ионов на бумаге в указанных растворах. Эта же закономерность, в основном, сохраняется при применении в качестве подвижной фазы растворов винной и лимонной кислот.

Иная подвижность ионов молибдена и вольфрама в растворах соляной кислоты по сравнению с их подвижностью в органических кислотах: с уменьшением концентрации раствора соляной кислоты  $R_f$  ионов молибдена (VI) уменьшается. Для вольфрама снижение начинается при концентрации ниже 0,05 M кислоты. Изменение концентрации раствора соляной кислоты практически не снижает высокую подвижность ионов ванадия.

В следующих сериях опытов в качестве подвижной фазы были применены растворы калийных солей винной, лимонной и щавелевой кислот различной концентрации. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что величины  $R_f$  для ионов вольфрама и ванадия в широком интервале концентрации трех высаливателей-электролитов остаются высокими. Снижение концентрации указанных солей значительно влияет лишь на подвижность ионов молибдена—снижая их.

В табл. 3 приведены данные зависимости величины  $R_f$  ионов 0,01M растворов калиевых солей щавелевой, винной и лимонной кислот в присутствии растворов соляной кислоты различной концентрации. Эти данные показывают, что высокая концентрация (>1,0M) водородных ионов

несколько снижает значения  $R_f$  ионов, что объясняется мешающим влиянием ионов кислоты и образованием хлоридных комплексных анионов. При концентрациях соляной кислоты ниже 1,0М они имеют высокую подвижность.  $R_f$  для ионов молибдена при относительно высокой концентрации раствора соляной кислоты более занижены. Последнее, по-видимому, указывает на сравнительно высокую прочность образуемых хлоридных комплексных анионов молибдена, по сравнению с соответствующими соединениями ванадия и вольфрама. Различия в величинах  $R_f$  ионов дают возможность отделить молибден от вольфрама и ванадия.

Таблица 1  
Зависимость  $R_f$  для ионов молибдена (VI), ванадия (V)  
и вольфрама (VI) от концентрации кислот

Кислота		$R_f$ ионов		
название	концентрация, моль/л	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
Щавелевая	0,25	0,99	0,99	0,99
	0,10	0,94	0,94	0,96
	0,05	0,92	0,96	0,97
	0,01	0,89	0,99	0,90
	0,001	0,59	0,96	0,93
	0,0001	0,21	0,99	0,20
Винная	0,25	0,99	0,99	0,99
	0,10	0,94	0,94	0,96
	0,05	0,92	0,96	0,97
	0,01	0,81	0,96	0,96
	0,001	0,44	0,94	0,92
	0,0001	0,17	0,90	0,90
Лимонная	0,25	0,80	0,84	0,96
	0,10	0,99	0,86	0,97
	0,05	0,99	0,96	0,97
	0,01	0,94	0,96	0,99
	0,001	0,96	0,96	0,98
	0,0001	0,26	0,85	0,95
Соляная	4,00	0,53	0,89	0,98
	2,00	0,57	0,93	0,95
	1,00	0,64	0,93	0,99
	0,25	0,62	0,96	0,95
	0,10	0,49	0,90	0,94
	0,05	0,30	0,88	0,96
	0,01	0,20	0,87	0,05
	0,001	0,14	0,96	0,06
	0,0001	0,07	0,85	0,05

Данные табл. 4 показывают, что при применении 0,01М растворов калиевых солей винной, лимонной и щавелевой кислот в растворах, содержащих гидроксид калия различной концентрации, ионы хорошо перемещаются на бумаге. При всех концентрациях щелочи  $R_f$  ионов имеют близкие значения, что затрудняет их разделение.

Таблица 2

Зависимость  $R_f$  для ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации солей органических кислот

Соли		$R_f$ ионов		
название	концентрация, моль/л	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
Калий щавелевокислый	0,25	0,84	0,99	0,99
	0,10	0,76	0,95	0,92
	0,05	0,74	0,94	0,95
	0,01	0,73	0,94	0,97
	0,001	0,73	0,85	0,98
	0,0001	0,31	0,96	0,99
Калий виннокислый	0,25	0,59	0,66	0,99
	0,10	0,84	0,98	0,96
	0,05	0,77	0,87	0,92
	0,01	0,54	0,87	0,92
	0,001	0,44	0,89	0,96
	0,0001	0,23	0,85	0,99
Калий лимоннокислый	0,25	0,91	0,98	0,93
	0,10	0,88	0,99	0,94
	0,05	0,97	0,99	0,95
	0,01	0,95	0,95	0,97
	0,001	0,76	0,88	0,94
	0,0001	0,24	0,71	0,97

Таблица 3

Зависимость  $R_f$  для ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации подвижной фазы

Подвижная фаза			$R_f$ ионов		
название	соли		Mo (VI)	V (V)	W (VI)
	концентрация, моль/л	концентрация HCl, моль/л			
Калий щавелевокислый	0,01	4,0	0,63	0,87	0,66
		2,0	0,69	0,82	0,95
		1,0	0,75	0,89	0,83
		0,25	0,79	0,93	0,86
		0,10	0,82	0,91	0,87
		0,01	0,78	0,94	0,97
		0,001	0,78	0,86	0,90
		0,0	0,73	0,94	0,97
		Калий виннокислый	0,01	4,0	0,66
2,0	0,66			0,92	0,73
1,0	0,73			0,95	0,82
0,25	0,78			0,97	0,86
0,10	0,81			0,95	0,90
0,01	0,99			0,94	0,97
0,001	0,97			0,94	0,96
0,0	0,54			0,87	0,92
Калий лимоннокислый	0,01			4,0	0,66
		2,0	0,66	0,92	0,92
		1,0	0,73	0,93	0,85
		0,25	0,85	0,98	0,94
		0,10	0,81	0,95	0,97
		0,01	0,96	0,99	0,99
		0,001	0,97	0,98	0,97
		0,0	0,95	0,95	0,97

Таким образом, для разделения ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) методом хроматографии на бумаге наилучшей из опробованных подвижных фаз является 0,0001—0,001 М раствор лимоннокислого калия.

Таблица 4  
Зависимость  $R_f$  для ионов молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от концентрации подвижной фазы

Подвижная фаза			$R_f$ и о н о в		
с о л и		концентрация KOH, моль/л	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
название	концентрация, моль/л				
Калий шавелевокислый	0,01	1,0	0,95	0,82	0,90
		0,1	0,90	0,89	0,89
		0,01	0,86	0,90	0,70
		0,0001	0,82	0,90	0,89
Калий виннокислый	0,01	1,0	0,96	0,98	0,99
		0,1	0,96	0,94	0,96
		0,01	0,89	0,99	0,98
		0,0001	0,98	0,95	0,99
Калий лимоннокислый	0,01	1,0	0,89	0,99	0,99
		0,1	0,94	0,99	0,96
		0,01	0,89	0,99	0,99
		0,0001	0,96	0,97	0,99

## ՀԱԶՎԱԳՑՈՒՑ ՏԱՐԲԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՑԻԱ ԹՂԹԻ ՎՐԱ

ՄՈՒՔԳԵՆԻ (VI), ՎՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) և ՎՈՒՅՐԱՄԻ (VI) բաժանումը եվ տՈՒՑՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹՔՈՒՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԱՂԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

### Ձ. Ձ. ՏԵՐՄԵՆՋՅԱՆ և Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Քրոմատագրաֆիական եղանակով թղթի վրա հետազոտված է մոլիբդեն (VI), վանադիում (V) և վոլֆրամ (VI) իոնների բաժանումը թրթնչկաթթու, գինեթթու, կիտրոնաթթու, ինչպես նաև նրանց աղերը պարունակող լուծույթներում, աղաթթվի և ալկալու լուծույթների ներկայությամբ:

Ցույց է տրված, որ նշված իոնների բաժանման համար որպես շարժուն ֆազ կարելի է կիրառել 0,0001—0,001 M կիտրոնաթթվի կալիումական աղի լուծույթ:

THE SEPARATION AND IDENTIFICATION OF MOLYBDENUM  
VANADIUM AND TUNGSTEN IN SOLUTIONS OF ORGANIC  
ACIDS AND THEIR SALTS

Z. Z. TERMENJIAN and D. S. GAYBAKIAN

The chromatographic behaviour of molybdenum (VI), vanadium (V) and tungsten (VI) in solutions containing organic acids and their salts has been studied by paper chromatography.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. T. Nascutlu Studii Si Cercetari chim. Acad. RPR, 13, 1025 (1965).
2. T. Nascutlu Rev. roumaine chim., 12, 839 (1967).
3. A. Witwit, R. Magee, C. Wilson, „Talanta”, 9, June, 495 (1962).
4. R. Bhatnagar, K. Sharmak, Indian J. Appl. Chem., 29, 133 (1966).
5. Ху-Чжу-Да, Це Сю-Цзень, Хуахуе tongbao № 5, 312 (1963). [РЖХим, 22Г46 (1964)].