

鈳 鉬 鎢 的 紙 上 色 譜 分 离 I*

鄒 时 復** 梁 树 权

(中国科学院化学研究所)

鈳、鉬在自然界中常一同出現。在合金鋼和非鉄合金中,鈳、鉬和鎢常为重要成分。故此三元素之分离及檢定为分析工作者所注意之問題。

Pollard 等^[1]曾涉及鈳、鉬、鎢之分离。我們重复其工作,找出其缺点为(1)鈳和鉬拖尾現象严重,有交錯地帶;(2)鎢在原地不动,其中会多少吸留一部分鉬。随后 Lacourt 等发表鉬、鈳^[2]与鎢^[3]和多种元素的紙色譜定量分离,及此三种元素的微量測定。Anderson 等^[4]用丁醇及各种有机酸作展开剂,找出鈳、鉬之 R_F 值甚小(0.1 左右)而鎢几乎不移动(0—0.06)。Blasius 等^[5]利用草酸根絡合物分离鉬、鎢,結果尚佳,但未試驗鈳。

总觀前人的工作以及本試驗室初步实验的結果,認為应该解决下列兩問題。即鈳、鉬拖尾現象与鎢在原地(始点)沉淀以致有吸留一部分鉬之可能。关于前者只要在色譜展开时能維持該兩元素于一定价数及(或)聚合状态便可避免拖尾;而鎢如能以可溶的稳定形态存在即不致沉淀。因此尝试在展开剂中加一定量的过氧化氢,使三元素均以过氧酸(per-acids)的形态^[6]而分离。結果找出这样不但避免鎢在原地沉淀而且还克服鈳、鉬拖尾現象的缺点。結果頗佳,惜鈳所留之痕跡与鎢斑点尚略有交錯之处(展开剂 1—3)。展开剂 1—5 均可达到鈳与鉬、鉬与鎢、及鉬与鈳、鎢分离的目的。展开剂中用过硫酸銨代替过氧化氢的結果不佳(展开剂 6,7; 展开剂組成見表 1)。

实 驗 部 分***

濾紙: 德国 Dassel, S & S 2040a。裁成寬 1.5 厘米,長 25—30 厘米的紙条。

試剂: 所用无机鹽均为分析純及有机試剂为純品****。鈳和鉬的溶液为 0.02M 而鎢的溶液为 0.05M。

显色剂: 溶半克單宁、半克醋酸鈉于 15 毫升水中。使用时新鮮配制。

实验步骤: 置一滴試液(0.01 毫升)于濾紙条之一端。干燥后,移入密閉色譜缸(直徑 18 厘米,高 48 厘米的标本瓶)中,在溶剂蒸汽中饱和四至六小时。繼下行或上行展开。展开后,將紙条在空气中干燥,或用热空气吹干,以逐去溶剂。繼用單宁溶液显色。鈳呈藍色,鉬呈黃色而鎢呈棕黃色。

* 1958 年四月二十九日收到。本文曾在今年四月在北京举行的“中华人民共和国地質部第一屆實驗室工作會議”宣讀。

** 山东大学化学系講師。此系在本所进修的工作之一。

*** 南开大学化学系潘靜芬同志在本所进修时参加实验工作,敬致謝忱。

**** 鉬酸銨和鈳酸鈉均为 Baker, C. P. analyzed。鎢酸鈉(Schering Kahlbaum, P. A.), 醋酸鈉和正丁醇(北京試剂厂、分析純)。二氧六环(E. Merck, 色譜用)。苯醌丙酮(B.D. H., fine chemical)。过氧化氢, 30%(E. Merck, Perhydrol)。單宁(Fisher Scientific Co, Cat. No. A-310)。

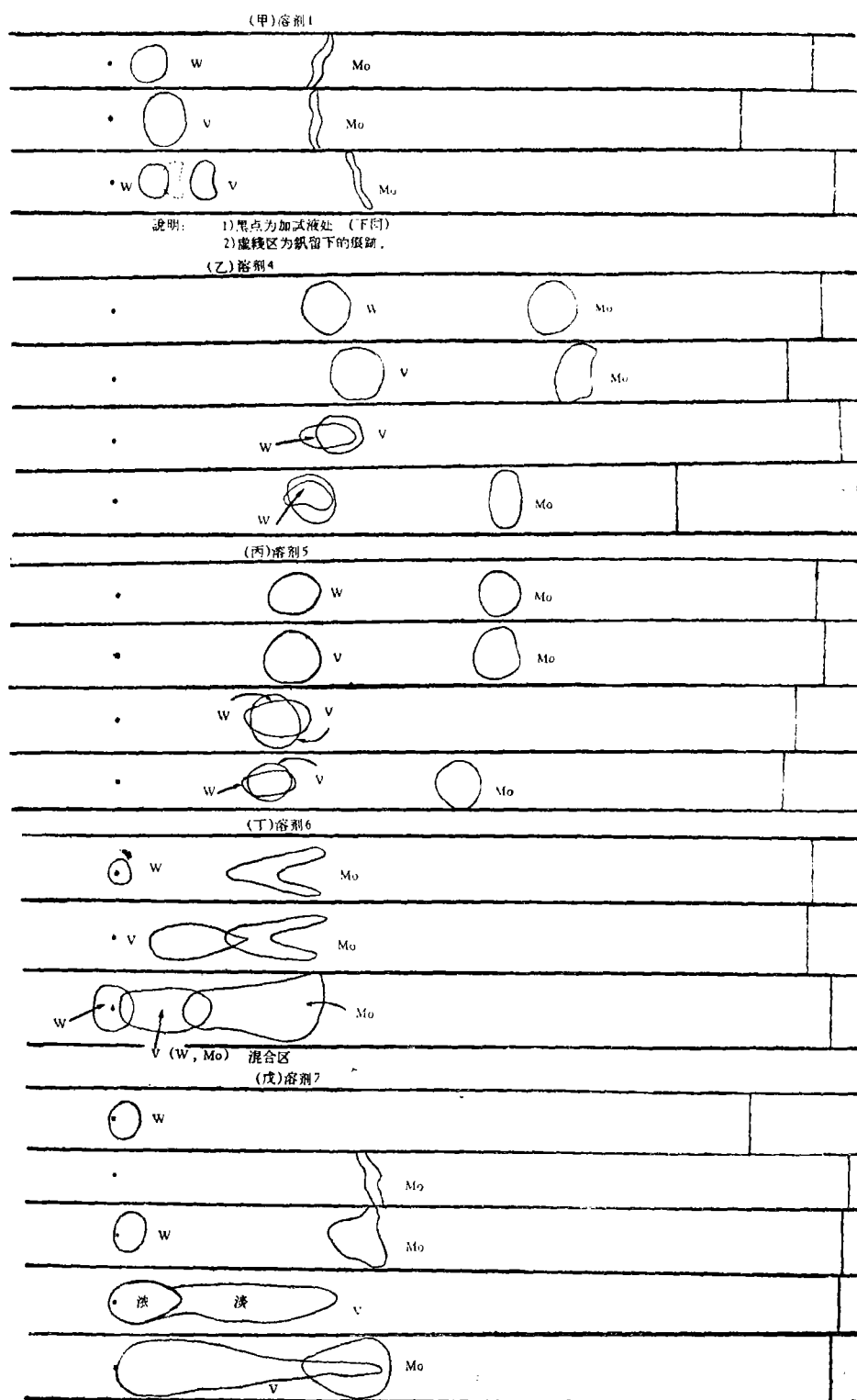


图 1 用各溶剂所获的色谱图

所用展开剂的組成及試驗結果見表 1。图 1 为典型的色譜。

表 1 展开剂的組成及鈳、鉍、鎢的 R_F 值

溶 剂 編 号	展 开 剂 組 成	单独存在时的 R_F 值			混合物中的 R_F 值			备 註
		V	Mo	W	V	Mo	W	
1	20毫升正丁醇 1毫升30% H_2O_2 5毫升1N HNO_3 饱和之	0.09	0.33	0.05	0.09 — 0.11	0.36 0.33 0.37	— 0.06 0.06	1. 室溫 23°; 下行展开 2. 混和物中, 鈳所留之痕 跡与鎢稍有交錯
2	20毫升正丁醇 1毫升30% H_2O_2 5毫升0.1N HNO_3 饱和之	0.09	0.33	0.05	0.08 — 0.09	0.33 0.29 0.34	— 0.04 0.05	同上
3	20毫升正丁醇 5毫升30% H_2O_2 5毫升1N HNO_3 饱和之	0.18	0.34	0.10	0.17 — 0.14	0.35 0.34 0.37	— 0.10 0.10	1. 室溫 28°; 上行展开 2. 混和物中, 鈳、鉍、鎢 之濃度分別为 0.01, 0.005, 0.02M 3. 噴單宁后显色較慢, 需 四小时方見清晰斑点
4	25毫升正丁醇 5毫升30% H_2O_2 5毫升二氧六环 5毫升1N HNO_3	0.35	0.62	0.32	0.31 — 0.33 0.34	0.64 0.60 — 0.63	— 0.30 0.32 0.33	1. 室溫 23°; 下行展开 2. 混和物中, 鈳鎢几乎重 叠
5	25毫升正丁醇 5毫升30% H_2O_2 0.5克苯醌丙酮 5毫升1N HNO_3	0.24	0.54	0.21	0.23 — 0.24 0.25	0.52 0.59 — 0.53	— 0.25 0.24 0.25	1. 室溫 23°; 下行展开 2. 混和物中, 鈳鎢重叠
6	20毫升正丁醇 1克 $(NH_4)_2S_2O_8$ 5毫升0.05N HNO_3 饱和之	0.09	0.26	0.01	0.09 —	0.22 0.18	— 0.01	1. 室溫 23°; 下行展开 2. 鈳、鎢扩散頗严重, 因之 兩者交錯
7	25毫升正丁醇 1克 $(NH_4)_2S_2O_8$ 5毫升1N H_2SO_4	0.03	0.35	0.01	0.05 —	0.32 0.30	— 0.01	1. 室溫 22°; 下行展开 2. 鈳拖尾严重, 故 R_F 值 不准确

展开剂 1、2、3 号的組成中仅酸度或过氧化氢量稍有不同, 所得結果基本一致 (3 号在 28° 展开, 比其他兩展开剂高五度, R_F 亦略高些)。鈳和鎢成圓斑, 鉍呈帶形。可用于鈳、鉍、鎢三者的分离。

展开剂 4 和 5 号不同之处, 在后者以半克苯醌丙酮代前者之五毫升二氧六环。4 号的 R_F 值比 5 号的約高 0.1 單位, 而展开剂 4、5 的 R_F 值均比用展开剂 1—3 的 R_F 值大数倍。单独与混和时 R_F 改变不大。三种离子大体成圓斑, 扩散約为原点二倍。鈳、鎢几乎重叠, 鈳略在前。檢定时可先噴以碱性單宁試液, 鈳呈藍色斑。描下后, 再噴以 1N 鹽酸。此时鈳退色而鎢呈棕黃色斑。可用于分离鈳、鉍; 鉍、鎢; 及鉍与鈳、鎢。

在展开剂 6 号試用过硫酸銨代过氧化氫。鎢成圓斑,几乎停留在原点。鈮、鉬有扩散現象,約为原斑点三倍,并略有拖尾現象。鉬在混和物中較之单独存在时拖尾更严重。以硫酸代展开剂 6 之硝酸得展开剂 7。在此展开剂中鈮拖尾严重,且不易显色(往往需噴單宁三次,每次相隔五分鐘)。此二展开剂虽能分离鉬、鎢,但不及用过氧化氫甚多。且鎢亦几乎不动。

摘 要

本文借过氧化氫与鈮、鉬及鎢形成可溶而稳定的过氧酸作紙上色譜分离,繼用單宁溶液显色。曾試驗七种不同成分的展开剂。其中以正丁醇-过氧化氫-硝酸(展开剂 1—3)分离較好。如再加二氧六环(展开剂 4)則此三元素的 R_F 值增大数倍而鈮、鎢分离不开。利用过氧酸的形成可避免鎢停留在原点和鈮、鉬的拖尾現象。

参 考 文 献

- [1] F. H. Pollard, J. F. W. McOmie and H. M. Stevens, *J. Chem. Soc.* 1863 (1951).
- [2] A. Lacourt *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 8, 444 (1953).
- [3] A. Lacourt and G. Sommereyns, *Mikrochim. Acta* 604 (1954).
- [4] J. R. A. Anderson and E. C. Martin, *Anal. Chim. Acta* 13, 253 (1955).
- [5] E. Blasius und A. Czekay, *Z. Anal. Chem.* 156, 81 (1957).
- [6] F. Feigl and I. D. Raacke, *Anal. Chim. Acta* 1, 317 (1917).

ON THE SEPARATION OF VANADIUM, MOLYBDENUM AND TUNGSTEN WITH PAPER CHROMATOGRAPHY I.

TZOU SHIH-FU and LIANG SHU-CHUAN

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Peking)

ABSTRACT

The method of Pollard *et al.* [*J. Chem. Soc.* 1863 (1951)] possesses the disadvantages that (a) tailing takes place in the case of vanadium and molybdenum, and (b) tungsten remains at the original spot, which tends to retain some molybdenum. It is expected to solve these troubles by keeping the valency and the state of association unchanged during elution, and confining the elements tested in the form of stable and soluble complexes. The per-acids formed by these three elements and hydrogen peroxide [Feigl and Raacke, *Anal. Chim. Acta* **1**, 317(1947)] were tried and found to be satisfactory.

Seven eluents were tested. Eluents no. 1—3 consist of *n*-butanol — H_2O_2 — HNO_3 in slightly different ratios, the R_F values found are practically the same. By incorporating dioxane or benzoylacetone into the eluents mentioned, we have eluents no. 4 and 5 respectively. The R_F values for these three elements with eluents 4 and 5 are several fold greater than those with eluents no. 1 and 2. In eluents no. 6 and 7, ammonium persulfate is used instead of hydrogen peroxide. The results for the latter two eluents are not promising; as the spots of vanadium and tungsten diffuse pronouncedly and the latter does not move practically ($R_F = 0.01$).

The R_F values of these three elements when chromatographed singly and admixed are given in Table 1. Figure 1 shows some typical chromatograms.

The separations of V(V) Mo(VI), and W(VI), from one other are possible with eluents no. 1—3. With eluents no. 4 and 5, it is possible to separate V from Mo, Mo from W, and Mo from both V and W, but it is impossible to separate V and W. With eluents no. 6 and 7, it is possible only to separate Mo from W, and V from Mo.