

CHROM. 8108

DAS VERHALTEN VON MOLYBDÄN(VI) UND MOLYBDÄN(V) AUF DEXTRAN- UND POLYACRYLAMIDGELEN

H. M. ORTNER und H. DALMONEGO

Metallwerk Plansee AG & Co. KG., A-6600 Reutte, Tirol (Österreich)

(Eingegangen am 3. Dezember 1974)

SUMMARY

Behaviour of molybdenum(VI) and molybdenum(V) on dextran and polyacrylamide gels

The chromatographic behaviour of molybdate(VI) and molybdate(V) solutions on Sephadex G-10 and of molybdate(VI) solutions on Bio-Gel P-2 was investigated. Strongly increasing chelate complex formation with the gel matrix was observed with decreasing pH values for molybdates(VI) on Sephadex G-10 and on Bio-Gel P-2, the chelation still being more pronounced on the latter. Molecular sieve effects were observed between pH 10 and 4.0 on Sephadex G-10. Two species of pentavalent molybdates separated on Sephadex G-10. The character of 0.1 M aqueous solutions of Mo(VI), W(VI), V(V) and Re(VII) is compared by aid of elution profiles at pH 10, 6 and 3 on Sephadex G-10.

EINLEITUNG

Das chromatographische Verhalten von Wolfram(VI)^{1,2}, Vanadin(V)³ und Rhenium(VII)⁴ an Dextran- und Polyacrylamidgelen wurde bereits eingehend untersucht. Auch über das Verhalten von Molybdän(VI) an Dextran- und Polyacrylamidgelen sowie an Bio-Glas liegen schon Beobachtungen vor⁵⁻⁷. Eine systematische Untersuchung der pH-Abhängigkeit des Sorptionsverhaltens von Molybdän(VI) auf Dextran- und Polyacrylamidgelen steht jedoch bislang noch aus und ist Ziel dieser Arbeit. Anschliessend an diesbezügliche Experimente wird das Verhalten von Wolfram(VI), Molybdän(VI), Vanadin(V) und Rhenium(VII) an Dextran- und Polyacrylamidgelen vergleichend diskutiert. Zunächst erscheint es zweckmässig, einen kurzen Überblick über Vorstellungen betreffend das Verhalten von Molybdän(VI) in wässriger Lösung zu geben.

ZUR CHEMIE DES MOLYBDÄNS(VI) IN WÄSSRIGER LÖSUNG

Wie bei Wolfram(VI)¹ und Vanadin(V)³ treten auch bei Molybdän in schwach sauren Lösungen gewisse Polymerisationsgrade bevorzugt auf, wobei jedoch über Existenzbereiche und Ausmass der Bildung dieser Körper weitgehende Unklarheit

herrscht. Zum Unterschied von Vanadin(V) und Wolfram(VI) dürfte einerseits die Zahl an definierten Isopolysäuren grösser sein, andererseits überlappen sich die Existenzbereiche der einzelnen Spezies noch stärker. Die Gleichgewichte stellen sich schneller ein als bei Vanadin und Wolfram. Auch die Komplexbildungstendenz des Molybdäns ist wesentlich ausgeprägter als die des Wolframs. Somit gilt die Chemie des Molybdäns als die komplizierteste aller Übergangselemente.

Lindqvist⁸ schlägt aufgrund spektralphotometrischer Untersuchungen ohne nähere Angabe über diesbezügliche pH-Bereiche folgende Kondensationsreihe vor:

Monomolybdat \rightarrow Heptamolybdat \rightarrow Oktamolybdat \rightarrow Ausfällung

Busev⁹ beschreibt eine andere pH-Abhängigkeit:

pH 14 \leftarrow Monomolybdat \rightarrow pH 6.5 \leftarrow Trimolybdat \rightarrow pH 4.5 \leftarrow Hexamolybdat \rightarrow pH 1.5 \leftarrow Ausfällung

Cooper und Salmon¹⁰ geben die Existenz von Tetra- und Dekamolybdaten an. Jander *et al.*¹¹ postulierten in ihrer Pionierarbeit Ionen mit 3, 6, 12 und 24 Molybdänatomen. Frey¹² behauptet, dass zwischen pH 4 und 6.1 Dimolybdate dominieren. Nach neueren Ergebnissen von Souchay¹³ soll ab pH 5 bis 4 $[H^+]/[MoO_4^{2-}] = x = 1.14$ $Mo_7O_{24}^{6-}$ dominieren. Ab pH 4 bis 3 ($x = 1.5$) wandelt sich dieses Heptamolybdat in $HMo_6O_{21}^{6-}$ und andere Hexamolybdate verschiedenen Protonierungsgrades um. Dabei ist die Existenz anderer Formen zwischen $x = 1.0$ und 1.5 nicht ausgeschlossen.

EXPERIMENTELLES

Geräte

Für die Säulenchromatographie wurden selbstgefertigte Säulen aus Plexiglas verwendet. Die Proben- und Elutionsmittelaufgabe erfolgte mit einer peristaltischen Pumpe 4912A von LKB (Bromma, Schweden). Zur Fraktionssammlung wurde ein LKB 7000 UltroRac mit Tropfenzähler verwendet.

Zur röntgenfluoreszenzspektrometrischen Molybdänbestimmung in den Fraktionen der Säuleneluate stand ein Philips Sequenzspektrometer PW 1220/C zur Verfügung. Die Messungen wurden unter folgenden Messparametern durchgeführt: Goldröhre, 50 kV, 40 mA; PVC-Probenbehälter mit Boden aus 6 μ m Mylarfolie und mit Deckel; LiF(200)-Kristall; feiner Kollimator (Lamellenabstand 160 μ m); Zählzeit 20 oder 40 sec; Messungen an der Molybdän- $K_{\alpha 1,2}$ -Linie in 1. Ordnung mit Szintillationszähler; automatische Impulshöhendiskriminierung durch Kristallabschwächer für LiF und festem Fenster.

Materialien

Sephadex G-10 (fine) wurde von Pharmacia (Uppsala, Schweden) bezogen, 200–400 mesh Bio-Gel P-2 von Bio-Rad Labs. (Richmond, Calif., U.S.A.). MoO_3 (doppelt sublimiert) stammte aus eigener Produktion. Alle übrigen Reagenzien waren z.A. Reagenzien von Merck (Darmstadt, B.R.D.).

Herstellung der Molybdat(VI)-Ausgangslösungen

Lösungsmodus: $NaOH$. Es wurden 5 ml 3 M $NaOH$ (= 15 mmole) pro Gramm MoO_3 (= 7 mmole) verwendet. Die entsprechende MoO_3 -Menge wurde jeweils in etwa 80 ml Wasser suspendiert und durch Natronlaugenzugabe unter leichtem Erhitzen gelöst. Dann wurde auf 100 ml aufgefüllt.

Lösungsmodus: NH_3 . Zur Lösung in konz. Ammoniak (min. 25 %, Dichte 0.91) wurden 2 ml Ammoniak (= 26 mmole) auf 1 g MoO_3 verwendet. Wieder wurde das MoO_3 in ca. 80 ml Wasser suspendiert und durch Ammoniakzugabe in der Siedehitze gelöst. Die Lösung wurde jeweils solange unter eventueller weiterer Wasserzugabe gekocht, bis kein Ammoniak mehr abdampfte.

Die pH-Einstellung der Ausgangslösungen erfolgte im sauren Bereich unter langsamer, tropfenweiser Zugabe von 6 M HCl bei starkem Rühren, im alkalischen Bereich durch tropfenweise Zugabe von 3 M NaOH oder von konz. Ammoniak.

Herstellung der Molybdän(V)-Ausgangslösungen

1 g MoO_3 wurde in 20 ml Wasser suspendiert und in 2 ml konz. NH_3 in der Wärme gelöst. Dann wurden 20 ml 2 N HCl und 10 g Hydrazindichlorid zugegeben. Die Lösung wurde etwa 10 min gekocht und auf 50 ml aufgefüllt. Mit konz. NH_3 wurde auf pH 2.5 gebracht. Dabei fällt ein Konzentrationsniederschlag aus, der nach nochmaligem Aufkochen abfiltriert wurde. Das dunkelrote Filtrat wurde auf die Säule aufgegeben.

Säulenchromatographie

Parameter für Versuche auf Sephadex G-10: Säulenbett: 10×3.0 cm (= 70.7 ml) Sephadex G-10 fine; Durchflussgeschwindigkeit: 14 ml/h cm^2 (= 100 ml/h); Aufgabevolumen: jeweils 5.0 ml; Fraktionsvolumen: 5.0 ml; Zimmertemperatur (18–22°); Zwischenkornvolumen $v_0 = 26.7$ ml; inneres Gelvolumen $v_i = 17.0$ ml; die pH-Einstellung des Elutionsmittels erfolgte jeweils mit HCl für pH < 6.0 und mit NH_3 bzw. NaOH für pH > 7.0 (mit NH_3 bei Lösungsmodus NH_3 , mit NaOH bei Lösungsmodus NaOH).

Parameter für Versuche auf Bio-Gel P-2: Säulenbett: 25×1.90 cm (= 71 ml) Bio-Gel P-2, 200–400 mesh; Durchflussgeschwindigkeit: 17.5 ml/h cm^2 (= 50 ml/h); Aufgabevolumen: 5.0 ml; Fraktionsvolumen: 5.0 ml; Zimmertemperatur; Zwischenkornvolumen $v_0 = 31.3$ ml; errechnetes totales inneres Gelvolumen $v_i = 24.5$ ml; pH-Einstellung des Elutionsmittels mit HCl.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Das Verhalten von Molybdän(VI) auf Sephadex G-10

Die Versuche zum Verhalten von Molybdaten auf Sephadex G-10 sind in Tabelle II zusammengefasst. Fig. 1 zeigt Elutionsprofile von 0.1 M Molybdatlösungen auf G-10 in Abhängigkeit vom pH-Wert. Die Elutionsprofile weisen durchwegs lediglich einen meist sehr breiten Peak auf, der sich gewöhnlich von v_0 bis $v_0 + v_i$ erstreckt. Dies bestätigt sowohl die Vielfalt der Spezies als auch die sich weitgehend überlappenden Existenzbereiche.

Bereits bei pH 10.0 erscheint Mo ab v_0 im Eluat. Das Peakelutionsvolumen entspricht innerhalb der Messgenauigkeit dem Wert $v_0 + v_i$. Der Peak ist weitgehend symmetrisch. Komplexbildungstendenz zur Dextranmatrix besteht daher bei diesem pH noch keine. Letztere ist auch bei pH 6.0 noch relativ schwach. Die Ausbeute ist quantitativ und das Tailing gering. Das Peakelutionsvolumen ist gegenüber pH 10 unverändert. Der Peak ist interessanterweise schmaler als der bei pH 10. Dies könnte geringere Speziesvielfalt bei pH 6 bedeuten. Bei pH 4 tritt bereits überaus starke Sorp-

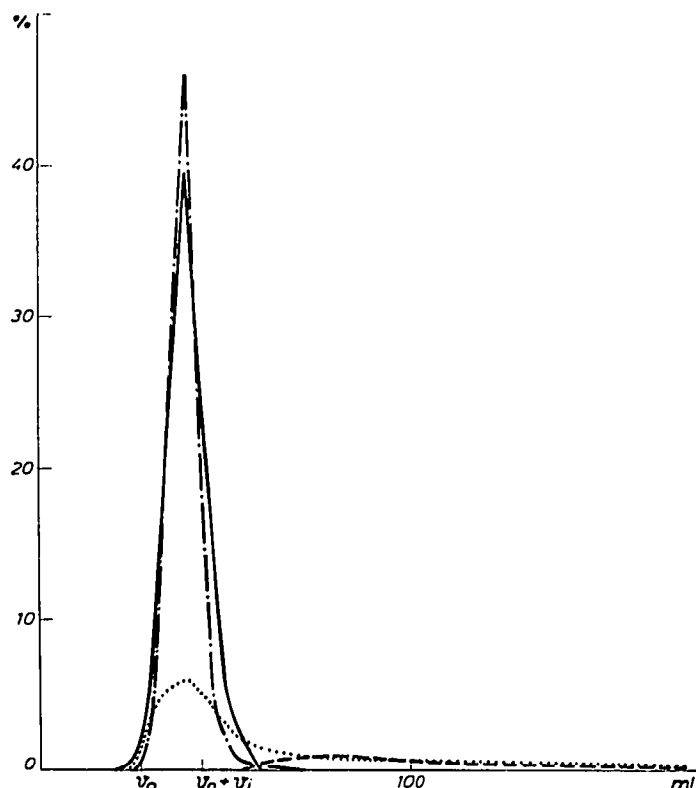


Fig. 1. Elutionsprofile von frischen 0.1 *M* Molybdatlösungen auf Sephadex G-10 in Abhängigkeit vom pH-Wert. —, pH 10.0 (Versuch Nr. 1, Tabelle II); — · —, pH 6.0 (Versuch Nr. 2, Tabelle II); · · · · ·, pH 4.0 (Versuch Nr. 8, Tabelle II); — — —, pH 3.0 (Versuch Nr. 10, Tabelle II). Lösungsmodus NaOH in allen Fällen; v_0 = Zwischenkornvolumen der Säule; $v_0 + v_t$ = Elutionsvolumen für eine Substanz mit völlig gleichmässiger Verteilung auf mobile und Gelphase.

tion ein, wie aus dem ausgeprägten Tailing und der geringen Ausbeute hervorgeht. Immerhin beginnt das Elutionsprofil noch bei v_0 und das Peakelutionsvolumen liegt bei $v_0 + v_t$. Bei pH 3 überdeckt die Chelatkomplexbildung alle anderen Effekte.

Die Abhängigkeit der Sorptionstendenz vom Lösungsmodus bzw. von der Art des Gegenkations zum Isopolyanion wird durch Gegenüberstellung der entsprechenden Säulenversuche in Tabelle I deutlich. Die bei pH 6.0 nach Auflösung in NH_3 durchgeführten Versuche zeigen gegenüber vergleichbaren Versuchen nach Lösung in NaOH schlechtere Ausbeuten. Bei sinkendem pH-Wert manifestiert sich die höhere Sorptionstendenz nach Auflösung in NH_3 durch Elutionsverzögerung. Die Ausbeuten sind hier sowohl nach NaOH als auch nach NH_3 -Lösung sehr niedrig. Besonders deutlich ist die Ausbeuteabnahme für 0.01 *M* Lösungen bei pH 6.0. Interessanterweise liegen beide K_d -Werte niedrig, so dass eine einheitlichere, etwas höhermolekulare Speziesart vorzuherrschen scheint. Gealterte Lösungen neigen im Neutralbereich zu stärkerer Sorption mit schlechterer Ausbeute (Versuch Nr. 3 und 6); bei pH 3 bleibt die Ausbeute gleich, der Peak wird jedoch breiter. Die Peakelutionszone erstreckt sich

TABELLE I

UNTERSUCHUNGEN ZUR ERHÖHTEN MOLYBDÄNSORPTION NACH AUFLÖSUNG IN AMMONIAK

Abkürzungen: Konz. = Konzentration; A.d.L. = Alter der Ausgangslösung; LM = Lösungsmodus (vgl. Experimentelles).

Vers. Nr. in Tabelle II	Konz. (M)	pH	A.d.L.	Ausbeuten (%)		K_d -Wert	
				LM:NaOH	LM:NH ₃	LM:NaOH	LM:NH ₃
2, 5	0.1	6	frisch	99	75	0.93	0.93
3, 6	0.1	6	2d, 3d	90	45	0.70	0.87
4, 7	0.01	6	frisch	103	56	0.70	0.60
8, 9	0.1	4	frisch	41	43	0.93	1.1
10, 11	0.1	3	frisch	12	16	3.0	3.3

über etwa 20 ml. Hier stehen offenbar bei starker Sorption eine Reihe von Spezies im Gleichgewicht.

Der Effekt der verstärkten Sorption bei Anwesenheit von NH_4^+ wurde zuvor bereits bei Batchversuchen beobachtet und zur Ausarbeitung einer Molybdänmatrix-Abtrennmethode zwecks Alkali- und Erdalkalispurenanalyse in Molybdän und Molybdänverbindungen ausgenutzt⁵. In dieser Arbeit wird auch näher auf das Reaktionsschema für Molybdän(VI) mit aliphatischen Polyhydroxoverbindungen eingegangen. Wie bei Wolfram(VI)¹, Vanadin(V)³ und Rhenium(VII)⁴ werden auch bei der Komplexbildung des Molybdän(VI) mit den OH-Gruppen des Dextrangels OH' -Ionen frei.

Das Verhalten von Mo(V) auf Sephadex G-10

Nachdem Mo(V) als der gegenüber Mo(VI) weitaus bessere Chelatkomplexbildner bekannt ist, interessierte auch das Verhalten dieser Wertigkeitsstufe gegenüber Dextrangelen. Ein diesbezüglicher Versuch wurde auf derselben Säule und unter denselben Bedingungen wie für Mo(VI) durchgeführt. Die Aufgabelösung (5 ml) war etwa 0.1 M und hatte einen pH-Wert von 2.5. Die Elution erfolgte mit 1 M NH_4Cl -Lösung bei pH 2.5 und bei 60 ml/h. Es wurde die Ausbildung einer hellbraunen, mobilen und dunkelbraunen, stationären Zone beobachtet. Gegen Säulenmitte wurde auch die hellbraune Zone stationär. Letztere war jedoch mit ÄDTA, pH 6.0 sehr zögernd eluierbar, die dunkelbraune Zone widerstand allen Elutionsversuchen. Durch einen Parallelversuch ohne Molybdän wurde bewiesen, dass beide Zonen keineswegs etwa durch das ebenfalls mit aufgegebene Hydrazindichlorid hervorgerufen wurden, sondern eindeutige Mo(V)-Komplexe mit dem Sephadex darstellten. Offenbar tritt demnach auch Mo(V) in zumindest zwei Spezies auf, was bis jetzt nicht bekannt war.

Das Verhalten von Mo(VI) auf Bio-Gel P-2

Es wurden lediglich zwei Versuche auf Bio-Gel P-2 durchgeführt. Der erste Versuch mit einer frischen, 0.1 M Aufgabelösung von pH 4.0 (Lösungsmodus: NaOH) ergab bereits überaus starke Sorption unter schwacher Gelbfärbung. Erste Mo-Spuren waren ab 62 ml im Eluat nachweisbar, also erst nach $v_0 + v_i$ (= 55.8 ml). Der zweite Versuch mit einer frischen, 0.1 M Aufgabelösung von pH 3.0 ergab eine Ausbeute von nur 9% zwischen 75 und 150 ml. Der Rest ist erst durch langwierige

TABELLE II
SÄULENCHROMATOGRAPHISCHE VERSÜCHE ZUM VERHALTEN VON MOLYBDÄN(VI) AUF SEPHADEX G-10

Abkürzungen und Erläuterungen: Nr. = Versuchsnummer; Konz. = Aufgabekonzentration; pH = pH-Wert der Aufgabelösung und der Elutionslösung (z.B. pH = 3.0; Elution mit 0.001 M HCl); A.d.L. = Alter der Lösung; LM = Lösungsmodus; Gesamtausbeute = Angabe in % der Aufgabemenge, gemessen bis ... ml Elutionsvolumen; Peak, ml = Angabe des Elutionsvolumenbereiches im Elutionsprofil.

Nr.	Konz. (M)	pH	A.d.L.	LM	Gesamtausbeute		Peak ml	K_F -Wert	Bemerkungen
					%	ml			
1	0.1	10.0	frisch	NaOH	98	60	40.0-45.0	0.93	Peak symmetrisch, jedoch relativ breit
2	0.1	6.0	frisch	NaOH	99	75	40.0-45.0	0.93	Peak schwache Schwanzbildung, ganz schmaler als bei Nr. 1
3	0.1	6.0	2d	NaOH	90	140	36.0-41.0	0.70	ausgeprägte Schwanzbildung
4	0.01	6.0	frisch	NaOH	103	60	35.5-40.5	0.70	geringe Schwanzbildung
5	0.1	6.0	frisch	NH ₃	75	180	39.5-44.5	0.93	ausgeprägte Schwanzbildung
6	0.1	6.0	3d	NH ₃	45	100	39.0-44.0	0.87	ausgeprägte Schwanzbildung, Peak sehr breit
7	0.01	6.0	frisch	NH ₃	56	60	34.0-39.0	0.60	geringe Schwanzbildung
8	0.1	4.0	frisch	NaOH	41	200	40.0-45.0	0.93	ausgeprägte Schwanzbildung
9	0.1	4.0	frisch	NH ₃	43	200	43.0-48.0	1.1	ausgeprägte Schwanzbildung
10	0.1	3.0	frisch	NaOH	12	220	74.5-79.5	3.0	ausgeprägte Schwanzbildung
11	0.1	3.0	frisch	NH ₃	16	220	80.0-85.0	3.3	ausgeprägte Schwanzbildung
12	0.1	3.0	2d	NH ₃	15	220	62.5-82.5	2.7	ausgeprägte Schwanzbildung, breite Peakelutionsvolumenzone

TABELLE III

VERGLEICH DER GESAMTAUSBEUTEN UND K_F -WERTE VON ELUTIONSPROFILIEN FRISCHER 0.1 M LÖSUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT VOM pH-WERT

Die Angaben beziehen sich auf die in Fig. 2 dargestellten Elutionsprofile. Die Gesamtausbeuten sind ausgedrückt in % der Aufgabemenge, gemessen bis ... ml Elutionsvolumen. Für Mo und W sind die Werte für Lösungsmodus NaOH tabelliert. Für V(V) sind die Werte für pH 4.0 tabelliert. 0.1 M Vanadat-lösungen sind bei pH 3.0 nicht mehr beständig.

Gesamtausbeuten		K_F -Werte der Peaks											
		pH = 10.0		pH = 6.0		pH = 4.0		pH = 3.0		pH = 10.0		pH = 6.0	
%	ml	%	ml	%	ml	%	ml	%	ml	Höher-molekularer Peak	Nieder-molekularer Peak	Höher-molekularer Peak	Nieder-molekularer Peak
V(V)	100	80	99	110	99	140				1.26	0.39	1.27	0.64
Mo(VI)	98	60	99	75			12	220	0.93	—	—	—	—
W(VI)	99	65	68	150			45	150	0.97	0.61	≈1.6	0.31	≈1.7
Re(VII)	98	140	102	140			101	190	4.53	—	4.56	—	4.83

Elution mit ÄDTA, pH 6.0 desorbierbar. Wie üblich wirkt auch hier Bio-Gel P-2 wesentlich stärker komplexierend als Sephadex.

Vergleich des Verhaltens von Molybdän(VI), Wolfram(VI), Vanadin(V) und Rhenium(VII) an Sephadex G-10

Ein prinzipieller Vergleich des Verhaltens von Vanadaten, Molybdaten und Wolframaten an Dextrangelen wurde bereits anderswo angestellt³. Hier soll anhand von Elutionsprofilen frischer, 0.1 M Lösungen von Vanadin, Molybdän, Wolfram und Rhenium die pH-Abhängigkeit des Verhaltens dieser Elemente an Sephadex G-10 Säulen aufgezeigt werden. Die entsprechenden Elutionsprofile für V, W und Re wurden früheren Arbeiten entnommen^{1,3,4} und sind zusammen mit jenen des Mo in Fig. 2 dargestellt. In Tabelle III finden sich die zugehörigen chromatographischen Ausbeuten sowie die K_d -Werte der Peaks.

Zunächst fällt das vollkommen andersartige Verhalten von Rhenium bei allen drei dargestellten pH-Werten auf. Rhenium unterliegt bereits im alkalischen Bereich einer spezifischen Sorption an der Dextranmatrix⁴. Eine Chelatkomplexbildung ist bei Rhenium erst bei pH 3.0 durch verhältnismässig geringfügige Schwanzbildung sowie durch eine Erhöhung des K_d -Wertes zu beobachten. Erst bei pH-Wert 2.0 und darunter dominiert auch bei Rhenium die Chelatkomplexbildung⁴. Vanadin zeigt bereits bei pH 10.0 schwache Chelatbildungstendenz, wie aus dem K_d -Wert von 1.26 ersichtlich ist. Für Mo und W ist bei diesem pH-Wert noch keine derartige Tendenz feststellbar. Für letztere ist jedoch schon bei pH 10 Isopolysäurebildung für 0.1 M Lösungen feststellbar: die Peaks erstrecken sich über den gesamten Bereich v_0 bis $v_0 + v_1$. Die K_d -Werte liegen allerdings noch bei 1.0. Auch die deutliche Bartbildung bei Vanadin lässt Isopolysäurebildung bei pH 10 erkennen. Die Gesamtausbeuten sind bei diesem pH-Wert noch für alle vier Oxoanionen quantitativ. Im Gegensatz dazu beträgt bei pH 6.0 die Ausbeute für Wolfram nur mehr 68%. Das Wolfram-Elutionsprofil ist in zwei Peaks aufgespalten, deren K_d -Werte auf die beiden konkurrierenden Effekte hinweisen: der erste Peak mit einem K_d -Wert von 0.61 umfasst 48% der Aufgabemenge und deutet auf einen beträchtlichen höhermolekularen Anteil bei diesem pH-Wert hin. Der zweite, flache Peak mit einem K_d -Wert >1 und starker Schwanzbildung beweist eine bereits ausgeprägte Chelatkomplexbildung niedrig molekularer Wolframanteile. Durch pH-Erhöhung bei Chelatkomplexbildung tritt darüber hinaus teilweise Dekondensation gewisser Polywolframatspezies auf², so dass der ursprüngliche Isopolysäureanteil in frischen, 0.1 M Wolframatlösungen über 50% beträgt. Auch bei Vanadin ist das Elutionsprofil bei pH 6.0 in zwei Peaks mit K_d -Werten von 0.39 und 1.27 aufgespalten. Der höhermolekulare Anteil des Elutionsprofils ist geringer als bei Wolfram, die Chelatbildung ist sehr stark ausgeprägt. Allerdings ist der zweite Peak unwesentlich zu höheren Elutionsvolumen verschoben. Dies deutet auf ausgeprägte Dekondensation auf der Säule hin. Kondensation und Dekondensation dürften schneller als bei Wolfram verlaufen. Molybdän wird in einem Peak unverändert bei $K_d \approx 1$ eluiert. Die Chelatbildungstendenz ist demnach auch bei pH 6.0 noch gering. Im Gegensatz dazu übertrifft sie bei pH 3.0 die des Vanadins und Wolframs bei weitem. Die Gesamtausbeute für Molybdän liegt bei diesem pH-Wert bei 12%, der K_d -Wert bei 3.0. Dekondensationsvorgänge verlaufen offenbar bei Molybdän besonders rasch und vollständig. Für Vanadin liegt die Ausbeute bei pH 4.0 überraschend hoch, nur das ausgeprägte Tailing des Peaks zeigt, dass auch starke

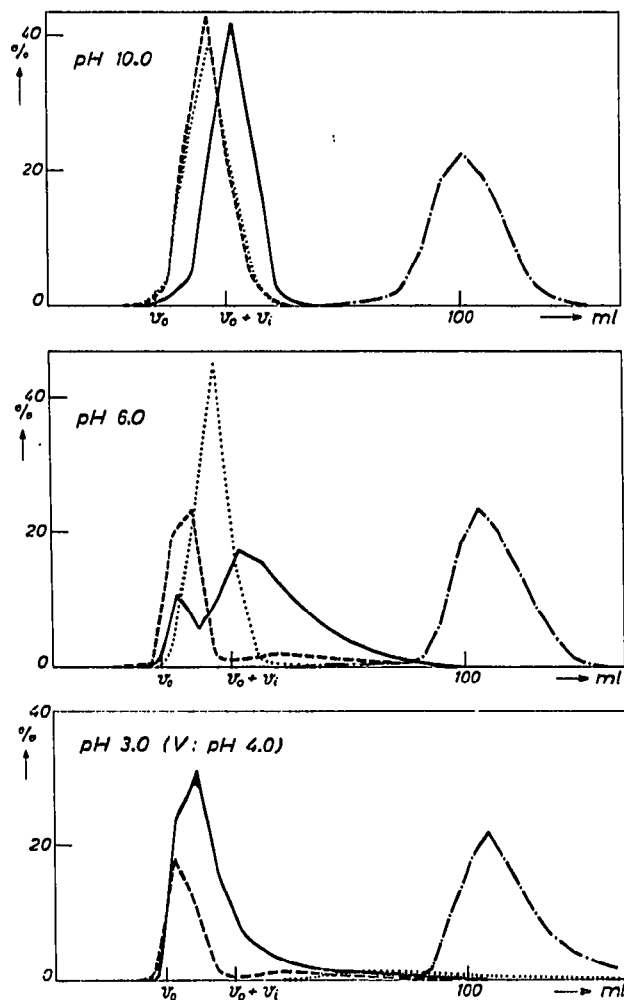


Fig. 2. Vergleich der Elutionsprofile von frischen 0.1 M Lösungen von V(V), Mo(VI), W(VI) und Re(VII) auf Sephadex G-10 in Abhängigkeit vom pH-Wert. —, Vanadin; ·····, Molybdän; ---, Wolfram; -·-, Rhenium. Lösungsmodus für Wolfram und Molybdän: NaOH. v_0 = Zwischenkornvolumen der Säule; $v_0 + v_i$ = Elutionsvolumen für eine Substanz mit völlig gleichmässiger Verteilung auf mobile und Gelphase.

Chelatkomplexbildung auftritt. Bei pH 3.0 ist eine 0.1 M Vanadatlösung nicht mehr beständig. Für Wolfram ist die Ausbeute auf 45% abgesunken. Dabei beinhaltet der höhermolekulare Peak allein 34.5% der Gesamtaufgabemenge. Der Rest unterliegt sehr starker Sorption.

Diese vergleichende Betrachtung des Verhaltens einzelner Isopolysäurebildner und des Rheniums an Dextrangelen zeigt, dass der Charakter einzelner Oxoanionen hier sehr gut zum Ausdruck kommt und dass wertvolle Rückschlüsse auf die Chemie dieser Ionen in wässriger Lösung möglich sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird das säulenchromatographische Verhalten wässriger Molybdän(VI)- und Molybdän(V)-Lösungen an Sephadex G-10 und das von Molybdän(VI)-Lösungen auch an Bio-Gel P-2 studiert. Für Molybdän(VI)-Lösungen beobachtet man stark steigende Chelatkomplexbildung mit der Gelmatrix bei sinkendem pH-Wert, wobei die Komplexbildung an Bio-Gel P-2 noch ausgeprägter ist als an Sephadex G-10. Für 0.1 M Molybdän(VI)-Lösungen sind jedoch auch Molekülsiebeffekte auf Sephadex G-10 in einem pH-Wert Bereich von 4.0–10.0 festzustellen. Zwei Arten fünfwertiger Molybdate verschiedener Sorptionstendenz werden auf Sephadex G-10-Säulen beobachtet. Der Charakter wässriger 0.1 M Lösungen von Mo(VI), W(VI), V(V) und Re(VII) wird anhand von Elutionsprofilen bei pH 10, 6 und 3 auf Sephadex G-10 diskutiert.

LITERATUR

- 1 H. M. Ortner, H. Krainer und H. Dalmonego, *J. Chromatogr.*, 82 (1973) 249.
- 2 H. M. Ortner, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 162.
- 3 H. M. Ortner und H. Dalmonego, *J. Chromatogr.*, 89 (1974) 287.
- 4 H. M. Ortner, *J. Chromatogr.*, 107 (1975) 335.
- 5 S. Karajannis, H. M. Ortner und H. Spitzzy, *Talanta*, 19 (1972) 903.
- 6 C. A. Streuli und L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, 40 (1968) 653.
- 7 N. Yoza, H. Matsumoto und S. Ohashi, *Anal. Chim. Acta*, 54 (1971) 538.
- 8 I. Lindqvist, *Acta Chem. Scand.*, 5 (1951) 568.
- 9 A. I. Busev, *Analytical Chemistry of Molybdenum*, Academy of Sciences of the USSR; Israel Program for Scientific Translations, Jerusalem, 1964.
- 10 M. K. Cooper und J. E. Salmon, *J. Chem. Soc. (London)*, (1962) 2009.
- 11 G. Jander, K. F. Jahr und W. Heukeskoeven, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 194 (1930) 383.
- 12 H. Frey, *Ann. Chim. (Paris)*, 18 (1943) 5.
- 13 P. Souchay, *Ions Minéraux Condensés*, Masson, Paris, 1969.