

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

II. РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI),
 ВАНАДИЯ (V), И ВОЛЬФРАМА (VI) В СРЕДЕ СОЛЯНОКИСЛЫХ
 РАСТВОРОВ СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАКЯН и М. М. АТУРЯН

Изучено поведение ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама методом восходящей тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое окиси алюминия. В качестве растворителя применялась смесь некоторых алифатических одноатомных спиртов с концентрированной соляной кислотой. Показано, что добавление соляной кислоты к метиловому, этиловому, пропиловому и изопропиловому спиртам повышает R_f всех ионов, но в разной степени. Максимальное значение R_f для этих ионов наблюдается при отношении 1:3. Для этилового пропилового и изопропилового спиртов наблюдается дифференциация лишь при наличии 10 мл кислоты. В этих условиях можно отделить рений от молибдена и ванадия, но не молибден от ванадия как в отсутствии, так и в присутствии соляной кислоты, так как пятна ионов частично перекрываются.

Применяемые методы разделения и идентификации редких элементов на тонких слоях носителей основаны на использовании некоторых комплексообразующих лигандов в сочетании с органическими растворителями и различными кислотами.

Разработаны методы разделения U (VI), Mo (VI) и других элементов путем хроматографирования на пластинках, покрытых силикагелем с гипсом, при применении в качестве растворителя подкисленного раствора комплексообразующего лиганда триизооктиламина с этиловым эфиром и этилацетатом [1а]. В растворах этилового эфира, находящихся в равновесии с 1 М раствором серной кислоты, смесь молибдена и урана разделяется очень легко, а в среде 5 М HNO_3 достигается селективное отделение молибдена от многих катионов [1б]. Микроколичества ванадия, молибдена и вольфрама были также разделены в системах, содержащих спирт с комплексообразующим лигандом 3% H_2O_2 в присутствии азотной кислоты [2].

Ранее нами была исследована [3] применимость некоторых безводных и водно-смешанных одноатомных спиртов для разделения и идентификации рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Целью настоящей работы является исследование влияния концентрации водородных ионов на дифференцирующее действие растворов спиртов в условиях отсутствия комплексообразующего лиганда.

Экспериментальная часть

Опыты проводились с 0,5 мм слоем мелкого порошка продажной окиси алюминия для хроматографии, активностью не менее второй степени. Окись алюминия наносили на пластинку в виде незакрепленного слоя.

На стартовой линии, на расстоянии 2 см с одного конца пластинки с помощью микрошприца наносили 4—5 мкг ионов отдельных элементов, а также смеси пар, близких по свойствам $\text{ReO}_4^- - \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{VO}_3^- - \text{WO}_4^{2-}$. Слой погружали в систему растворителей спирт—концентрированная соляная кислота и после перемещения растворителя на 10 см от старта, пластинка высушивалась, проявлялась и определялись R_f указанных ионов.

С целью выявления новых, более чувствительных проявителей, нами было испытано несколько веществ, в том числе водные растворы сульфида натрия, кристаллического фиолетового, бриллиантового зеленого, уксуснокислые растворы иодида калия, диэтилтиокарбамата натрия, малахитовой зелени, а также раствор тиосалициловой кислоты в присутствии 20% солянокислого раствора хлористого олова. Универсальными свойствами обладают растворы красной кровяной соли, малахитовой зелени и кристаллического фиолетового. При применении последних двух реактивов по причине их собственной окраски на слое видны только следы ионов на окрашенном фоне. Лучшим из опробованных проявителей является красная кровяная соль; пластинки сначала опрыскиваются 20%-ным солянокислым раствором хлористого олова, а затем 10%-ным водным раствором красной кровяной соли.

Полученные результаты и их обсуждение

Для исследования влияния водородных ионов на разделяемость элементов, которая зависит от формы пятна и величины R_f , нами были поставлены опыты с применением в качестве растворителей смесей спиртов с концентрированной соляной кислотой с переменными соотношениями. Полученные данные представлены в виде графиков на рисунках 1—4. Из графиков видно, что добавление соляной кислоты к растворам метилового, этилового, пропилового и изопропилового спиртов повышает R_f всех ионов, но в разной степени. При отношении спирт:концентрированная кислота 3:1 резко увеличивается R_f рения, молибдена, ванадия. Максимальное значение для этих элементов наблюдается при отношении 1:3. Дальнейшее увеличение концентрации соляной кислоты не изменяет R_f указанных элементов. В подкисленных растворах метилового спирта дифференцирующего свойства соляной кислоты недостаточно для количественного разделения рения, молибдена и ванадия, так как при всех соотношениях спирт—кислота ΔR_f указанных элементов меньше 0,15 единиц. Для

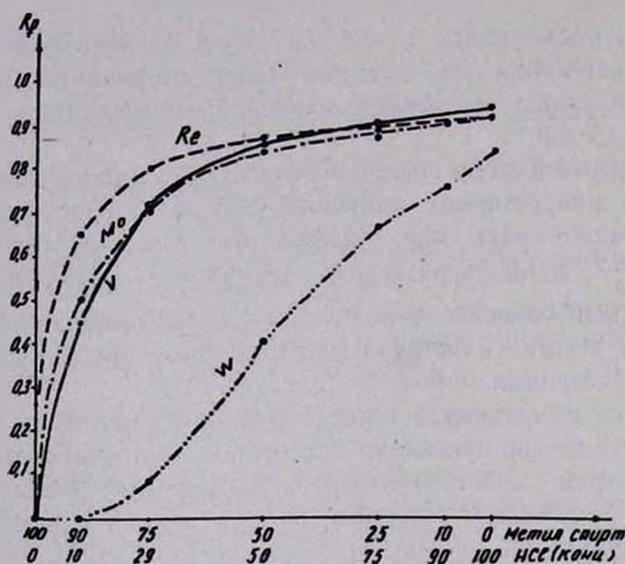


Рис. 1. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава растворителя метиловый спирт — HCl (конц.).

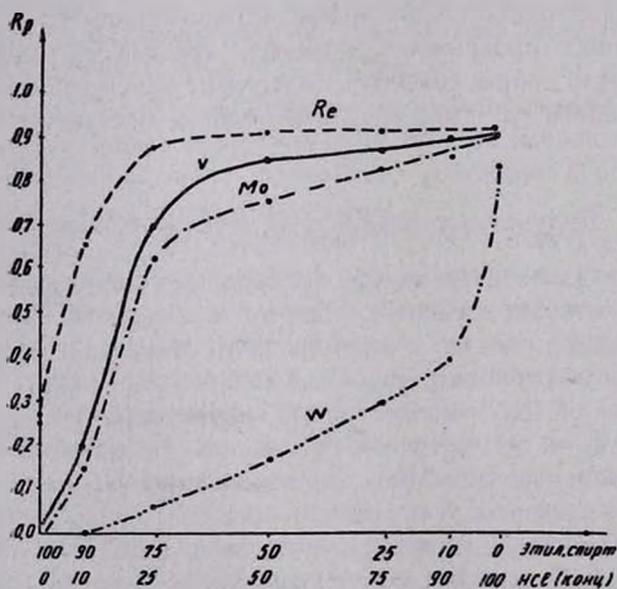


Рис. 2. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава растворителя этиловый спирт — HCl (конц.).

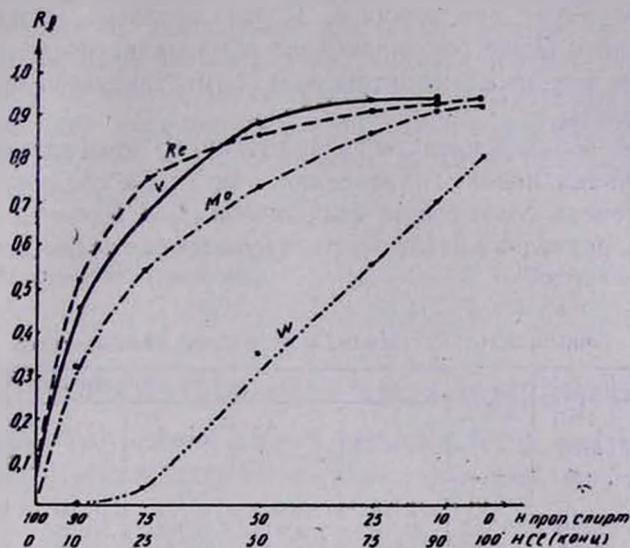


Рис. 3. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) от состава растворителя пропиловый спирт — HCl (конц.).

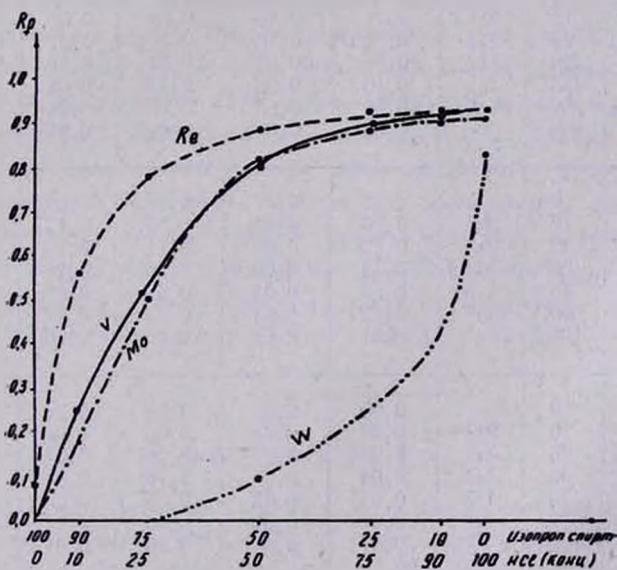


Рис. 4. Зависимость R_f для рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама от состава растворителя изо-пропиловый спирт — HCl (конц.).

этилового, пропилового и изопропилового спиртов наблюдается дифференциация лишь при наличии 10 мл кислоты. В этих условиях можно отделить рений от молибдена и ванадия, но не молибден от ванадия. Для перемещения пятна вольфрама требуется больше 25 мл соляной кислоты.

Влияние соляной кислоты на величину R_f этих элементов объясняется действием ионов гидроксония, так как последние по разному изменяют степень сольватации этих ионов. Для большей наглядности в таблице 1 приведена зависимость ΔR_f элементов от состава растворителей.

Зависимость ΔR_f элементов от состава растворителей

Таблица 1

Спирт		Конц. HCl, мл	спирт HCl	ΔR_f элементов					
назва-ние	объем, мл			Re—Mo	Re—V	Re—W	V—Mo	V—W	Mo—W
метилловый	100	0	—	0,26	0,26	0,26	0,00	0,00	0,00
	90	10	9:1	0,15	0,21	0,65	0,06	0,44	0,50
	75	25	3:1	0,10	0,09	0,72	0,01	0,63	0,62
	50	50	1:1	0,03	0,01	0,47	0,02	0,46	0,44
	25	75	1:3	0,02	0,01	0,23	0,03	0,24	0,21
	10	90	1:9	0,01	0,01	0,16	0,00	0,15	0,15
	0	100	—	0,00	0,01	0,09	0,01	0,10	0,09
этиловый	100	0	—	0,28	0,28	0,28	0,00	0,00	0,00
	90	10	9:1	0,51	0,46	0,66	0,05	0,20	0,15
	75	25	3:1	0,25	0,18	0,82	0,07	0,64	0,57
	50	50	1:1	0,16	0,07	0,75	0,09	0,68	0,59
	25	75	1:3	0,10	0,06	0,63	0,04	0,57	0,53
	10	90	1:9	0,06	0,02	0,52	0,04	0,50	0,46
	0	100	—	0,00	0,00	0,09	0,00	0,09	0,09
пропиловый	100	0	—	0,07	0,07	0,07	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,20	0,07	0,52	0,12	0,43	0,32
	75	25	3:1	0,22	0,09	0,71	0,13	0,62	0,49
	50	50	1:1	0,12	0,03	0,50	0,15	0,53	0,38
	25	75	1:3	0,07	0,01	0,37	0,08	0,38	0,30
	10	90	1:9	0,02	0,01	0,24	0,02	0,20	0,22
	0	100	—	0,01	0,01	0,09	0,00	0,10	0,10
изопропиловый	100	0	—	0,08	0,08	0,08	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,38	0,31	0,56	0,07	0,25	0,18
	75	25	3:1	0,28	0,27	0,78	0,01	0,51	0,50
	50	50	1:1	0,04	0,07	0,78	0,03	0,70	0,73
	25	75	1:3	0,02	0,02	0,65	0,04	0,63	0,77
	10	90	1:9	0,02	0,01	0,50	0,01	0,51	0,52
	0	100	—	0,01	0,00	0,10	0,01	0,10	0,09

Как видно из таблицы, в растворах чистых спиртов отделение рения от молибдена и ванадия оказывается возможным только при использовании в качестве растворителя метанола и этанола. Величина $\Delta R_{f_{\text{Re—Mo}}}$ и $\Delta R_{f_{\text{Re—V}}}$ для пропанола и изопропанола меньше 0,1, что недостаточно для разделения, хотя это вполне достаточно для их

обнаружения. За исключением метанола отделяемость рения от молибдена, ванадия и вольфрама происходит лучше в присутствии 10 мл, а иногда даже 25 мл соляной кислоты в 100 мл смеси.

Практически невозможным оказалось в изучаемых нами системах растворителей количественное разделение молибдена и ванадия, как в отсутствии, так и в присутствии кислоты, так как зоны ионов частично перекрываются.

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 2 VIII 1966

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՍ

II. ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI)
ՐԱԺԱՆՈՒՄՆ ՈՒ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄԸ ՄԳԻՐՏԵՆԻ ԱՂԱՔՔՎԱՑԻՆ ԼՈՒՄՈՒՅՑՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Մ. Մ. ԱՏՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վերընթաց նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակով ալլոմինիումի չամրացված շերտի վրա ուսումնասիրված է ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի վարքը: Որպես լուծիչ կիրառված են մի քանի ալիֆատիկ միատոմ սպիրտների և խիտ աղաթթվի խառնուրդները: Հաստատվել է, որ աղաթթվի ավելացումը մեթիլալին, էթիլալին, պրոպիլալին և իզոպրոպիլալին սպիրտներին մեծացնում է ուսումնասիրվող իոնների R_f , սակայն տարբեր չափով: R_f -ի առավելագույն արժեքը դիտվել է այդ խառնուրդի 1:3 հարաբերության դեպքում: Էթիլալին, պրոպիլալին, իզոպրոպիլալին սպիրտների համար R_f -ի արժեքների դիֆերենցիացիա է նկատվում միայն 10 մլ թթվի առկայության դեպքում: Այս պայմաններում կարելի է բաժանել ռենիումը մոլիբդենից և վանադիումից, բայց ոչ մոլիբդենը վանադիումից, քանի որ վերջինի իոնների բծերը մասամբ ծածկում են իրար:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Markl, F. Hecht, Mikrochim. Acta. № 5—6, a) 889 6) 970 (1963).
2. Wu, Meng-Yen, J. Lanchow Univ., № 1, 67 (1965). ԲՋՄ 1966, № 12, 561.
3. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, Арм. хим. ж., 20, (1967).