

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

I. РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВАНАДИЯ (V) и ВОЛЬФРАМА (VI) В СРЕДЕ БЕЗВОДНЫХ И ВОДНОСМЕШАННЫХ РАСТВОРОВ СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАКЯН и М. М. АТУРЯН

На пластинке с незакрепленным слоем окиси алюминия методом восходящей тонкослойной хроматографии изучены разделение и идентификация микрограммовых количеств рения и сопутствующих ему элементов: молибдена, ванадия и вольфрама. В качестве растворителя использованы некоторые алифатические одноатомные спирты в безводном состоянии, или в смеси с водой. В метиловом и этиловом спиртах рений мигрирует, его $R_f = 0,26$; остальные ионы остаются на месте нанесения. В растворах спирт—вода с увеличением диэлектрической постоянной R_f рения увеличивается. Максимальное значение ($R_f = 0,90$) достигается при отношении 1:3. В этих условиях ионы ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии, молибден же мигрирует очень мало.

Метиловый и этиловый спирты представляют интерес при разделении и обнаружении рения в присутствии других ионов, а водные растворы — для идентификации смеси рения, молибдена и ванадия или вольфрама.

Среди немногочисленных методов, применяемых для идентификации и открытия небольших количеств рения, молибдена, ванадия и вольфрама в различных материалах, хроматографические методы являются очень перспективными.

До настоящего времени для решения этой задачи применялись методы бумажной хроматографии. Работы же по применению метода тонкослойной хроматографии для анализа рения и сопутствующих ему редких элементов почти отсутствуют.

Как известно, наиболее важным дифференцирующим фактором при хроматографическом разделении является состав растворителей.

При разделении указанных редких элементов методом бумажной хроматографии в ряде работ [1—5] в качестве растворителей использованы, главным образом, спирты. В этих работах предлагаются некоторые смеси как более эффективные.

С целью нахождения объективной характеристики для выбора подходящих растворителей при разделении ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} нами применялся известный принцип физико-химического анализа; при этом растворитель рассматривался как компонент, а в качестве свойства системы измерялись значения R_f элементов и ΔR_f — величины характеризующей разделяемость элементов.

Экспериментальная часть

В качестве растворителей были применены некоторые члены гомологического ряда алифатических спиртов и их смеси с водой.

Растворы ReO_4^- , MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} ионов готовились растворением в воде солей NH_4ReO_4 , NH_4VO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Приготовленные таким образом стандартные растворы содержали 1 мг/мл чистого элемента.

Для хроматографирования применяли стеклянные пластинки, размером 12×20 см, шлифованные с одной стороны. Адсорбент — мелкий порошок окиси алюминия активностью второй степени, наносили в виде незакрепленного слоя толщиной 0,5 мм. На расстоянии двух см от одного конца пластинки с помощью градуированного микрошприца наносили 5 мкл раствора, содержащего 5 мкг элемента. Слой сорбента погружали в стеклянную посуду, содержащую растворитель, под углом $\approx 30^\circ$.

В работе применялся восходящий метод. На стартовой линии были нанесены ионы отдельных элементов, а также смеси пар, близких по свойствам ионов: $\text{ReO}_4^- - \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{VO}_3^- - \text{WO}_4^{2-}$, и по перемещению растворителя на расстояние 10 см от места старта пластинки снимались и проявлением определялись R_f ионов как в отдельности, так и при их совместном присутствии.

С целью выбора достаточно чувствительного и одновременно универсального проявителя для всех разделяемых ионов нами проведены некоторые цветные реакции, применяющиеся в аналитической химии этих элементов. В качестве проявителей был опробирован ряд окрашивающих реагентов — растворы желтой кровяной соли, сульфита натрия, пирогаллола, диметилглиоксима, метиленовой сини, роданистого калия. Универсальными свойствами из опробованных нами проявителей обладали растворы метиленовой сини и роданистого калия. В качестве проявителя был применен последний раствор. После хроматографирования слой носителя опрыскивали в закрытой камере, сначала 10%-ным раствором хлористого олова в концентрированной соляной кислоте, а затем 50%-ным водным раствором роданистого калия. В этих условиях ионы окрашиваются по разному: ReO_4^- — в оранжевый, VO_3^- — желтозеленый, MoO_4^{2-} — фиолетовокрасный, а WO_4^{2-} — желтоголубой цвет.

Полученные результаты и их обсуждение

Сначала измерялись величины R_f элементов в растворах безводных алифатических спиртов. Данные величины R_f — количество углеродных атомов спиртов, которые выражены рисунком 1, показывают что в среде метилового, этилового, пропилового и других одноатомных спиртов ионы MoO_4^{2-} , VO_3^- и WO_4^{2-} остаются на месте нанесения капли. Рений же в метиловом, этиловом и пропиловом спиртах имеет низкие значения R_f : 0,26, 0,28 и 0,08, соответственно. С увеличением молекулярных весов, начиная с бутилового спирта, рений также

остается на месте нанесения. Таким образом, в метиловом и этиловом спиртах можно отделить рений от молибдена, ванадия и вольфрама.

В литературе имеется указание, что большинство анионов, в отличие от катионов, трудно сольватируется; поэтому рекомендуется при их хроматографическом отделении применять полярные растворители [6]. Для исследования зависимости величины R_f от полярности

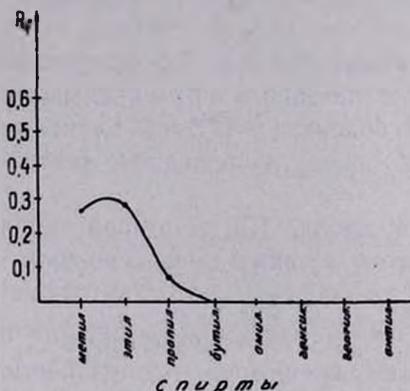


Рис. 1 Зависимость R_f Re от количества углеродных атомов спиртов

водных растворов спиртов в следующих сериях опытов измеряли R_f этих элементов, применяя в качестве растворителя смесь спирт—вода, имеющую разные величины диэлектрической постоянной.

Данные таблицы 1 показывают, что в системах спирт—вода при указанном отношении ионы ванадия и вольфрама остаются на месте нанесения. При отношении спирт—вода 1:1, когда диэлектрическая постоянная меньше 60, молибден также остается

на стартовой линии, но с увеличением содержания воды в смеси пятно молибдена сдвигается. Однако его R_f в чистой воде не превышает 0,30, а пятно имеет вытянутый вид. Увеличение количества воды в смеси и повышение диэлектрической постоянной приводит к повышению R_f рения; максимальное значение достигается при соотношении 1:3; дальнейшее увеличение содержания воды не изменяет величины R_f . Пятно рения почти всегда имеет нормальный вид. R_f ионов ReO_4^- и MoO_4^{2-} как в отдельности, так и при совместном присутствии имеют практически одинаковые значения.

Приведенные выше данные показывают также, что для проведения анализа в водной среде требуется всего десять минут, а для спиртов несколько больше. При увеличении молекулярных весов спиртов замедляется их передвижение по слою сорбента. Медленнее всего из водно-растворимых спиртов передвигается изопропиловый спирт.

Почти для всех вышеуказанных спиртов с увеличением соотношения вода:спирт до 3:1 время анализа увеличивается. Однако, дальнейшее увеличение количества воды приводит к быстрому перемещению пятна по слою сорбента, вследствие чего очень часто пятна ионов приобретают размытую форму.

Таким образом, метиловый и этиловый спирты представляют интерес при отделении рения и обнаружении его в присутствии других ионов, а водные растворы опробованных нами спиртов—при идентификации смеси рения, молибдена, ванадия или вольфрама. В этих условиях ионы VO_3^- и WO_4^{2-} остаются на месте нанесения.

Таблица 1

Зависимость R_f рения (VII), молибдена (VI), вольфрама (VI) и ванадия (V) от состава растворителя: спирт—вода

назва- ние	Спирт		Вода в смеси, мл	Спирт вода	Дозлек. постоянная	Время ана- лиза, мин.	Величина R_f ионов				ΔR_f
	объем, мл	Вода в смеси, мл					отдельно		совместно		
							Re	Mo	Re	Mo	
метилловый	100	0	—	31,2	14	0,26	0,0	0,28	0,0	0,26	
	90	10	9:1	32,4	20	0,44	0,0	0,48	0,0	0,46	
	75	25	3:1	39,1	24	0,67	0,0	0,67	0,0	0,67	
	50	50	1:1	53,0	22	0,84	0,0	0,87	0,0	0,85	
	25	75	1:3	68,5	18	0,91	0,11	0,89	0,14	0,77	
	10	90	1:9	75,8	12	0,96	0,20	0,98	0,22	0,76	
	0	100	—	81,0	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64	
этиловый	100	0	—	25,8	—	0,28	0,0	0,30	0,0	0,29	
	90	10	9:1	29,0	36	0,45	0,0	0,43	0,0	0,44	
	75	25	3:1	36,5	46	0,64	0,0	0,66	0,0	0,65	
	50	50	1:1	50,4	60	0,84	0,0	0,86	0,0	0,85	
	25	75	1:3	65,6	34	0,91	0,07	0,91	0,08	0,84	
	10	90	1:9	74,6	18	0,93	0,18	0,92	0,22	0,73	
	0	100	—	81,0	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64	
пропиловый	100	0	—	22,2	—	0,08	0,0	0,08	0,0	0,08	
	90	10	9:1	—	48	0,35	0,0	0,35	0,0	0,35	
	75	25	3:1	—	87	0,64	0,0	0,64	0,0	0,64	
	50	50	1:1	46,5	59	0,90	0,0	0,89	0,0	0,89	
	25	75	1:3	—	—	0,91	0,07	0,93	0,07	0,85	
	10	90	1:9	—	22	0,92	0,16	0,93	0,20	0,74	
	0	100	—	81	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64	
неспиритовый	100	0	—	20,9	55	0,08	0,0	0,08	0,0	0,08	
	90	10	9:1	26,0	113	0,37	0,0	0,38	0,0	0,38	
	75	25	3:1	27,0	190	0,64	0,0	0,67	0,0	0,66	
	50	50	1:1	43,7	172	0,86	0,0	0,87	0,0	0,86	
	25	75	1:3	62,0	75	0,92	0,08	0,90	0,09	0,83	
	10	90	1:9	73,1	40	0,93	0,16	0,93	0,18	0,75	
	0	100	—	81,0	10	0,92	0,30	0,94	0,28	0,64	

Ереванский государственный университет,
кафедра аналитической химии

Поступило 22 VII 1966

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԷԼԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ

I. ԴԵՆԴՐՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI)
ԲԱԺԱՆՈՒՄՆ ՈՒ ԻՆԵՏԻՅԻԿԱՑԻԱՆ ԱՆՋՈՒՐ ԵՎ ԶՐԱԿԱՌԵ
ՍԳԻՐՏՆԵՐԻ ԼՈՒՍՈՒՑՔՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ Է Մ. Մ. ԱՏՈՒՐՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո լ մ

Վերընթաց ներաշերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակով ալլումինիումի օքսիդի չամրացված շերտի վրա ուսումնասիրվել է ունիումի, մոլիբդենի,

վանադիումի և վոլֆրամի միկրոգրամային քանակների բաժանումն ու իռենդիֆիկացիան: Որպես լուծիչ օգտագործվել են անջուր և ջրախառն ալիֆատիկ միաստոմ սպիրտների լուծույթներ: Հաստատվել է, որ մեթիլալին և էթիլալին սպիրտներում $R_f \approx 0,26$, մնացած իոնները մնում են կաթիլի տեղադրման վայրում:

Սպիրտ-ջուր լուծույթներում, նրանց դիէլեկտրիկական հաստատունի մեծացմանը զուգընթաց, R_f -ը մեծանում է, իր մաքսիմալ արժեքին ($R_f \approx 0,90$) հասնելով լուծիչների 1:3 հարաբերության դեպքում: Նշված պայմաններում վանադիումը և վոլֆրամը մնում են ստարտային գծի վրա, իսկ մոլիբդենը քիչ է տեղաշարժվում: Այսպիսով, մեթիլալին և էթիլալին սպիրտներում հնարավոր է իրականացնել *ոենիումի* բաժանումը և որոշումը վերոհիշյալ իոնների առկայության պայմաններում, իսկ սպիրտների ջրալին լուծույթները՝ ալր էլեմենտների հայտնաբերումը նրանց խառնուրդում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Lederer, *Analyt. chem. Acta* 12, 146 (1955).
2. S. Kertes, M. Lederer, *Там же* 15, 543 (1956).
3. M. Levi, M. Lederer, *J. Inorg and Nucl. Chem.* 4, 381 (1957).
4. Tzoh shih Fu Chien Hsueh-Hsueh, *Scientia Sinica* 11, 785 (1962).
5. Tzoh shih Fu Chien Hsueh-Hsueh, *Acta chimica Sinica* 27, 14 (1961).
6. Э. Шмаль, „Хроматография в токих слоях“, МИР, Москва, 1965, стр. 473.