

УДК 543.544+546.719+546.77+546.78+546.881

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

IV. РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА(VI), ВАНАДИЯ(V) И ВОЛЬФРАМА(VI) В ПОДКИСЛЕННЫХ РАСТВОРАХ БУТИЛОВОГО И АМИЛОВОГО СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАҚЯՆ

Ереванский государственный университет

Поступило 14 II 1968

Изучены разделение и идентификация микрограммовых количеств рения и сопутствующих ему элементов: молибдена, ванадия и вольфрама методом тонкослойной хроматографии на окиси алюминия. В качестве подвижной фазы использованы бутиловый, изобутиловый, амиловый и изоамиловый спирты и их водные растворы с кислотами.

Табл. 3, библи. ссылок 2.

Анализ фракции полученных хроматографическим разделением близких по свойствам редких элементов рения и молибдена, ванадия и вольфрама на колонках, требует применения высокочувствительных методов. С этой точки зрения метод хроматографии в тонких слоях представляет значительный интерес.

В предыдущих сообщениях было описано применение метода хроматографии в тонком слое Al_2O_3 для идентификации и открытия рения, молибдена, вольфрама и ванадия в водных и солянокислых растворах метилового, этилового, пропилового и изопропилового спиртов [1, 2].

Данное сообщение посвящено исследованию применимости некоторых несмешивающихся с водой спиртов алифатического ряда, как бутилового, амилового и других, имеющих относительно длинные углеводородные цепи, а также их подкисленных растворов, для идентификации вышеуказанных ионов.

Экспериментальная часть

Методика экспериментов в основном была аналогична описанной ранее [1].

На стеклянную пластинку размерами 12×20 см наносили равномерный незакрепленный слой сорбента—носителя, (продажной тонкодисперсной окиси алюминия для хроматографии) толщиной 0,5 мм. На расстоянии 2 см от одного конца пластинки наносили растворы, содержащие несколько микрограммов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в отдельности и их смеси. Слой без активации погружали в стеклянную камеру с растворителем под углом

30°. По перемещению растворителя на расстоянии 10 см от старта пластинку вынимали и опрыскивали сначала солянокислым раствором хлористого олова, затем 50%-ным раствором роданистого калия. На основании полученных результатов определяли R_f указанных ионов.

Результаты и их обсуждение

Сначала измеряли R_f ионов, применяя в качестве растворителя не смешивающиеся с водой спирты: бутиловый, амиловый, гексиловый, гептиловый и октиловый. При этом заметного перемещения ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама не наблюдали.

В следующих сериях опытов применяли в качестве подвижной фазы спирт—концентрированная соляная кислота различных составов. Данные R_f ионов в зависимости от состава растворителя при других постоянных параметрах приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость R_f рения, молибдена, ванадия и вольфрама от состава подвижной фазы: спирт—концентрированная соляная кислота

С п и р т ы		Объем соляной кислоты, мл	Спирт:HCl	Величина R_f ионов			
назва- ние	объем, мл			Re	Mo	V	W
н-Бутиловый	100	0	—	0,0	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,28	0,18	0,20	0,0
	75	25	3:1	0,67	0,58	0,60	0,0
	50	50	1:1	0,88	0,67	0,70	0,20
	25	75	1:3	0,90	0,72	0,75	0,30
	10	90	1:9	0,92	0,85	0,84	0,32
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80
Изобутиловый	100	0	—	0,04	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,41	0,37	0,37	0,0
	75	25	3:1	0,65	0,60	0,58	0,0
	50	50	1:1	0,88	0,77	0,70	0,25
	25	75	1:3	0,88	0,88	0,91	0,58
	10	90	1:9	0,88	0,91	0,92	0,87
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80
н-Амиловый	100	0	—	0,0	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,26	0,20	0,24	0,0
	75	25	3:1	0,57	0,58	0,59	0,0
	50	50	1:1	0,71	0,70	0,74	0,20
	25	75	1:3	0,88	0,86	0,80	0,36
	10	90	1:9	0,91	0,88	0,92	0,50
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80
Изопамиловый	100	0	—	0,02	0,0	0,0	0,0
	90	10	9:1	0,40	0,37	0,38	0,0
	75	25	3:1	0,58	0,57	0,53	0,0
	50	50	1:1	0,72	0,68	0,67	0,25
	25	75	1:3	0,75	0,78	0,72	0,50
	10	90	1:9	0,85	0,88	0,78	0,76
	0	100	—	0,93	0,92	0,91	0,80

Как видно из данных таблицы, при добавлении концентрированного раствора соляной кислоты к бутиловому, изобутиловому, амиловому и изоамиловому спиртам резко увеличивается R_f рения, молибдена и ванадия. При объемном отношении спирт:концентрированная соляная кислота=1:3, величина R_f указанных ионов достигает максимального значения (0,80—0,90). Дальнейшее увеличение количества кислоты практически не изменяет R_f .

Влияние кислоты на величину R_f вольфрама носит несколько иной характер. Так, при объемном отношении кислоты и спирта=1:3 вольфрам остается на месте нанесения капли и только при отношении этих компонентов = 1:1, зона вольфрама перемещается, но его пятно имеет вытянутый вид.

Влияние кислоты в смесях со спиртами *изо*-строения отличается от данных, полученных со спиртами нормального строения, это становится особенно наглядным при объемных отношениях 9:1. В этих условиях значения R_f рения, молибдена и вольфрама выше, чем при изомерах с нормальной цепью. Некоторое перемещение рения наблюдается в случае изобутанола и изоамилового спирта в отсутствии соляной кислоты. Кроме того, в сильно кислой среде в растворах изобутанола и изоамилового спирта R_f вольфрама достигает 0,87 и 0,76, соответственно.

Таблица 2
Зависимость R_f ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама
от состава подвижной фазы: спирт— H_2O — HCl

Объем, мл			Отношение бутанол: $H_2O:HCl$	Величина R_f ионов			
бута- нола	воды	соляной кислоты		Re	Mo	V	W
80	10	10	8:1:1	0,82	0,02	0,44	0,0
65	25	10	6,5:2,5:1	0,84	0,03	0,45	0,0
40	50	10	4:5:1	0,84	0,04	0,42	0,0
15	75	10	1,5:7,5:1	0,82	0,06	0,45	0,0
65	10	25	6,5:1:2,5	0,91	0,17	0,65	0,0
50	25	25	5:2,5:2,5	0,93	0,21	0,61	0,0
25	50	25	2,5:5:2,5	0,91	0,20	0,64	0,0
10	65	25	1:6,5:2,5	0,95	0,22	0,65	0,0
40	10	50	4:1:5	0,88	0,78	0,75	0,08
30	20	50	3:2:5	0,90	0,80	0,75	0,08
25	25	50	1:1:2	0,92	0,73	0,73	0,07
15	35	50	1,5:3,5:5	0,92	0,77	0,80	0,07
10	40	50	1:4:5	0,92	0,76	0,87	0,07
20	5	75	2:0,5:7,5	0,95	0,84	0,84	0,35
15	10	75	1,5:1,0:7,5	0,94	0,82	0,85	0,34
10	15	75	1:1,5:7,5	0,90	0,88	0,84	0,38
5	20	75	0,5:2:7,5	0,94	0,86	0,90	0,28

В вышеописанных экспериментах исследовались смеси с постоянными соотношениями воды к хлористому водороду. В дальнейших опытах применялись подвижные фазы спирт— H_2O — HCl . Результаты приведены в таблице 2.

Данные таблицы 2 показывают, что величина R_f ионов почти не зависит от концентрации соляной кислоты. Для перемещения вольфрама требуется относительно высокая концентрация соляной кислоты, что и подтверждается данными таблицы 1.

Изучено также влияние смеси двух кислот: соляной и уксусной в смеси с бутиловым и амиловым спиртами на величины R_f ионов.

Таблица 3

Зависимость R_f ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама от состава подвижной фазы: спирт— CH_3COOH — HCl

Спирты		Кислоты		Величина R_f ионов			
название	объем, мл	CH_3COOH	HCl	Re	Mo	V	W
Бутиловый	70	0	30	0,90	0,75	0,68	0,14
	70	2	28	0,78	0,62	0,65	0,14
	70	5	25	0,76	0,60	0,64	0,10
	70	10	20	0,63	0,45	0,47	0,07
	70	20	10	0,50	0,38	0,46	0,01
	70	30	0	0,02	0,0	0,0	0,0
Амиловый	70	0	30	0,83	0,73	0,76	0,15
	70	2	28	0,74	0,57	0,60	0,15
	70	5	25	0,66	0,55	0,54	0,10
	70	10	20	0,54	0,48	0,46	0,05
	70	20	10	0,51	0,40	0,43	0,02
	70	30	0	0,02	0,0	0,0	0,0

Данные таблицы 3 показывают, что уменьшение доли соляной кислоты приводит к уменьшению величины R_f ионов, но присутствие уксусной кислоты способствует перемещению вольфрама даже при небольшом количестве соляной кислоты. При всех отношениях двух кислот с бутиловым и амиловым спиртами молибден и ванадий имеют очень близкие значения R_f и поэтому их зоны часто налагаются.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՏԱՐԻՆԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱ

IV. ՌԵՆԻՈՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ (V)
ՈՒ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԲԱԺԱՆՈՒՄ ԵՎ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆՑՈՒՄ ԲՈՒՏԻԿ- ԵՎ
ԱՄԻՆԱՍԳԵՐՏՆԵՐԻ ԹԶՎԵՑՐԱՄ ԼՈՒՄՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ

Վերընթաց նրբաշերտ բրոմատագրաֆիայի եղանակով, ալյումինիումի օքսիդի շամրացված շերտի վրա ուսումնասիրվել է ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի միկրոգրամային քանակների բաժանումն ու նույնականացումը: Որպես լուծիչ օգտագործվել են ջրի հետ լիառնվող

սպիրտների (բուտիլային, իզոբուտիլային, ամիլային և իզոամիլային), աղաթթվային և քաղցախաթթվային լուծույթները: Պարզվել է, որ թթվի քաղցախայության պայմաններում որպես շարժուն ֆուզ բուտիլային և ամիլային սպիրտները գործադրելիս բոլոր ուսումնասիրվող իոնները մնում են անշարժ, ստարտային գծի վրա: Սպիրտներին աղաթթվի ավելացումը խիստ մեծացնում է իոնների հարաբերական շարժունակությունը, իսկ սպիրտի և թթվի 1:3 հարաբերության դեպքում ռենիում, մոլիբդեն և վանադիում իոններն ունենում են առավելագույն R_f արժեքներ՝ 0,80—0,90: Վոլֆրամի իոնի շարժման համար պահանջվում է ավելի մեծ քանակությամբ աղաթթվի լուծույթ՝ ավելի քան 25 մլ թթու 100 մլ սպիրտային խառնուրդին: Քաղցախաթթվի ներկայությունը սպիրտների աղաթթվային լուծույթներում մեծացնում է վոլֆրամի շարժունակությունը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, Арм. хим. ж., 20, 696 (1967).
2. Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян, там же, 20, 806. (1967).