

ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

V. ИДЕНТИФИКАЦИЯ И РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI),
ВАНАДИЯ (V) И ВОЛЬФРАМА (VI) В СМЕШАННЫХ РАСТВОРАХ
НЕКОТОРЫХ СПИРТОВ

Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 25 III 1968

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 подвижной фазы применены двухкомпонентные смеси алифатических одноатомных спиртов как в присутствии уксусной и соляной кислот, так и в их отсутствии. Предложен метод количественного определения рения.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 1.

В предыдущих сообщениях было исследовано применение спиртсодержащих растворов в качестве подвижной фазы в тонкослойной хроматографии рения, молибдена, ванадия и вольфрама [1]. В настоящем сообщении описываются результаты исследования применения смеси некоторых алифатических спиртов как в присутствии, так и в отсутствии кислот для идентификации указанных ионов.

Экспериментальная часть

Методика исследования. На стеклянной пластинке размерами 12×20 см наносили равномерный незакрепленный слой окиси алюминия для хроматографии. На стартовую линию наносили растворы, содержащие несколько микрограммов рения, молибдена, ванадия и вольфрама в отдельности и их смесь. Слой без активации погружали в камеру с растворителем и по перемещению растворителя на расстоянии 10 см от старта пластинку снимали, проявляли и определяли R_f ионов. Проявление производилось опрыскиванием пластинок 10%-ным солянокислым раствором хлористого олова, а затем 50%-ным раствором роданистого калия; ионы рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI) давали, соответственно, оранжевое, красное, желтое и желто-зеленое окрашивание.

Результаты и их обсуждение

Для разделения и идентификации исследуемых ионов в качестве подвижной фазы применялись растворители, содержащие два одно-

атомных алифатических спирта. Измерялись R_f указанных ионов в серии растворов, содержащих смеси спиртов в различных объемных отношениях. Данные: величина R_f ионов рения — состав смеси спиртов, которые даны на рисунке 1, показывают, что при применении в качестве подвижной фазы смеси этилового и метилового спиртов до объемного отношения 1:3 величина R_f не превышает 0,28. При отношении 1:9 она несколько больше, чем в чистых спиртах. В пропиловом и бутиловом спиртах добавление метилового спирта увеличивает величину диэлектрической постоянной и, вместе с тем, повышает величину R_f . При всех объемных отношениях спиртов ионы молибдена, ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии.

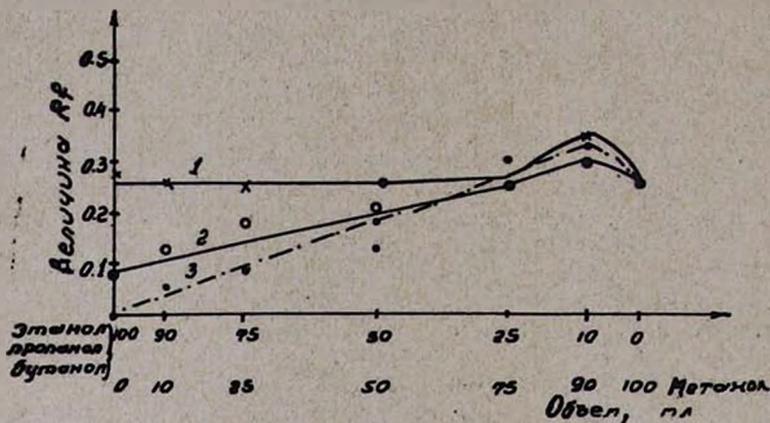


Рис. 1. Зависимость R_f рения (VII) от состава смеси двух спиртов: 1 — этиловый—метиловый; 2 — пропиловый—метиловый; 3 — бутиловый—метиловый.

С целью повышения полярности растворов смеси спиртов вторая серия опытов проводилась по аналогичной методике с той разницей, что к смеси добавлялось определенное количество воды. Данные (см. рис. 2 и 3) показывают, что добавление воды к системе растворителя, состоящего из бутилового и метилового спиртов, увеличивает значение R_f рения. Так, при объемном отношении бутанол—метанол—вода 1:9:1 она достигает 0,53, чем больше количество воды, тем больше величина R_f . В указанных системах растворителей ионы молибдена, ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии.

В другой серии опытов к смеси двух спиртов добавлялись определенные количества соляной или уксусной кислоты и измерялись величины R_f исследуемых ионов. Данные, приведенные в таблице, показывают, что в тройной системе растворителей бутанол-метанол-уксусная кислота, при постоянном содержании последней, с увеличением количества метанола увеличивается R_f ионов рения. В случае постоянного соотношения бутанол—метанол, равного 1:1, с увеличением количества уксусной кислоты увеличивается величина R_f указанных ионов в пределах 0,1 единицы. В уксуснокислых растворах этих

спиртов ионы молибдена, ванадия и вольфрама остаются на стартовой линии.

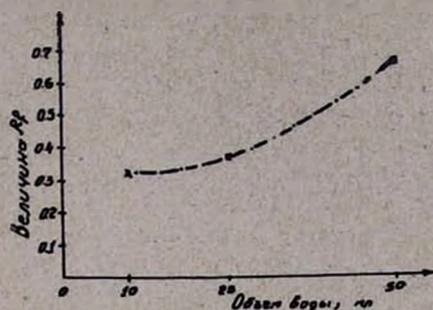
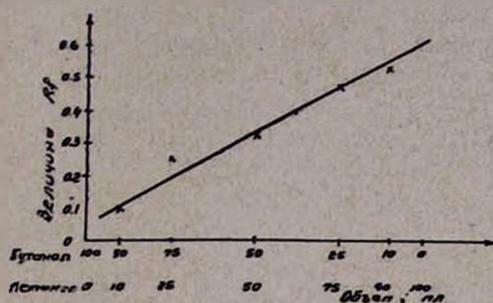


Рис. 2. Зависимость R_f рения (VII) от состава подвижной фазы при постоянном количестве воды (10 мл).

Рис. 3. Зависимость R_f рения (VII) от количества воды при постоянном соотношении (1:1) бутанового и метилового спиртов.

Г.присутствие 20 мл концентрированной соляной кислоты перемещает также ионы молибдена и ванадия, но это количество кислоты оказывается недостаточным для перемещения вольфрама.

Таблица

Зависимость R_f рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) от состава системы растворителей спирт — спирт — уксусная или соляная кислоты

название	С п и р т ы		К и с л о т ы		Объем воды, мл	Величина R_f ионов				
	объем, мл	метиловый, мл	уксусная, мл	соляная, мл		Re(VII)	Mo(VI)	V(V)	W(V)	
Б у т а н о в ы й	20	60	20	—	—	0,55	0	0	0	
	20	100	20	—	—	0,65	0	0	0	
	60	20	20	—	—	0,35	0	0	0	
	40	20	40	—	—	0,55	0	0	0	
	20	20	100	—	—	0,10	0	0	0	
	50	50	10	—	—	0,40	0	0	0	
	50	50	25	—	—	0,50	0	0	0	
	50	50	50	—	—	0,52	0	0	0	
	50	50	10	—	25	0,80	0	0	0	
	50	50	25	—	25	0,90	0	0	0	
	50	50	25	—	50	0,98	0	0	0	
	50	50	—	25	25	0,68	0,25	0,92	0	
	50	50	—	25	50	0,80	0,30	0,28	0	
	10	10	90	10	—	—	0,75	0,45	0,45	0,10
	25	10	75	10	—	—	0,56	0,33	0,36	0
	50	10	50	10	—	—	0,48	0,37	0,32	0
75	10	25	10	—	—	0,40	0,31	0,28	0	
90	10	10	10	10	—	0,32	0,25	0,25	0	
П р о п и л о в ы й	90	10	—	20	—	0,20	0	0	0	
	75	25	—	20	—	0,35	0,10	0,12	0	
	50	50	—	20	—	0,58	0,20	0,22	0	
	25	75	—	20	—	0,60	0,25	0,26	0	
	10	90	—	20	—	0,64	0,30	0,28	0	

С. увеличением концентрации уксусной кислоты в солянокислых растворах смеси бутанового и метилового спиртов увеличиваются R_f рения, молибдена, ванадия, а при большом содержании уксусной

кислоты перемещается и вольфрам. В этом растворе можно идентифицировать рений, вольфрам и молибден или ванадий; зоны последних ионов налагаются.

Для количественного определения рения в слое окиси алюминия пригодными оказались некоторые растворители, состоящие из смеси двух спиртов, например, системы метанол—пропанол и бутанол—метанол—вода с объемными отношениями растворителей 75:25 и 70:20:10, соответственно.

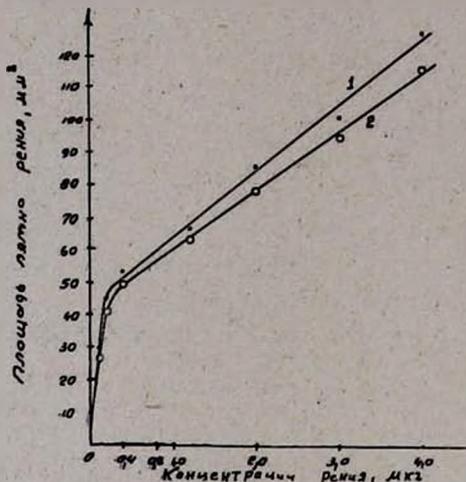


Рис. 4. Зависимость площади пятна рения от концентрации: 1 — бутанол — метанол — вода (70:20:10); 2 — метанол — пропанол (75:25).

На стартовую линию слоя окиси алюминия нанесено несколько капель стандартного раствора рения объемом 4 мкл, содержащих 4,0, 3,0, 2,0, 1,0, 0,4, 0,2 и 0,1 мкг этого элемента. После хроматографирования и проявления зон построена калибровочная кривая площадь пятен — концентрация рения, приведенная на рисунке 4; площадь пятен вычислялась как произведение наибольшей длины пятна на ширину.

Относительная ошибка определения рения составляет 8—10%.

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՑ ԻՆՄԵՆՏՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆ

Վ. ՌԵՆԻՒՄԻ (VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ (VI), ՎՈԼՖՐԱՄԻ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ԲԱԶՄԱՆՈՒՄԸ ՈՒ ՆՈՒՅՆԱԿԱՆԱՑՈՒՄԸ ՍԳԻՐՏՆԵՐԻ ԿԱՌԸ ԼՈՒՍՈՒՅՔՆԵՐՈՒՄ

Դ. Ս. ԿԱՅՐԱԿՅԱՆ

Ա Վ Փ Ն Փ Ն Ի Վ

Վերընթաց նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի եղանակով ալյումինիումի օքսիդի շամբացված շերտի վրա ուսումնասիրվել է ռենիումի, մոլիբդենի, վանա-

դիումի և վոլֆրամի միկրոգրամային քանակների բաժանումն ու նույնակա-
նացումը: Որպես լուծիչ օգտագործել ենք ալիֆատիկ միաատոմ սպիրտների
և րկկոմպոնենտ խառնուրդներ ինչպես քացախաթթվի և աղաթթվի ներկայու-
թյամբ, այնպես էլ նրանց քացակայությամբ:

Հաստատվել է, որ որպես շարժուն ֆազ երկու սպիրտների խառնուրդը կի-
րառելիս ունիումի R_1 -ը մեծանում է փոքր մոլեկուլային կշիռ ունեցող սպիր-
տի քանակի ավելացման հետ դուգրնթաց: Այսպիսի լուծույթներում մոլիբդենի,
վանադիումի և վոլֆրամի իոնները մնում են ստարտային գծի վրա: Այդպիսի
խառնուրդներին քացախաթթվի ավելացումը մեծացնում է միայն ունիումի
 R_1 -ի արժեքը, իսկ աղաթթվի ավելացումը մեծացնում է բոլոր շորս իոնների
հարաբերական շարժունակությունը: Իոնների նույնականացման համար հար-
մար է կիրառել երկու սպիրտների և քացախաթթվի ու աղաթթվի խառնուրդ
պարունակող լուծույթներ: Մոլիբդենի և վանադիումի իոնների մարզերը հաճախ
ծածկում են իրար:

Առաջարկվում է ունիումի քանակական որոշման մեթոդ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Д. С. Гайбаджян, М. М. Атурян, Арм. хим. ж., 20, 696, 806 (1967); Д. С. Гайбаджян,
там же, 22, 13 (1969).