ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՔԻՄԻԱԿԱՆ ԱՄՍԱԳԻՐ
АРМЯНСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

XXIV, № 10, 1971

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.21+546.77+546.78+546.719+546.881

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ(VII), МОЛИБДЕНА(VI), ВАНАДИЯ(V) И ВОЛЬФРАМА(VI)

Д. С. ГАЙБАКЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 24 XII 1970

Методом тонкослойной хроматографии на незакрепленном слое окиси алюминия исследована возможность разделения ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI). В качестве подвижной фазы можно применить смесь 4 *н* H_2SO_4—ацетон (1:1), а также водные растворы 1,5—4,5 *н* HNO_3 или 0,3—0,6 *н* H_2SO_4.

Методами бумажной и тонкослойной хроматографии показано, что в растворах 0.06—1,5 *н* серной кислоты ионы молибдена(VI) находятся в двух состояниях. Методом ионофореза на бумаге установлено существование отрицательно заряженного и, по-видимому, нейтрального соединений молибдена.

Тонкослойный хроматографический метод может быть применен для изучения ионного состояния соединений в растворах.

Табл. 2, библ. ссылок 6.

Для разделения неорганических ионов в хроматографии на тонких слоях различных носителей были применены подвижные фазы, содержащие минеральные кислоты со спиртами [1], кетонами [2] и другими растворителями [3].

Ввиду особой роли серной кислоты в аналитической химии молибдена, ванадия и вольфрама мы исследовали возможность разделения ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) в растворах, содержащих серную и азотную кислоты.

Экспериментальная часть

В качестве носителя применяли продажный, просеянный через сито с отверстиями диаметром в 0,1 *мм*, порошок окиси алюминия активностью не менее второй степени. Стандартные растворы рения(VII), молибдена(VI), вольфрама(VI) и ванадия(V) готовили растворением точных навесок солей NH_4ReO_4, $(NH_4)_2MoO_4$, NH_4VO_3 и $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в воде из такого расчета, чтобы 1 *мл* раствора содержал 1 *мг* Re, Mo, V и W. В качестве подвижных фаз применяли титрованные ра-

створы серной и азотной кислот различной концентрации в смеси с органическими растворителями или без них.

Методика работы описана ранее [4,5].

Обсуждение результатов

При применении растворов серной или азотной кислоты выше 6 *н* пятна для всех ионов сильно размыты. Для ионов рения R_f в этих растворах, независимо от их концентрации (но ниже 6 *н*), составляет больше 0,9 (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость R_f для ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) от концентрации серной и азотной кислот

Кислоты		R_f ионов				
			Mo(VI)			
название	концент., *г-экв/л*	Re(VII)	первое пятно	второе пятно	V(V)	W(VI)
Серная	6,00	0,95	0,86	—	0,80	0,02
	3,00	0,95	0,78	—	0,85	0,02
	2,00	0,95	0,73	—	0,65	0,02
	1,50	0,96	0,73	0,60	0,62	0,02
	0,60	0,96	0,70	0,35	0,35	0,02
	0,06	0,96	0,62	0,03	0,12	0,00
	0,01	0,95	0,58	—	0,10	0,00
Азотная	6,00	0,93	0,90	—	0,64	0,02
	3,00	0,92	0,48	—	0,34	0,02
	1,50	0,92	0,40	—	0,23	0,00
	0,60	0,92	0,03	—	0,00	0,00

Ионы вольфрама(VI), вследствие сильной сорбции, незначительно перемещаются со старта, ионы же ванадия(V) перемещаются относительно лучше, а величина R_f увеличивается с повышением концентрации H_2SO_4 или HNO_3.

При одинаковых концентрациях кислот значения R_f для ионов в растворах серной кислоты больше, чем в растворах азотной. В интервале 0,06—1,5 *н* H_2SO_4 ионы молибдена(VI) дают два пятна с различными значениями R_f. Ниже 0,01 *н* H_2SO_4 величина R_f молибдена(VI) остается постоянной. Образование двух пятен говорит о нахождении молибдена(VI) в различных состояниях в сернокислой среде.

Как показывает таблица 1, разделение исследуемых ионов возможно в интервале концентрации 1,5—4,5 *н* HNO_3 и 0,3—0,6 *н* H_2SO_4. В обоих случаях ионы по величине их R_f располагаются в ряд: рений—молибден—ванадий—вольфрам.

Для выяснения влияния аниона кислоты в следующих сериях опытов в качестве подвижной фазы исследовали смеси различных 6 *н* кислот при различном их объемном соотношении. Полученные данные по-

казывают, что, независимо от объемных соотношений кислот, ионы рения обладают наибольшим значением R_f. Анионы хлорной и азотной кислот при их добавлении к серной кислоте снижают значения R_f для ионов молибдена, ванадия и вольфрама. В растворах смеси двух кислот возможности разделения исследуемых ионов очень ограничены.

Исследовано также применение спирта или ацетонсодержащей подвижной фазы при различной концентрации серной кислоты.

Данные таблицы 2 показывают, что добавление серной кислоты к метанолу приводит к постепенному увеличению значений R_f. При соотношении 6 *н* H_2SO_4—спирт от 3:1 до 9:1 рений (VII) количественно отделяется от других, пятна имеют компактную форму и пригодны для количественного определения. В этих условиях пятна ионов молибдена (VI) и ванадия (V) имеют несколько вытянутую форму, поэтому частично налагаются.

В растворах, содержащих ацетон, независимо от концентрации серной кислоты, величина R_f для ионов рения (VII) очень большая. Для ионов молибдена (VI) и ванадия (V) с понижением концентрации этой кислоты уменьшается R_f, особенно при соотношении кислота—ацетон=1:3. Ионы же вольфрама (VI) в этих условиях остаются на старте или перемещаются незначительно. При соотношении 4 *н* H_2SO_4—ацетон=1:1 все четыре иона можно отделить друг от друга.

Таблица 2

Зависимость R_f для ионов рения(VII), молибдена(VI), ванадия(V) и вольфрама(VI) от состава подвижной фазы: раствор серной кислоты — органический растворитель

Серная кислота		Органический растворитель		Отношение	R_f ионов			
концен., *г-экв/л*	объем, *мл*	название	объем, *мл*	к-та, растворитель	Re(VII)	Mo(VI)	V(V)	W(VI)
6,0	100	Метанол	0	—	0,95	0,86	0,80	0,02
	75		25	3:1	0,94	0,74	0,74	0,31
	50		50	1:1	0,85	0,70	0,56	0,27
	25		75	1:3	0,73	0,58	0,43	0,10
	0		100	—	0,26	0,0	0,0	0,00
4,0	50	Ацетон	50	1:1	0,95	0,65	0,35	0,02
3,0	50		50		0,95	0,44	0,32	0,02
2,0	50		50		0,95	0,37	0,30	0,02
0,1	50		50		0,95	0,10	0,00	0,0
4,0	25	Ацетон	75	1:3	0,95	0,42	0,16	0,02
3,0	25		75		0,95	0,37	0,11	0,02
2,0	25		75		0,95	0,30	0,05	0,02
0,1	25		75		0,95	0,0	0,0	0,0

Данные таблицы 2 показывают также, что присутствие органического растворителя—спирта или ацетона препятствует образованию двух пятен молибдена (VI). Для изучения пятен молибдена (VI) в сернокислой среде по всей ширине стартовой линии слоя окиси алюминия

наносили стандартный раствор молибдена (VI). Слой погружали в 0,6 *н* раствор серной кислоты. После хроматографирования без проявления хроматограммы механически разделяли зоны для отдельных пятен молибдена и элюировали их из окиси алюминия промыванием носителя на фильтровальной бумаге раствором серной кислоты той же концентрации. Полученные промывные жидкости исследовали на бумаге хроматографированием и ионофоретически. В обоих случаях в качестве подвижной фазы и электролита применяли тот же 0,6 *н* раствор серной кислоты.

Данные бумажной хроматографии подтверждают образование двух соединений молибдена с различной величиной R_f, что согласуется с литературными данными об образовании двух соединений молибдена (VI) на сефадексе в сернокислой среде методом колоночной хроматографии [6].

Ионофорез проводили при напряжении 400 *в* и величине тока 12,5 *ма* с продолжительностью опыта 30 минут. В этих условиях молибден (VI) в двух разных состояниях перемещается по-разному; одно из пятен, вследствие наличия отрицательного заряда, перемещается к аноду, а другое, по-видимому, не имея заряда, почти не перемещается со стартовой линии ионофореграммы.

ՌԵՆԻՈՒՄԻ(VII), ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ(VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ(V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ՔՐՈՄԱՏԱԳՐԱՖԻԱԿԱՆ ԲԱԺԱՆՈՒՄԸ

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿՅԱՆ

Ամփոփում

Նրբաշերտ քրոմատագրաֆիայի եղանակով ալյումինիումի օքսիդի շերտի վրա ուսումնասիրված է ռենիումի (VII), մոլիբդենի (VI), վանադիումի (V) և վոլֆրամի (VI) իոնական վիճակի փոփոխությունը։ Թղթե և նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիայի եղանակներով ցույց է տրված, որ ծծմբական թթվի 0,06-1,50N լուծույթներում մոլիբդենը (VI) գտնվում է երկու վիճակներում։ Թղթե իոնաֆորեզի եղանակով հաստատված է, որ մոլիբդենի երկու վիճակներից մեկը լիցքավորված է բացասականորեն, իսկ մյուսը, ըստ երևույթին, չեզոք է։

Նրբաշերտ քրոմատագրաֆիական մեթոդը կարելի է կիրառել լուծույթներում միացությունների վիճակն ուսումնասիրելու համար։

ЛИТЕРАТУРА

1. *Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян*, Арм хим. ж., 20, 806, (1967).
2. *Д. С. Гайбакян*, там же. 22, 13 (1969).
3. *Д. С. Гайбакян, Р. Т. Егикян*, там же, 23, 16 (1970).
4. *Д. С. Гайбакян, М. М. Атурян*, там же, 21, 1015 (1968).
5. *Д. С. Гайбакян, С. И. Саградян*, ЖАХ, 25, 2386 (1970).
6. *C. Streuli, L. Rogers*, Analyt. Chem., 40, 653 (1968) [РЖХим, 18Б1385 (1968)].