

Ցուլց է տված, որ ինչպես H_2S -ի ելքը, այնպես էլ նրա առաջացման ակտիվացման էներգիան կախված են շիթի արագութունից, այսինքն գազաֆազ ուսկցիայի կոնտակտի ժամանակամիջոցից:

TRANSFORMATIONS OF SOLID INORGANIC COMPOUNDS INFLUENCED BY GAS PHASE CHAIN REACTIONS

1. KINETIC RELATIONSHIPS OF H_2S AND SO_2 ACCUMULATION FORMED FROM CHALCOPYRITE IN THE OXIDATION PROCESS OF NATURAL GAS

A. E. KARAPETIAN, O. M. NIAZIAN and A. A. MANTASHIAN

The solid inorganic compound chalcopyrite ($CuFeS_2$) has been shown to be subjected to chemical transformations under the influence of the gas phase oxidation of natural gas. The accumulation of the sulphur containing gaseous reaction products, i. e. hydrogen sulphide and sulphur dioxide has been studied at a temperature interval of 913—1073 K under flow conditions. It has been established that the yield and the activation energy of hydrogen sulphide accumulation depend upon the time of contact of the gase phase reaction.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. А. А. Манташян, О. М. Ниазян, Арм. хим. ж., 34, 523 (1981).
2. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1958.
3. В. Я. Штерн, в сб. «Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе», Изд. АН СССР, 1955.

Армянский химический журнал. т. 37, № 1, стр. 9—14 (1984 г.)

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.719+546.77+546.78+546.88+543.544

РАЗДЕЛЕНИЕ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИОНОВ Re (VII), Mo (VI), V (V) И W (VI) МЕТОДОМ БУМАЖНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН и С. Д. БАГДАСАРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 11 I 1982

Изучено бумажнохроматографическое поведение анионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) с использованием в качестве подвижной фазы растворов соляной кислоты различной концентрации, насыщенных *n*-бутзловым и *n*-амиловым спиртами, и этих же спиртов, насыщенных растворами соляной кислоты различной концентрация. Изучено также влияние длины пробега подвижной фазы по бумаге и природы хроматографической бумаги. Наиболее эффективным из испытанных 7 сортов хроматографических бумаг оказались ленинградская бумага «Ватман С» и английская «Ватман № 54».

Разработана методика разделения и идентификации смеси ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Вычислены величины разделительной способности и высот, эквивалентных теоретической тарелке.

Рис. 1, табл. 3, библи. ссылок 23.

Разделению на бумаге смеси неорганических веществ с применением спиртосодержащих растворов в качестве подвижных фаз посвящено ограниченное число работ. В работах [1—21] изучено бумажнохроматографическое поведение нескольких десятков ионов, в том числе анионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Однако в них не рассмотрен вопрос разделения ионов Re, Mo, V и W.

Настоящее исследование посвящено изучению возможности идентификации и разделения смеси ионов перрената, молибдата, ванадата и вольфрамата в спиртосодержащих растворах соляной кислоты. Техника эксперимента изложена в [22].

Эксперименты проведены в основном на отечественной бумаге для хроматографии марки «С» с использованием в качестве подвижной фазы растворов соляной кислоты различной концентрации, насыщенных *n*-бутиловым и *n*-амиловым спиртами, и растворов тех же спиртов, насыщенных соляной кислотой разной концентрации. Применяемые объемы нанесенных растворов—2—4 мкл, содержание отдельных элементов—2—4 мкг.

Обсуждение результатов

Как показывают данные табл. 1, при применении в качестве подвижной фазы *n*-бутилового спирта, насыщенного $\leq 0,1$ М раствором соляной кислоты, ионы Re, Mo и W как в отдельности, так и в смеси, плохо перемещаются со стартовой линии. При повышении концентрации HCl (до 4 М) R_f изученных ионов увеличивается. В этих растворах ионы Re, Mo и W имеют невысокие значения коэффициента распределения, вследствие чего плохо перемещаются по бумаге.

С увеличением концентрации соляной кислоты ее растворимость в бутиловом спирте увеличивается, а при концентрации HCl ≥ 6 М спирт полностью оседивается с кислотой. Поэтому с повышением концентрации соляной кислоты увеличивается значение коэффициента распределения указанных ионов, что особенно четко выражено при концентрациях HCl $\geq 0,5$ М для рения и молибдена и ≥ 4 М для вольфрама. В разбавленных растворах соляной кислоты ионы ванадия мигрируют по бумаге относительно лучше других.

Данные табл. 1 показывают также, что при применении в качестве подвижной фазы *n*-амилового спирта, насыщенного соляной кислотой (0,5 М), со стартовой линии перемещаются лишь ионы рения, частичное перемещение которых на бумаге объясняется малой их гидрофильностью по сравнению с другими ионами.

С увеличением концентрации HCl ≥ 1 М ионы V и W также перемещаются, однако перемещения ионов Mo не наблюдается.

Относительно низкое значение R_f для всех перечисленных анионов в амиловом спирте объясняется плохой их растворимостью в HCl по сравнению с бутиловым спиртом. Таким образом, применение как *n*-бутилового, так и *n*-амилового спиртов, насыщенных раствором HCl разной концентрации, мало эффективно для разделения и идентификации рассматриваемых анионов.

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава подвижной фазы

HCl, моль/л	R_f ионов							
	n-бутиловый спирт, насыщенный соляной кислотой				n-амиловый спирт, насыщенный соляной кислотой			
	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
0,001	0,07—0,16	0	0,40	0	0—0,11	0	0	0
0,01	0,05—0,18	0	0,46	0,16	0—0,12	0	0	0
0,1	0,20	0,12	0,37	0,20	0—0,11	0	0	0
0,5	0,60	0,60	0,35	0—0,30	0,13	0	0	0
1,0	0,75	0,72	0,31	0—0,36	0,14	0	0—0,40	0
2,0	0,83	0,75	0,41	0—0,32	0,15	0	0—0,40	0
4,0	0,86	0,77	0,70	0,62	0,32	0	0—0,34	0
6,0	—	—	—	—	0,37	0	0,36	0,25
8,0	—	—	—	—	0,65	0	0,38	0,65

Более эффективно применение в качестве подвижных фаз растворов соляной кислоты, насыщенных указанными спиртами (табл. 2). В растворах соляной кислоты, насыщенных n-амиловым спиртом, ионы рения мигрируют хорошо, что объясняется плохой сорбцией ионов рения на ленинградской бумаге. R_f ионов молибдена с увеличением концентрации кислоты постепенно увеличивается. В интервале 0,001—0,01 М HCl зоны ионов ванадия диффузны. С дальнейшим повышением концентрации раствора HCl зоны ионов ванадия приобретают компактные формы, что объясняется влиянием высокой концентрации водородных ионов, улучшающей растворимость амилового спирта и способствующей уменьшению диффузии зон ионов.

Ионы вольфрама при 0,001—0,01 М HCl имеют небольшие величины R_f . При повышении концентрации HCl, в отличие от ионов Mo и V, значения R_f вольфрама уменьшаются, а зоны его ионов диффузны. По компактности и четкости контуров зон преимущественно отличаются солянокислые растворы с концентрацией 1М по HCl, насыщенные n-амиловым спиртом. В этих условиях зоны ионов (в порядке уменьшения величин R_f) располагаются в следующий ряд: $V > Re > Mo > W$.

С целью выбора оптимальных условий разделения изучено влияние длины пробега подвижной фазы по бумаге на разделяемость и компактность зон ионов. Выяснилось, что при перемещении подвижной фазы на 10—15 см значение R_f ионов низкое, а ΔR_f разделяемых ионов недостаточна для количественного их разделения.

При длине пробега ~ 30 см зоны ионов диффузны, а процесс очень продолжителен. Наиболее удобна длина пробега 20—25 см, при которой зоны ионов не перекрываются и количественно разделяются. Изучалось также влияние природы хроматографической бумаги на поведение рассматриваемых ионов. Было испытано 7 сортов бумаг: ленинградский «Ватман С», «Ватман 1», немецкая бумага марки FN-1, FN-11,

FN-15, английский ватман № 2043 и 54. Эти бумаги отличаются толщиной, контрастностью, скоростью перемещения растворителей и т. д. В зависимости от свойств бумаг для разделения изучаемых ионов необходима различная продолжительность времени, и при этом зоны разделяемых ионов резко отличаются по компактности.

Таблица 2

Зависимость R_f ионов Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI) от состава подвижной фазы

HCl, моль/л	R_f ионов							
	соляная кислота, насыщенная н-бутиловым спиртом				соляная кислота, насыщенная н-амиловым спиртом			
	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)	Re (VII)	Mo (VI)	V (V)	W (VI)
0,001	0,88	0,27	0,29	0,25	0,62	0,42	0,36—0,81	0,23—0,42
0,01	0,84	0,36	0,51	0,28	0,67	0,46	0,40—0,82	0,24—0,44
0,1	0,84	0,47	0,89	0,36	0,76	0,68	0,82	0,24—0,42
0,5	0,82	0,56	0,90	0,52	0,80	0,68	0,90	0,23—0,50
1,0	0,80	0,63	0,91	0,56	0,80	0,67	0,94	0,30—0,52
2,0	0,77	0,65	0,87	0,60	0,82	0,67	0,94	0,20—0,35
4,0	0,76	0,69	0,83	0,62	0,80	0,66	0,93	0,16—0,32
6,0	0,80	0,72	0,77	0,64	0,82	0,67	0,90	0,12—0,30
8,0	0,81	0,73	0,72	0,66	0,80	0,68	0,89	0,10—0,26
10,0	0,84	0,74	0,68	0,26—0,63	0,82	0,71	0,83	0,06—0,26

Исследования показали, что для разделения изученных ионов наиболее эффективны ленинградская бумага «Ватман С» и английская «Ватман № 54». Удовлетворительное разделение наблюдается на немецкой бумаге FN-11.

Методика разделения ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама

На расстоянии 5—6 см от края бумажной ленты размерами 17×30 см графитовым карандашом вычерчивают стартовую линию по ширине полоски. На этой линии на расстоянии 1,5—2,0 см друг от друга градуированной микропипеткой наносят растворы исследуемых ионов, а в середину стартовой линии—смесь растворов этих же ионов объемом 2—4 мкл и высушивают бумажную ленту струей теплого воздуха или в комнатных условиях. В камеру, закрепленную на верхней части камеры для хроматографирования, вливают 30—40 мл 1М раствора HCl, насыщенного н-амиловым спиртом, затем вводят бумажную ленту со стартового конца (не допуская погружения стартовой линии в растворитель). После перемещения подвижной фазы на расстояние ~25 см от стартовой линии полоску бумаги вынимают и сушат в сушильном шкафу при 110° (или в комнатных условиях). Высушенную бумагу опрыскивают 10% раствором SnCl₂ в 3 М HCl, затем 50% водным раствором роданида аммония и снова сушат. После опрыскивания появляются

окрашенные пятна: Re—желто-оранжевое, Mo—фиолетовое, V—зеленое и W—желто-зеленое. Зоны ионов компактны и характеризуются следующими значениями R_s : Re = 0,80; Mo = 0,67; V = 0,94 и W = 0,30—0,52.

Продолжительность процесса 3 ч, чувствительность метода для Re 0,1, Mo и V 0,2, а W 0,5 $\mu\text{кг}$ в исследуемом растворе. Абсолютная воспроизводимость (стандартное отклонение) величин R_s , оцененная по параллельным измерениям на 5 образцах бумаги сорта ленинградский «Ватман С», составляет для Re, Mo и V 0,02, для W—0,03. Типичная хроматограмма смеси разделяемых ионов полученная по предлагаемой методике при разделении смеси, содержащей по 2 $\mu\text{кг}$ каждого из изученных элементов, наряду с хроматограммами отдельных элементов приведена на рисунке (высота фронта растворителя 25 см).

В качестве критерия эффективности разделения в табл. 3 приведены значения величин разделительной способности R_s (для пар соседних элементов) и высот, эквивалентных теоретической тарелке ($H = \text{ВЭТТ}$), вычисленные по формулам (1, 2) [23]:

$$R_s = \frac{2\Delta x}{y_1 + y_2} \quad (1)$$

$$\text{ВЭТТ} = H = y^2/16x \quad (2)$$

где $x = x_2 - x_1$ — разность пробегов пятен соседних элементов (мм), измеряемых от линии старта до нижнего края соответствующего пятна; y_1, y_2 — ширина зоны элементов в направлении миграции (мм).

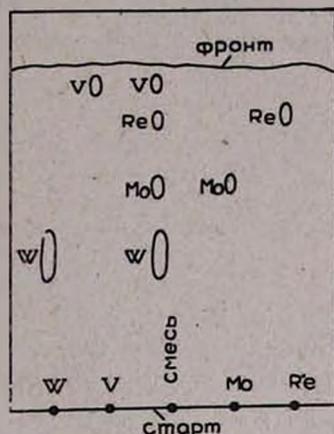


Рис. Хроматограмма разделения рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI).

Таблица 3

Значения величин разделительной способности (R_s) и высот, эквивалентных теоретической тарелке (H)

Название элемента	$x, \text{ мм}$	$y, \text{ мм}$	R_s	$H, \text{ мм}$
Ванадий	243	16	V—Re = 1,44	0,066
Рений	215	23		0,154
Молибден	167	23	Re—Mo = 2,09	0,198
Вольфрам	97	51	Mo—W = 1,9	1,67

Значения параметра $R_s > 1$ для всех пар изученных ионов показывают, что разработанная методика позволяет провести успешное разделение всех компонентов.

Re (VII), Mo (VI), V (V) եւ W (VI) իոնների բաժանումը եւ
նորոգումը թղթային քրոմատոգրաֆիայի միջոցով

Դ. Ս. ԳԱՅԲԱԿԻԱՆ և Ս. Դ. ԲԱԳԴԱՍՏԻԱՆ

Ուսումնասիրված է Re (VII), Mo (VI), V (V) և W (VI) անիոնների թղթային քրոմատոգրաֆիայի վարքագիծը, օգտագործելով որպես շարժում ֆազը և-բուտանոլով և ն-ամիլսպիրտով հազեցած տարբեր կոնցենտրացիայի աղաթթվի և այդ թթվով հազեցած նույն սպիրտների լուծույթները:

Հաստատված է, որ լավ բաժանում տեղի ունի միայն սորբման մեխանիզմի դեպքում: Մշակված է վերոհիշյալ իոնների խոնոլոգի բաժանման և տեսակավորման մեթոդը:

SEPARATION AND IDENTIFICATION OF Re (VII), Mo (VI),
V (V) AND W (VI) IONS BY PAPER CHROMATOGRAPHY

D. S. GAYBAKIAN and S. D. BAGDASSARIAN

The chromatographic behaviour of Re (VII), Mo (VI), V (V) and W (VI) ions on paper has been studied using alcoholic solutions of hydrochloric acid of varying concentrations as the mobile phase. The influence of duration of the process and the kind of the chromatographic paper on the effectiveness of the separation of ions has been investigated. A method for the separation and identification of the above mentioned ions has been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. M. Lederer, Anal. Chim. Acta, 5, 185 (1951).
2. M. Lederer, там же, 8, 491 (1953).
3. S. Kertes, M. Lederer, там же, 15, 543 (1956).
4. G. Bagliano, M. Lederer, Ric. Sci., 38, 51 (1966).
5. T. Nascutiu, Studii Si Cercetari chim. Acad. RPR., 19, 719 (1961).
6. T. Nascutiu, Rev. Roumanie chim., 9, 273 (1964).
7. T. Nascutiu, там же, 9, 283 (1964).
8. T. Nascutiu, там же, 10, 989 (1965).
9. T. Nascutiu, там же, 12, 839 (1967).
10. T. Nascutiu, там же, 12, 845 (1967).
11. T. Nascutiu, V. Iliescu, там же, 12, 883 (1967).
12. Gr. Popa, T. Nascutiu, там же, 13, 315 (1968).
13. H. Burstall, G. Davies, R. Linstead, R. Wells, J. Chem. Soc., 1950, 516.
14. G. Sommer, Z. Analyt. Chem., 147, 241 (1955).
15. R. Grede De Carvalho, Anal. Chim. Acta, 16, 555 (1957).
16. A. Kertes, J. Inorg. Nucl. Chem., 10, 161 (1959).
17. A. Ritchie, J. Chem. Educ., 38, 400 (1961).
18. Tzou Shih-Fu, Chien Hsueh-hsueh, Acta Chim. Sinica, 27, 14 (1961).
19. A. Musil, W. Haas, G. Weidmann, Mikrochim. Acta, 883 (1962).
20. Tzou Shih-Fu, Liang Shu-Chaun, Sci. Sinica, 11, 2, 207 (1962).
21. A. Schmeer-Erdey, Talanta, 10, 591 (1963).
22. Д. С. Гайбакян, Р. Т. Егикян, Уч. зап. ЕГУ, 53 (1973).
23. С. Перри, Р. Амос, П. Брюер, Практическое руководство по жидкостной хроматографии, Изд. «Мяр», М., 1974, стр. 18.