

# AN EXTRACTIVE-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM WITH ACRIDIN YELLOW

L. H. GRIGORIAN, A. G. GAYBAKIAN, R. H. DAYAN and V. M. TARAYAN

An extractive-fluorimetric method for the determination of rhenium in microgram quantities using acridine yellow has been elaborated. The method is based on the measurement of the brightness of fluorescence of acridine yellow perchlorate dichloroethane-acetone extracts. The optimum pH of the aqueous phase is equal to 2.0—4.5 (phosphoric acid medium). The detection limit is 4 ng/ml. The method is distinguished by its simplicity, high selectivity, and has been used in the analysis of mines containing rhenium and industrial wastes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Блюм И. А., Брунштейн Н. А. — Зав. лаб., 1970, т. 36, № 9, с. 1032.
2. Григорян Л. А., Лебедева С. П., Тараян В. М. — Арм. хим. ж., 1975, т. 28, № 7, с. 540.
3. Григорян Л. А., Мушегян Л. Г., Тараян В. М. — Зав. лаб., 1976, т. 42, № 9, с. 1038.
4. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Шевченко Т. Л. — ЖАХ, 1979, т. 28, № 8, с. 1524.
5. Пилипенко А. Т., Волкова А. И., Шевченко Т. Л. — Укр. хим. ж., 1975, т. 41, № 11, с. 1990.
6. Григорян Л. А., Гайбакян А. Г., Тараян В. М. — Зав. лаб., 1974, т. 40, № 2, с. 136.
7. Тараян В. М. — Аналитическая химия рения. Ереван, Митк, 1966, с. 29.
8. Щербов Д. П., Плотникова Р. П., Капитальный М. А. — Зав. лаб., 1966, т. 32, № 4, с. 485.
9. Тараян В. М., Гайбакян А. Г. — Арм. хим. ж., 1974, т. 27, № 11, с. 934.

*Армянский химический журнал, т. 40, № 1, стр. 31—35 (1987 г.)*

УДК 543.544.546.86,546.87..

## ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРОЛИЗА

### I. ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА ВИСМУТА (III) и СУРЬМЫ (III)

Т. Г. АНДРОНИКАШВИЛИ, С. Е. ГАСПАРЯН и А. Г. КАНКАНЯН

Институт физической и органической химии АН Грузинской ССР, Тбилиси  
Ереванский государственный университет

Поступило 18 IV 1986

Методом тонкослойной хроматографии изучен гидролиз ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  в зависимости от их концентрации, температуры и кислотности с использованием в качестве сорбента-носителя модифицированного диатомита Джрадзорского месторождения АрмССР.

Показано, что при использовании воды в качестве подвижной фазы практически полный гидролиз указанных ионов происходит при температуре  $40^\circ$  и выше. Установлены зависимость степени гидролиза от концентрации исследуемых ионов и  $\text{HCl}$  при использовании последней в качестве подвижной фазы, а также те минимальные концентрации  $\text{H}^+$ -ионов, при которых гидролиз ионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  полностью подавляется.

Рис. 2, табл. 3, библиографические ссылки 15.

В тонкослойной хроматографии успешно применяются различные типы сорбентов, в том числе диатомиты [1—4]. Армянская ССР богата залежами диатомитов, являющихся доступным и дешевым сырьем для получения носителей. Нами впервые было показано, что диатомит Джрадорского месторождения Армянской ССР после кислотной обработки становится сорбентом-носителем для поглощения ионов меди и кадмия и паров ароматических углеводородов [5, 6], а также для разделения неорганических ионов [7—9]. В дальнейшем нами было установлено, что этот модифицированный диатомит может быть использован для решения вопросов теоретического характера, в частности, для определения оптимальной концентрации осадителя-комплексанта и рН-изоэлектрической точки амфотерных гидроксидов [10, 11]. В настоящей работе сделана попытка выявить возможности использования модифицированного диатомита для изучения процесса гидролиза методом ТСХ. В качестве объектов исследования выбраны  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$  — типично гидролизующиеся ионы. Методы ТСХ мало использован для изучения указанного процесса. Описано лишь использование силикагеля для изучения гидролиза Рт (IV) [12].

### Экспериментальная часть

Исходные диатомиты непосредственно не могут быть использованы как твердые носители из-за их высокой адсорбционной активности. С целью устранения влияния активных центров диатомит обрабатывали соляной кислотой (1 : 1). При этом диатомит обогащается  $\text{SiO}_2$  вследствие удаления  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{MgO}$  (табл. 1). Кроме того, сорбент гидратируется с образованием силоксановых групп  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ , и на его поверхности, по-видимому, образуются положительно заряженные центры [13]:

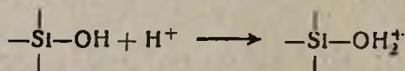


Таблица 1

Химический состав Джрадорского диатомита, обработанного соляной кислотой

Сорбент	Химический состав, %						
	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\frac{\text{K}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$	ппп
Исходный диатомит	81,37	1,61	2,63	1,85	0,70	1,30	4,73
Диатомит, обработанный $\text{HCl}$ (1 : 1)	93,22	0,55	0,80	0,66	0,25	0,60	3,70

Обработка диатомита кислотой и закрепление полученного сорбента на стеклянную пластинку описаны в работах [6, 7].

Исследование гидролиза ионов  $\text{Bi}$  (III) и  $\text{Sb}$  (III) проводили следующим образом: готовили водные растворы исследуемых ионов различных концентраций (0,01—0,5 М) из соответствующих нитратов и хлоридов марки «х. ч.». Каплю исследуемого раствора (2 мкл) наносили на

стартовую линию хроматографической пластинки. После высушивания капли на воздухе пластинку опускали в подвижную фазу (в дистиллированную воду или раствор с возрастающей концентрацией кислоты). После того, как подвижная фаза поднималась на 10 см, пластинку извлекали из хроматографической камеры и после высушивания на воздухе выдерживали в атмосфере сероводорода для выяснения числа и места появления цветных пятен  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  на хроматографической пластинке. Измерение площади образующихся пятен описано в работе [14]. Опыты проводили в воздушном термостате, режим нагрева регулировали с точностью  $\pm 0,1^\circ$ .

### Обсуждение результатов

В водном растворе  $\text{Э}^{3+}$  ( $\text{Э}=\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ) могут существовать ионы  $\text{Э}^{3+}$  и продукты их гидролиза:  $\text{Э}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Э}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{ЭO}^+$ . При использовании в качестве подвижной фазы воды при комнатной температуре нами обнаружены два цветных пятна  $\text{Э}_2\text{S}_3$ : одно на стартовой линии ( $R_f$ , 0), соответствующее, по всей вероятности, продуктам гидролиза  $\text{Э}^{3+}$ , второе — выше стартовой линии ( $R_f$  0,4 и 0,5 для  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Sb}^{3+}$ , соответственно), соответствующее ионам  $\text{Э}^{3+}$ .

При применении в качестве подвижной фазы соляной кислоты (0,1—3,0 М) обнаружено, что с повышением ее концентрации меняется соотношение величин площадей цветных пятен в пользу увеличения площади пятна выше стартовой линии (табл. 2). Постепенным повышением концентрации кислоты в подвижной фазе установлена та наименьшая концентрация соляной кислоты, при которой на стартовой линии цветное пятно не появляется (рис. 1) и, следовательно, гидролиз ионов  $\text{Э}^{3+}$  полностью подавляется.

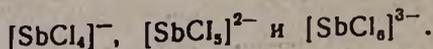
Таблица 2  
Зависимость величины площади пятна  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  от концентрации  $\text{HCl}$  (подвижная фаза)

$C_{\text{HCl}}$ , М	0,0	0,01	0,1	0,5	1,0	2,0
S на стартовой линии, мм <sup>2</sup>	19,0	16,0	14,0	3,0	—	—
S выше стартовой линии, мм <sup>2</sup>	11,0	18,0	22,0	30,0	33,0	36,0

Концентрация соляной кислоты, при которой гидролиз полностью подавляется, связана с концентрацией гидролизующегося иона: чем выше концентрация  $\text{Э}^{3+}$ , тем более высокая концентрация кислоты требуется для подавления гидролиза (табл. 3).

Учитывая, что в солянокислых растворах могут образовываться хлоридные комплексы  $\text{Э}(\text{III})$ , нами в качестве подвижной фазы были использованы также растворы  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Показана независимость результатов от природы кислоты в случае  $\text{Bi}^{3+}$ . Следовательно, хлоридные комплексы висмута при данных условиях практически не образуются. Для подавления гидролиза 0,5 М  $\text{Sb}^{3+}$  требуется более высокая концентрация  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3,5 М) по сравнению с соляной кислотой (2,0 М). Это следует

объяснить тем, что при использовании растворов HCl в качестве подвижной фазы в подавлении гидролиза  $Sb^{3+}$  участвуют не только ионы водорода, но и хлора, образующие комплексные соединения состава



Ионы  $Bi^{3+}$  более склонны к гидролизу, чем  $Sb^{3+}$ . Это доказывается тем, что для полного подавления гидролиза  $Sb^{3+}$  требуется более высокая концентрация HCl, чем для  $Bi^{3+}$  той же концентрации. Это различие хорошо объясняется расположением указанных элементов в периодической системе.

*Таблица 3*

Концентрации HCl, предотвращающие гидролиз  $\Xi^{3+}$  заданной концентрации

$C_{\Xi^{3+}}, M$	$C_{HCl}, M$	
	$\Xi=Bi$	$\Xi=Sb$
0,01	0,5	1,0
0,10	1,0	1,5
0,50	1,5	2,0

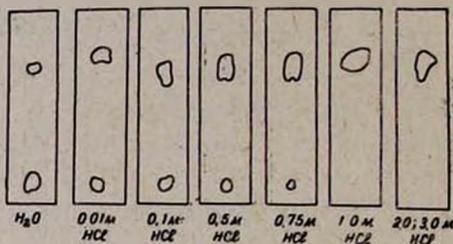


Рис. 1. Хроматограмма гидролиза 0,1M раствора  $Bi(III)$  в зависимости от концентрации кислоты.

Гидролиз вышеуказанных ионов изучали также при температурах 30—80°. При постепенном повышении температуры величина площади цветного пятна, соответствующего  $\Xi^{3+}$  (выше стартовой линии), постепенно уменьшается, а величина площади пятна на стартовой линии (соответствующего осадка), напротив, растет. Это означает, что с повышением температуры равновесие смещается в сторону образования продуктов гидролиза. Установлено, что выше 40° в 0,1 M водном растворе  $\Xi^{3+}$  практически полностью гидролизуются, поскольку при этом цветное пятно обнаруживается только на стартовой линии (рис. 2).

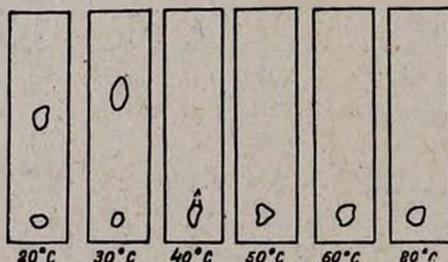


Рис. 2. Хроматограмма гидролиза 0,1 M раствора  $Bi(III)$  в водном растворе в зависимости от температуры.

Полученные данные показывают, что модифицированный диатомит Джрадорского месторождения пригоден в качестве сорбента-носителя для изучения гидролиза методом тонкослойной хроматографии. В частности, показано, что ТСХ может быть использована для установления той минимальной концентрации минеральной кислоты, при ко-

торой гидролиз элемента заданной концентрации полностью подавляется. По этому параметру наши результаты хорошо согласуются с данными, полученными спектрофотометрическим методом для Bi (III) [15].

## ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՆ ՈՐՊԵՍ ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՄԱՆ ՄԵԹՈԴ

### 1. ԲԻՍՄՈՒՏԻ (III) և ՍԱՐԻՐԻ (III) ՀԻԴՐՈԼԻԶԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Բ. Գ. ԱՆԻՐՈՆԻԿԱՇՎԻԼԻ, Ս. Ե. ԳԱՍԳԱՐՅԱՆ և Ա. Գ. ՔԱՆԿԱՆԻԱՆ

Նրբաշերտ ջրամատոգրաֆիական մեթոդով ուսումնասիրված է Bi(III) և Sb(III) իոնների հիդրոլիզը կախված վերջինների կոնցենտրացիայից, լուծույթի ջերմաստիճանից և թթվայնությունից:

Փորձնականորեն որոշված է թթվի այն կոնցենտրացիան, որի դեպքում նշված իոնների կոնցենտրացիան լրիվ ճնշվում է, ընդ որում Sb(III)-ի հիդրոլիզի աստիճանը գերազանցում է Bi(III)-ի հիդրոլիզի աստիճանին:

Հաստատված է, որ 40°-ից բարձր ջերմաստիճանում հետազոտվող իոնները հիդրոլիզվում են, վերածվելով վիամուտիլ և ստիբիլ իոնների:

## THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY AS A METHOD FOR INVESTIGATION OF HYDROLYSIS

### 1. INVESTIGATION OF HYDROLYSIS OF BISMUTE (III) AND ANTIMONY (III)

T. G. ANDRONIKASHVILY, S. Ye. GASPARIAN and A. G. KANKANIAN

Hydrolysis in thin-layer of diatomite of Bi(III) and Sb(III) are studied and the optimum conditions are given.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Odirambo D., Desal N. C., — J. Apple. Chem. and Biotechnol., 1972, vol. 21, № 11, p. 335; PЖХ—1973, 7Б1660.
2. Такэути Цугуо, Судзуки Ёсэхито, Ямадзакі Ютака. — Бунсэки. Кагаку (Japan Analyst), 1969, vol. 18, № 4, p. 459; PЖХ—1970, 2Г69.
3. Kunzi P., Baumler J., Obersteg J. — Dtsch. Z. ges. Gerichtl. Med., 1962, vol. 52, № 4, p. 605; PЖХ—1963, 9Г189.
4. Шин В. А., Ляч П. М., Конохов В. П. — Тр. Сахалин. комплекса НИИ дальневост. центра АН СССР, 1975, вып. 35, с. 90.
5. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Арм. хим. ж., 1973, т. 26, № 3, с. 207.
6. Гаспарян С. Е., Қанқания А. Г. — Уч. зап. ЕГУ, 1974, № 2, с. 57.
7. Гаспарян С. Е., Қанқания А. Г., Гаспарян С. Г. — Молодой научный работник ЕГУ, 1975, № 2, 22, с. 116.
8. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е., Тиликян А. С. — Уч. зап. ЕГУ, 1975, № 3, с. 69.
9. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1977, № 2, с. 94.
10. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1979, № 1, (140), с. 74.
11. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1980, № 1 (143), с. 95.
12. Волинец М. П., Ермаков А. Н., Гинзбург С. И., Фомина Т. В., Фомина Т. А. — ЖАХ, 1972, т. 27, № 7, с. 1322.
13. Тамару К. — Капиллярная химия, М., Мир, 1983, с. 210.
14. Қанқания А. Г., Гаспарян С. Е. — Уч. зап. ЕГУ, 1978, № 2 (138), с. 95.
15. Антонович В. П., Невская Е. М., Шелихина Е. И., Назаренко В. А. — ЖНХ, 1975, т. 20, № 11, с. 2968.