

An integral time order, an apparent rate constant and an apparent activation energy have been determined.

It has been found that at 31 g/l concentration of sodium hydroxide, based on Na_2O , at 200° V in 60 min of phase contact time the conversion degree does not exceed 59%.

The equations describing temperature dependences of conversion degree of the reaction have been put forward.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Клименко В. А. — Регенерация фтористых солей из твердых отходов электролитического производства алюминия. Автореферат дисс., на соиск. уч. ст. канд. техн. наук, Иркутск, 1973, 21 с.
2. Дубчак Р. В. — Переработка отходов алюминиевого производства за рубежом. М., 1978, с. 30.
3. Геворкян З. А., Карахинян С. С., Сагарунян С. А. — Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 5, с. 284.
4. Файнберг С. Ю., Филиппова В. П. — Анализ руд цветных металлов. М., 1964, с. 647.
5. Панченков Г. М., Лебедев В. П. — Химическая кинетика и катализ, М., Химия, 1974, с. 201.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 371—377 (1990 г.)

УДК 543.544.6

ИОНООБМЕННАЯ ТОНКОСЛОЙНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТОЯНИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ЗОЛОТА, СЕЛЕНА И ТЕЛЛУРА В РАСТВОРАХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Д. С. ГАЙБАКЯН и Д. И. ХАМУИ

Ереванский государственный университет

Поступило 18 IX 1989

Исследовано полное состояние и комплексообразование Au(III) , Se(IV) , Se(VI) , Te(IV) и Te(VI) в растворах органических кислот—щавелевой, винной, лимонной и их солей методом ионообменной тонкослойной хроматографии на катионитовых слоях фиксипон-50 в Na- и H-формах. Выяснено, что состояние ионов Te(IV) и его комплексообразование зависят от природы и концентрации лиганда.

Установлен ряд относительной прочности этих комплексов для исследуемых кислот.

Табл. 6, библиограф. ссылок 4.

Одним из перспективных методов разделения и определения микросодержания органических и неорганических веществ из-за универсальности и простоты является метод хроматографии в тонком слое ионообменных сорбентов на пластинках или, как его чаще называют, ионообменная тонкослойная хроматография (ИОТСХ). Исследованию состояния ионов Au(III) , Se(IV) и Te(IV) и, особенно, комплексообразованию с органическими кислотами посвящено ограниченное число публикаций [1—4]. Работы с применением ионитовых тонких слоев для исследования комплексообразования названных элементов с органическими кислотами нам неизвестны.

Целью данной работы является изучение состояния и комплексобразования золота, селена и теллура с растворами щавелевой, лимонной и винной кислот с применением ИОТСХ, обладающей особенностями и преимуществами ионообменной колоночной хроматографии (ИОКХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ).

Экспериментальная часть

В работе использованы пластинки с закрепленным на пластмассовой подложке тонким слоем сильнокислотного катионита фиксион-50 (производства ВНР) толщиной $0,18 \pm 0,02$ мм. В качестве подвижной фазы (ПФ) использованы растворы щавелевой, лимонной и винной кислот различной концентрации. Применяли слои в натриевой и водородной формах. Для перевода катионитового слоя в Н-форму пластинки обрабатывали 0,1 М раствором HCl, после чего их отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и высушивали между листами фильтровальной бумаги.

Методика эксперимента

С помощью микрошприца на пластинку размером $6,5 \times 13$ см на расстоянии 1,0 см от её края наносили стандартные растворы, содержащие 0,25—1,0 мкл элементов и их смесей. Пластинки погружали в хроматографическую камеру, содержащую ПФ так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на 0,5 см; камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на 10 см от линии старта пластинки извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая пластинки с помощью пульверизатора 10% раствором хлорида олова (II) в 2 М соляной кислоте. При этом зоны окрашивались: Au—в темно-фиолетовый, Se—в светлокоричневый, а Te—в чёрный цвета. Расчет значений R_f и формы зон ионов проводили с появлением окрашенных пятен.

Полученные результаты и их обсуждение

При применении растворов щавелевой, винной и лимонной кислот в качестве ПФ разной концентрации определены R_f ионы и формы их пятен на проявленной хроматограмме (табл. 1—3). В растворах названных трех кислот Au(III) практически остается на стартовой линии или же перемещается очень мало. Ионы Se(IV), наоборот, перемещаются практически с фронтом, образуя компактные пятна. Ионы же Te(IV) занимают промежуточные положения между золотом и селеном, форма их пятен зависит от состояния ионов теллура, что непосредственно связано с природой органической кислоты и её концентрации. В щавелевокислой среде в интервале концентраций 0,001—0,025 М Te(IV) образует вытянутые пятна, начинающиеся от стартовой линии. В этих условиях, по-видимому, теллур находится как в катионной, поглощающейся на катионитовом слое, так и в анионной формах (табл. 2). С увеличением концентрации щавелевой

Зависимость R_f ионов Au(III), Se(IV) и Te(IV) от концентрации щавелевой кислоты на Na- и H-формах фиксион-50

Концентрация щавелевой кислоты, г-экв/л	R_f в среде щавелевой кислоты					
	на Na-форме фиксион-50			на H-форме фиксион-50		
	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)
0,001	0	0,95	0,03—0,80	0	0,92	0
0,005	0	0,95	0,04—0,75	0	0,95	0
0,01	0	0,93	0,06—0,7	0	0,98	0
0,025	0	0,94	0,03—0,65	0	0,97	0
0,05	0	0,95	0—0,3	0	0,98	0,02
0,075	0	0,95	0—0,2	0	0,96	0,02
0,1	0	0,97	0—0,17	0,04	0,95	0,03
0,2	0	0,95	0,02—0,15	0,04	0,95	0,05
0,25	0	0,93	0,02—0,14	0,06	0,94	0,07
0,3	0	0,92	0,02—0,11	0,03	0,97	0,07
0,4	0	0,92	0,03—0,10	0,03	0,90	0,08
0,5	0	0,90	0,06—0,09	0	0,88	0,08

Таблица 2

Зависимость R_f ионов Au(III), Se(IV) и Te(IV) от концентрации винной кислоты на Na- и H-формах фиксион-50

Концентрация винной кислоты, г-экв/л	R_f в среде винной кислоты					
	на Na-форме фиксион-50			на H-форме фиксион-50		
	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)	Au(III)	Se(IV)	Te(IV)
0,001	0	0,94	0,18—0,78	0	0,98	0
0,005	0	0,95	0,16—0,8	0	0,96	0
0,01	0	0,97	0,27—0,85	0	0,96	0
0,025	0	0,95	0,34—0,9	0	0,97	0,12
0,05	0	0,95	0,55—0,97	0	0,97	0,06
0,075	0	0,95	0,65—0,96	0	0,96	0,10
0,1	0—0,1	0,96	0,93	0	0,97	0,05—0,28
0,2	0,02	0,95	0,94	0	0,97	0,1—0,45
0,25	0—0,08	0,93	0,93	0	0,96	0,4—0,90
0,3	0—0,05	0,94	0,94	0	0,96	0,5—0,94
0,4	0	0,94	0,94	0	0,97	0,61—0,99
0,5	0	0,93	0,94	0	0,97	0,63—0,99

кислоты, а именно, в интервале 0,05—0,5 М уменьшается диффузность зон и величины их R_f , что явным образом указывает на катионную форму теллура. Состояние теллура в растворах винной кислоты несколько отличается от такового в щавелевой (табл. 2). Te(IV) хорошо поглощается, находясь в катионной форме, катионитовым слоем

в водородной форме в растворах винной кислоты 0,075 М. С увеличением концентрации кислоты преобладают сначала нейтральные, а затем анионные формы его, особенно при $\geq 0,25$ М.

Таблица 3

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV) и Te (IV) от концентрации лимонной кислоты на Na- и H-формах фиксцион-50

Концентрация лимонной кислоты, г-экв/л	R_f в среде лимонной кислоты					
	на Na-форме фиксцион-50			на H-форме фиксцион-50		
	Au (III)	Se (IV)	Te (IV)	Au (III)	Se (IV)	Te (IV)
0,001	0	0,95	0,1—0,8	0	0,98	0
0,005	0—0,10	0,95	0,4—0,9	0	0,98	0
0,01	0—0,20	0,95	0,5—0,96	0	0,97	0
0,025	0—0,20	0,93	0,78—0,97	0	0,97	0
0,05	0—0,25	0,92	0,95	0	0,97	0,03
0,075	0—0,15	0,93	0,94	0	0,97	0—0,3
0,1	0—0,10	0,93	0,94	0	0,96	0,05—0,5
0,2	0—0,10	0,92	0,93	0	0,96	0,45—0,8
0,25	0—0,08	0,92	0,93	0	0,95	0,5—0,82
0,3	0—0,08	0,92	0,93	0	0,95	0,65—0,9
0,4	0—0,09	0,92	0,92	0	0,95	0,6—0,95
0,5	0—0,10	0,90	0,93	0,05	0,93	0,75—0,97

Иная картина на слое в Na-форме. Здесь явное увеличение R_f ионов теллура наблюдается при более низкой концентрации винной кислоты (0,05 М). В этих условиях возможно образование анионных комплексов теллура с винной кислотой. Такая же картина наблюдается для теллура (IV) в растворах лимонной кислоты (табл. 3).

В следующих сериях опытов в качестве ПФ испытаны растворы натриевых солей названных кислот (табл. 4—6). Как показывают данные таблицы, величины R_f и формы пятен ионов Au (III), Se (IV) не отличаются от таковых в растворах соответствующих кислот как при H-, так и при Na-формах фиксцион-50. Ионы Se (IV) также не сорбируются на катионитовом слое из-за анионной их формы. Ионное состояние Te (IV) как в Na-, так и в H-формах ионита в растворах солей трех испытанных кислот остается почти неизменным, что говорит о правомерности и однозначности полученных результатов и об эффективности применения метода ИОТСХ для исследования ионного состояния и комплексобразования в растворах.

Ионы Se (VI) ведут себя так же, как Se (IV): они не поглощаются на катионитовом слое, имея отрицательный заряд. Поведение ионов Te (VI) резко отличается от Te (IV); это отличие особенно резко выражено на H-формах слоя. В растворах трех солей испытанных кислот ионы Te (VI) не поглощаются, имеют высокие величины R_f , следовательно, имеют отрицательный заряд в приведенном в таблицах интервале концентраций солей.

Таблица 4

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI)
от концентрации растворов шавелевокислого натрия на Na-
и H-формах фиксион-50

Концентрация, г-экв/л	R_f на Na-, орме фиксион-50				
	Se (IV)	Se (VI)	Te (IV)	Te (VI)	Au (III)
0,0001	0,96	0,95	0,21—0,89	0,88	0
0,001	0,95	0,95	0,25—0,88	0,85	0
0,005	0,96	0,95	0,04—0,67	0,89	0
0,01	0,95	0,93	0,1—0,63	0,87	0—0,1
0,05	0,94	0,90	0,05—0,48	0,86	0—0,13
0,1	0,91	0,94	0,04—0,44	0,87	0—0,20
	на H-форме фиксион-50				
0,0001	0,98	0,98	0	0,92	0
0,001	0,97	0,96	0	0,91	0—0,07
0,005	0,97	0,98	0	0,90	0—0,07
0,01	0,98	0,97	0	0,92	0—0,10
0,05	0,98	0,98	0,03	0,94 0 } 0 }	0—0,14
0,1	0,96	0,96	0,05	0,92 0 } 0 }	0—0,17

Таблица 5

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI)
от концентрации растворов виннокислого натрия на Na-
и H-формах фиксион-50

Концентрация, г-экв/л	R_f на Na-форме фиксион-50				
	Se (IV)	Se (VI)	Te (IV)	Te (VI)	Au (III)
0,0001	0,95	0,97	0,48—0,87	0,90	0
0,001	0,96	0,96	0,52—0,87	0,90	0
0,005	0,95	0,96	0,23—0,75	0,88	0
0,01	0,97	0,97	0,11—0,85	0,94	0—0,12
0,05	0,96	0,95	0,68—0,97	0,86	0—0,12
0,1	0,93	0,95	0,93	0,93	0—0,25
	на H-форме фиксион-50				
0,0001	0,98	0,94	0	0,88	0
0,001	0,98	0,96	0	0,92	0—0,06
0,005	0,97	0,98	0	0,94	0—0,08
0,01	0,95	0,97	0	0,93	0—0,10
0,05	0,96	0,95	0	0,92	0—0,18
0,1	0,96	0,95	0,03—0,16	0,93	0—0,25

Зависимость R_f ионов Au (III), Se (IV), Se (VI), Te (IV) и Te (VI) от концентрации растворов лимоннокислого натрия на Na- и H-формах фиксцион-50

Концентрация, г-экв./л	R_f на Na-форме фиксцион-50				
	Se (IV)	Se (VI)	Te (IV)	Te (VI)	Au (III)
0.0001	0,93	0,93	0,28—0,87	0,83	0—0,1
0.001	0,95	0,95	0,40—0,92	0,90	0—0,08
0.005	0,96	0,95	0,40—0,92	0,80	0—0,11
0.01	0,97	0,93	0,93	0,90	0—0,12
0.05	0,94	0,95	0,93	0,90	0—0,14
0.1	0,69	0,93	0,91	0,92	0—0,21

на H-форме фиксцион-50					
0,0001	0,96	0,98	0,02	0,95	0—0,21
0,001	0,98	0,97	0	0,91	0—0,23
0,005	0,98	0,98	0	0,94	0—0,28
0,01	0,98	0,96	0	0,93	0—0,25
0,05	0,98	0,96	0—0,08	0,92	0—0,23
0,1	0,95	0,95	0—0,6—0,2	0,95	0—0,24

Таким образом, Se (IV), Se (VI) и Te (VI) в исследуемых растворах находятся в виде отрицательно заряженных ионов, и, по-видимому, отсутствуют процессы комплексообразования. Поглощение Au(III) на катионитовом слое мы не приписываем его существованию в катионной форме, а объясняем процессами сорбции этих ионов и частичного восстановления его до элементного золота, что подтверждается окрашиванием пятен золота до проявления хроматограмм.

Ионы же Te (IV) более склонны к комплексообразованию и изменению состояния в зависимости от природы и концентрации кислот и их солей. Исходя из всего вышеприведенного можно предложить следующий ряд кислот по прочности образуемых комплексных анионов теллура (IV): лимонная > винная > щавелевая.

ՏԱՐԲԵՐԻ ԻՈՆԱՓՈՆԱՆԱԿԱՅԻՆ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՅԻՆ

ԱՍԿՐԻ, ԱՍԻՆԻ ԵՎ ԹԵԼՈՒՐԻ ԻՈՆԱԿԱՆ ՎԻՃԱԿՆԵՐԻ ԵՎ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՈՅԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ՕՐԳԱՆԱԿԱՆ ԹԹՈՒՆԵՐԻ ԼՈՒՍՈՒՑԹՆԵՐՈՒՄ

Գ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ և Դ. Ի. ՀԱՄՈՒՐ

Իոնափոխանակային նրբաշերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել են Au (III), Se (IV), Se (VI) և Te (IV) իոնների իոնական վիճակները և կոմպլեքսագոյացումը օրգանական թթուներ՝ թրթնշկաթթվի, գինեթթվի և կիտրոնաթթվի ու դրանց աղերի տարբեր կոնցենտրացիայի լուծույթներում որպես շարժուն ֆազ օգտագործելու պայմաններում: Որոշվել

են այդ թթուների և աղերի կոնցենտրացիոն այն տիրույթները, որոնց դեպքում մասնավորապես թելուրը գերազանցապես գտնվում է կատիոնային կամ անիոնային վիճակներում, և այն մարզերը, որտեղ առաջանում են թելուրի կոմպլեքսային միացությունները վերահիշյալ լիգանդների հետ: Առաջարկված են հետազոտվող իոնների տարբեր խառնուրդների բաժանման նոր տարրերակներ:

THIN-LAYER ION EXCHANGE CHROMATOGRAPHY OF ELEMENTS

THE IONIC STATES OF Au (III), Se (IV), Te (IV), Se (VI), Te (VI)
AND THE STUDY OF COMPLEXFORMATION ABILITY
IN SOLUTIONS OF ORGANIC ACIDS

D. S. GAYBAKIAN and D. I. HAMOUI

The study has been carried out in the solutions of oxalic, tartaric and citric acids and their salts by the method of thin-layer ion exchanges chromatography on cation layers of „Fixion-50“ in Na- and H-forms. It has been shown that the ion state of Te (IV) and its complexformation ability depend on the nature and concentration of a ligand. It has been established the sequence of relative stability of those complexes for the acids used.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *Jguchi A.* — Sci. Papers, coll. Gen. Educ. Univ. Tokyo, 1958, № 8, p. 157.
2. *Стрельникова Н. П., Лысцова Г. Г.* — Зав. лаб., 1960, т. 26, № 2, с. 142.
3. *Дарбинян М. В., Гайбакян Д. С.* — Изв. АН АрмССР, хим. науки, 1963, т. 10, № 5, с. 443.
4. *Гайбакян Д. С., Дарбинян М. В.* — Там же, 1964, т. 17, № 5, с. 501.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 377—385 (1990 г.)

УДК 543.544.6

НЕКОТОРЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ЗАМЕТКИ, КАСАЮЩИЕСЯ ХРОМАТОГРАФО-СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ ТЕЛЛУРА (IV) В ИОТСХ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Е. В. ВЕНИЦИАНОВ и Д. И. ХАМУИ

Ереванский государственный университет

Поступило 20 II 1990

Изучено влияние некоторых параметров, в том числе пути, пройденного подвижной фазой, и её концентрации, различных противоионов и формы смолы из количественное определение теллура методом ионообменной тонкослойной хроматографии. Найдена зависимость эффективного коэффициента продольной дисперсии от условий проведения опыта и установлены оптимальные условия разделения смеси Au, Se и Te.

Рис. 2, табл. 1, библиограф. ссылок 27.

В последние годы в тонкослойной хроматографии (ТСХ) все чаще используются сорбенты с ионообменными свойствами [1]. ТСХ