

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: Լեռնաշարկված 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

на ионитовых слоях (ИОТСХ) была использована в работах [2—9]. Этот метод был использован и для разделения микроколичеств неорганических ионов [10]. Имеются также работы, посвященные теории ИОТСХ [11—17]. По мнению некоторых авторов, ИОТСХ мало пригодна в количественном анализе [18]. Однако компактность и четкость контуров зон элементов на слое фиксикон-50, их четкая разделяемость и воспроизводимость значения R_f позволили нам разработать методику определения микроколичеств Te (IV) методом ИОТСХ [19] и Re (VII) в ионообменно-тонкослойно-электрохроматографическом, т. е. ИОТСХ-варианте [20].

Настоящая работа посвящена некоторым теоретическим замечаниям, касающимся хроматографического определения микроколичеств теллура (IV) в ИОТСХ.

Выбор условий разделения индивидуального компонента

Как было показано ранее [19, 21], при выборе условий разделения индивидуального компонента лимитирующей кинетической стадией в ИОТСХ является продольная дисперсия. Целесообразно рассмотреть влияние на коэффициент продольной дисперсии D_2 следующих факторов: 1—противоионов; 2—концентрации подвижной фазы (ПФ); 3—пройденного пути и 4—формы ионита. По-видимому, анализ этих зависимостей позволит выбрать оптимальные условия разделения. Очевидно, что когда ПФ является кислотой, а ионит находится в H-форме, подвижность элюируемого иона зависит от концентраций H^+ -ионов и противоионов. Поскольку элюируемый нон (Te^{4+}) является микрокомпонентом, то на его подвижность оказывают влияние как ионы H^+ , так и анионы кислот, являющихся подвижной фазой.

В настоящее время общепринята концепция сложения диффузионных сопротивлений [22, 23], в соответствии с которой эффективный кинетический коэффициент ($D_{\text{эф}}$) определяется как сумма:

$$\frac{1}{D_{\text{эф}}} = \frac{1}{D_1} + \frac{1}{D_2}, \quad (1)$$

где D_1 и D_2 — коэффициенты диффузии взаимно диффундирующих компонентов (в нашем случае, Te^{4+} и H^+).

Формула (1) используется в случае, когда эквивалентные концентрации взаимно диффундирующих ионов, а также противоионов совпадают. В нашем случае эквивалентные концентрации H^+ и анионов совпадают, а концентрация элюируемого компонента значительно меньше, поэтому для дальнейших расчетов необходимо использовать уточненную модель сложения диффузионных сопротивлений.

Сначала проанализируем экспериментальные данные. Как известно [24], ширина диффузионной зоны при условии, что лимитирующей стадией кинетики является продольная дисперсия, пропорциональна $\sqrt{D_{\text{эф}}}$, т. е. при одинаковом времени элюирования ($t = \text{const}$) величине $\sqrt{D_{\text{эф}}}$. Известно, что продольная дисперсия складывается не только из молекулярной диффузии, но и гидродинами-

ческой дисперсии, а поперечная дисперсия происходит только за счет молекулярной диффузии. Поскольку площадь зоны увеличивается, в основном, за счет увеличения продольного размера пятна, то при условии $t = \text{const}$, следует ожидать пропорциональной зависимости площади пятна от $\sqrt{D_{\text{эф}}}$.

Чтобы проверить это предположение, убедимся, что S пропорциональна $\sqrt{C}$, где C — концентрация определяемого компонента. Перестроив графики в билогарифмических координатах, получим убедительное подтверждение этому предположению, поскольку тангенс угла наклона зависимостей $\lg S - \lg C$, построенных по рис. 1 и 2 [19], равен $1/2$ (рис. 1 и 2).

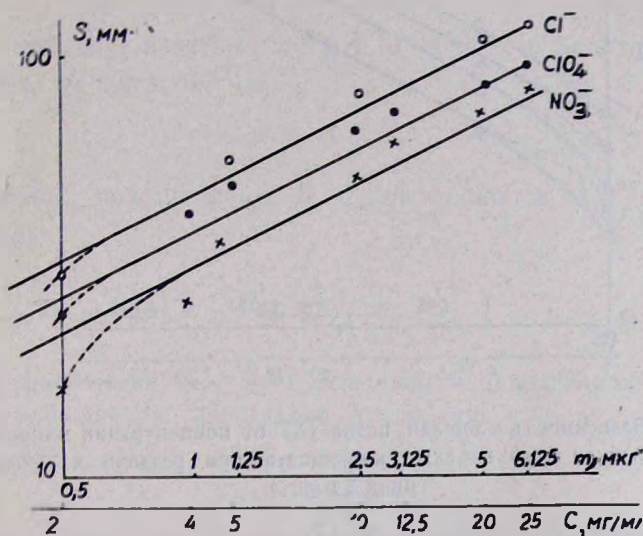


Рис. 1. Зависимость площади пятна (S) от концентрации микрокомпонента C в билогарифмических координатах при различных противоионах.

Некоторое отклонение от линейной зависимости в билогарифмических координатах наблюдается в области малых концентраций. Это занижение истинных значений S можно объяснить тем, что визуально наблюдаемая окрашенная зона всегда уже, чем соответствующая действительному распределению микрокомпонента, что отмечено в работе [19]. Очевидно, что в области малых исходных концентраций микрокомпонента относительная доля неокрашенной части пятна, содержащего микрокомпонент, больше.

Таким образом, можно записать полученную экспериментальную зависимость:

$$S = A \sqrt{C}, \quad (2)$$

что, в свою очередь, означает:

$$D_{\text{эф}} = BC. \quad (3)$$

Таким образом, коэффициент диффузии пропорционален концентрации микрокомпонента. Этот результат свидетельствует, что для

описания кинетического механизма в случае сорбции микрокомпонента вместо модели сложения диффузионных сопротивлений подходит модель, учитывающая относительно малую подвижность анионов, когда эффективный коэффициент пропорционален относительной концентрации микрокомпонента [25, 26].

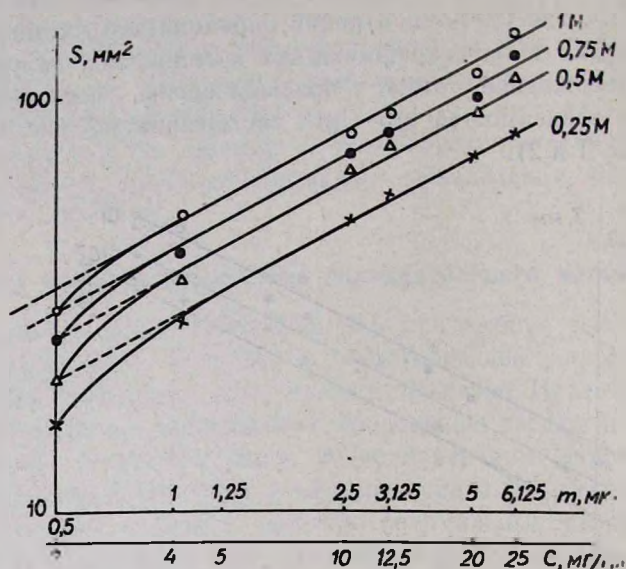


Рис. 2. Зависимость площади пятна (S) от концентрации микрокомпонента C в билогарифмических координатах при различных концентрациях элюента.

Коэффициент B зависит от концентрации H^+ -ионов, а также подвижности анионов кислоты. Очевидно, что чем менее подвижны анионы, тем меньше B , и чем больше концентрация H^+ -ионов, тем больше B . Эти закономерности подтверждаются графиками на рис. 1 и 2. Зависимость B от концентрации H^+ -ионов можно извлечь из рис. 2. Действительно, из равенства (2) следует, что

$$\lg S = \lg A + \frac{1}{2} \lg C, \quad (4)$$

в свою очередь, площадь пятна пропорциональна $\sqrt{D_{эф}}$, т. е.

$$\lg S = \lg K + \frac{1}{2} \lg D_{эф},$$

где K — коэффициент пропорциональности, не зависящий от C_{H^+} и C анионов; используя (3), из предыдущего равенства получим:

$$\lg S = \lg K + \frac{1}{2} \lg B + \frac{1}{2} \lg C,$$

а используя (4), находим, что

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{2} \lg B,$$

отсюда следует, что

$$A = K \sqrt{B}. \quad (5)$$

Следовательно, определив характер зависимости коэффициента A от C_{H^+} , можно получить зависимость B от C_{H^+} . Используя экспериментальные данные и исходя из рис. 2, легко найти зависимость $\lg A$ от C_{H^+} .

$A, \text{ м.м.}$	51	43	38	30
$C_{H^+}, \text{ Н}$	0,25	0,5	0,75	1,0

Если построим зависимость $\lg A$ от $\lg C_{H^+}$ в билогарифмических координатах, то получим, что

$$A = x C_{H^+}^{-0,25}.$$

Следовательно, коэффициент B пропорционален $C_{H^+}^{-0,5}$ и поэтому коэффициент

$$D_{\text{эф}} \sim \frac{1}{\sqrt{C_{H^+}}}.$$

Таким образом, нами получена следующая зависимость для эффективного коэффициента продольной дисперсии:

$$D_{\text{эф}} = \frac{b}{\sqrt{C_{H^+}}} \cdot C_{\text{те}}, \quad (6)$$

где коэффициент пропорциональности « b » зависит от подвижности анионов ПФ. Чем больше молекулярная масса аниона кислоты (с учетом гидратации), тем меньше « b » анионов ПФ. Численное значение « b » можно рассчитать по методике, изложенной в работе [22], пользуясь точным измерением профиля концентраций в пятне.

Таким образом, формула (6) имеет важное значение: впервые найдена зависимость эффективного коэффициента продольной дисперсии от условий проведения опыта в ИОТСХ, когда известные по литературе подходы [24, 27] не применимы. Очевидно, что формула (6) может применяться для тех областей pH, когда отсутствует образование нескольких пятен определяемого вещества. Следовательно, чем выше pH, тем меньше величина $D_{\text{эф}}$ и меньше размывающая роль продольной дисперсии, т. е. меньше площадь пятна.

О влиянии формы смолы

Для выяснения влияния формы смолы на размеры пятна можно исходить из того, что элюент и ионы Na^+ (когда смола находится в Na-форме) находятся в ионообменном равновесии в соотношении:

$$\frac{a_{\text{Na}^+}}{C_{\text{Na}^+}} = K \frac{a_{\text{H}^+}}{C_{\text{H}^+}}, \quad (7)$$

где K — константа обмена Na^+ на H^+ , a_{Na^+} и a_{H^+} — концентрации Na^+ и H^+ в фазе ионита, а C_{Na^+} и C_{H^+} — концентрации этих же ионов в растворе). Если воспользоваться уравнениями эквивалентности, то

$$a_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+} = a_0, \quad (8)$$

где a_0 — полная обменная емкость ионита. Электронейтральность ионита требует соблюдения условия:

$$a_{\text{Na}^+} + a_{\text{H}^+} = a_0, \quad (9)$$

где a_0 — концентрация анионов ПФ, а материальный баланс:

$$v \frac{\partial C}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{\text{эф}} \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (10)$$

где v — скорость потока, ε — порозность слоя, $C(x, t)$ — концентрация Na^+ , x — длина вдоль пластинки, t — время.

Получается замкнутая система дифференциальных уравнений, описывающих распространение в потоке ионов Na^+ [27]. Решение этой системы (7) — (10) для случая элюирования кислоты по иониту в Na -форме известно [27]. Не приводя конкретных формул, остановимся на качественной картине элюирования.

Как правило, константа обмена $K_{\text{Na}^+ - \text{H}^+} > 1$ для сильноокислотных ионитов. В этом случае изотерма обмена H^+ на Na^+ является вогнутой и концентрационный фронт Na^+ сильно размыт: концентрация Na^+ в ПФ плавно уменьшается от максимальной концентрации в голове волны практически до нуля возле линии старта. В соответствии с уравнением электронейтральности (9) также плавно нарастает концентрация C_{H^+} вдоль ПФ. Поэтому вдоль фронта могут существовать также диапазоны pH , при которых Te(IV) существует в нескольких формах. Это, в свою очередь, может привести к дополнительному размытию пятна, что мы и наблюдаем из данных табл. 3: если ионит находится в Na -форме, наблюдается размытие зоны при тех значениях pH , которые не дают сильного размытия, если ионит в H -форме.

Следовательно, дополнительное размытие при $\text{pH} < 1,0$, наблюдаемое в случае, когда ионит находится в Na -форме, объясняется не влиянием продольной дисперсии, а существованием нескольких форм Te(IV) . Поэтому рекомендуется не выбирать для элюирования кислоты в таком диапазоне pH , когда возникают дополнительные формы компоненты в условиях неизбежного замещения H^+ -ионов на ионы Na^+ .

Выбор оптимальных условий разделения

В качестве критерия эффективности разделения двух любых компонентов смеси принято рассматривать безразмерный критерий:

$$R_{ij} = \frac{l_i - l_j}{(\Delta l_j)_{0,5} + (\Delta l_i)_{0,5}}, \quad (11)$$

где l_i и l_j — положение центра пятна i -го и j -го компонентов по отношению к линии старта; $(\Delta l_j)_{0,5}$ и $(\Delta l_i)_{0,5}$, соответственно, полуширина пятен (на уровне $0,5C_{\max}$, где $C_{\max}$ — максимальная концентрация в пике).

Заметим, что проявление хроматограммы хлоридом олова (или каким-либо еще реагентом) происходит не по всей площади распространения компонента, т. к. существует пороговая концентрация, при которой происходит цветная реакция. Поэтому в формуле (11) вместо Δl_i или Δl_j можно использовать ширину окрашенной зоны. Используя данные табл., в работе [21] по формуле (11) рассчитаны значения R для 3-х пар компонентов. Эти значения приведены в следующей таблице.

Таблица

Параметры расчета критерия эффективности разделения смесей Au, Se и Te

C_{H+}, N	l_{Au}	l_{Se}	l_{Te}	Δl_{Au}	Δl_{Se}	Δl_{Te}	R_{Au-Se}	R_{Au-Te}	R_{Se-Te}
0,0001	0,36	0,95	0,36	0,66	0	0,71	$\frac{0,59}{0,66} = 0,9$	$\frac{0}{0,37} = 0$	$\frac{0,59}{0,71} = 0,83$
0,1	0,27	0,93	0,19	0,51	0	0,28	$\frac{0,66}{0,51} = 1,3$	$\frac{0,68}{0,79} = 0,1$	$\frac{0,74}{0,28} = 2,65$
0,25	0,05	0,91	0,18	0,08	0	0,08	$\frac{0,86}{0,08} = 11$	$\frac{0,13}{0,16} = 0,82$	$\frac{0,73}{0,08} = 9,1$
0,50	0,02	0,88	0,28	0	6	0,14	∞	$\frac{0,26}{0,14} = 2,2$	$\frac{0,6}{0,14} = 4,3$
1,0							∞	∞	∞

Принято считать, что разделение удовлетворительно, если $R_{ij} \geq 1$. Очевидно, что только для $C_{H+} \geq 0,5 N$ мы получаем для всех трех компонентов удовлетворительное разделение, когда все значения $R > 1$.

При $C_{H+} \geq 6 M$ имеется также наложение пятен из-за образования дополнительных форм теллура. Следовательно, диапазон возможных значений C_{H+} по значению критерия эффективности R_{ij} ограничен 0,5—4 M.

Таким образом, изучено влияние условий проведения, в том числе влияние формы смолы, концентрации ПФ и др. на хроматографо-спектральное определение микроколичеств теллура в ИОТСХ.

Найдена зависимость эффективного коэффициента продольной дисперсии от условий проведения опыта, на основании которой установлены оптимальные условия разделения смеси Au, Se и Te.

ՄԻ ՔԱՆԻ ՏԵՍԱԿԱՆ ԴԻՏՈՂՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ *Te* (IV)-Ի ՄԻԿՐՈՔԱՆԱԿՆԵՐԻ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԱՍՊԵԿՏՐԱԼ ՈՐՈՇՄԱՆ ՎԵՐԱԼԵՐՅԱԼ ԻՈՆՇՔ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿԱՆ, Ե. Վ. ՎԵՆԻՏԻԱՆՈՎ և Դ. Ի. ՀԱՄՈՒԻ

Ուսումնասիրվել է *Te* (IV)-ի միկրոքանակների քրոմատոգրաֆասպեկտրալ որոշման վրա քրոմատոգրաֆիական փորձի պայմանների՝ ալդ թվում իոնիտի ձևի, շարժուն ֆազի կոնցենտրացիայի և ալլ ազդեցությունը իոնափոխանակային նորոշերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով, Հաստատված է երկայնական (միջհատիկային) դիսպերսիայի էֆեկտիվ զործակցի կախվածությունը փորձի պարամետրերից: Այս կախվածության հիման վրա հաստատված են ոսկու, սելենի և տելուրի բաժանման օպտիմալ պայմանները:

SOME THEORETICAL NOTES ON THE CHROMATOGRAPHIC-SPECTRAL DETERMINATION OF MICROQUANTITIES OF *Te* (IV) BY ION-EXCHANGE THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY

D. S. GAYBAKIAN, E. V. VENITSYANOV and D. I. HAMOUI

Some factors such as the shape of ionits, the nature of a mobile phase, the concentration range over which the chromatographic-spectral determination of microquantities of *Te* (IV) by ion exchange thin-layer chromatography method is applied have been studied. It has been established the dependence of the effective coefficient of translongitudal dispersion on the experimental parameters. On the basis of the results obtained the optimum conditions of determination of gold, selenium and tellurium have been established.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Волюнец М. П. — Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М., Наука, 1974, 149 с.
2. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — Compt. rend Akad. Sci., 1962, v. 255, № 6, p. 1116.
3. Berger J., Meyniel G., Pettit J., Blanquet P. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 11, p. 2662.
4. Sherma J. — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 752.
5. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — J. Chromatogr., 1967, v. 29, № 1, p. 19.
6. Keleman B., Szarvas P. — Acta Univ. Debressen. Ser. Phys. et chim., 1974 (1975), v. 19, № 1, p. 183.
7. Sherma J. — Talanta, 1964, v. 11, № 9, p. 1373.
8. Lepri L., Desideri P., Coas V., Cozzit D. — J. Chromatogr., 1970, v. 47, № 3, p. 442.
9. Шульга В. А., Сенявин М. М., Белоусова М. Я., Баранаская В. Ю., Никитенко Э. Т. — Зав. лаб., 1980, № 10, с. 892.
10. Гайбакян Д. С., Турунджян С. М., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Теория и практика сорб. процессов. Межвуз. сб. науч. трудов. Воронеж, Изд. ВГУ, 1988, вып. 20, с. 113.

11. *Takan H., Kuda T., Tanaka T., Imabo , Seisan Kenkyu, Mon.* — J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, 1969, v. 21, № 6, p. 418. — РЖХим, 1970, 5Г91.
12. *Yamabe T., Falk E., Takai N., Seisan Kenkyu, Mon.* — J. Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, 1972, v. 24, № 8, p. 318. — РЖХим, 1973, 551419.
13. *Kuroda R., Yoshikuni N., Tateno K.* — J. Anal. Chem., 1978, Bd. 290, № 1, p. 46.
14. *Сенявин М. М., Шульга В. А., Рубинштейн Р. Н.* — ЖНХ, 1980, т. 35, вып. 12, с. 2569.
15. *Рубинштейн Р. Н., Волюнец М. П.* — ЖАХ, 1981, т. 36, № 2, с. 390.
16. *Рубинштейн Р. Н., Волюнец М. П., Китаева Л. П.* — ЖАХ, 1982, т. 37, вып. 8, с. 1370.
17. *Волюнец М. П., Рубинштейн Р. Н., Китаева Л. П.* — ЖАХ, 1983, т. 38, № 5, с. 783.
18. *Sherma J., Cline Charles W.* — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 787.
19. *Гайбакян Д. С., Мкртчян Г. М., Хамуй Д. И., Давтян М. И.* — Зав. лаб., 1990, т. 56, № 10, с. 26.
20. *Гайбакян Д. С., Асатрян Н. В., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г.* — Зав. лаб., 1988, т. 54, № 8, с. 19.
21. *Сенявин М. М., Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н., Шульга В. А.* — ЖФХ, 1982, т. 56, № 11, с. 2734.
22. *Дамаскин Б. Б., Петрий О. А.* — Основы теоретической электрохимии. М., Высшая школа, 1978, 239 с.
23. *Знаменский Ю. Н., Касперсвич А. И., Бычков Н. В.* — Теория ионного обмена и хроматография. М., Наука, 1968, с. 18.
24. *Карслоу Г., Егер Д.* — Теплопроводность твердых тел. М., Наука, 1964, 488 с.
25. *Гельферих Ф.* — Иониты. М., ИЛ, 1962, 400 с.
26. *Чернова Е. П., Некрасов В. В., Туницкий Н. Н.* — ЖФХ, 1956, т. 30, № 10, с. 2185.
27. *Веницианов Е. В., Рубинштейн Р. Н.* — Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов. М., Наука, 1983, 240 с.

Армянский химический журнал, т. 43, № 6, стр. 385—390 (1990 г.)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.371+547.32+547.31

1-АЛКОКСИ-4-ГАЛОГЕН-2-БУТЕНЫ. ПРЕПАРАТИВНЫЙ СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ РЕАКЦИИ С НУКЛЕОФИЛАМИ

А. А. ГЕВОРКЯН, А. С. АРАКЕЛЯН, А. И. ДВОРЯНЧИКОВ и Ю. Г. ХЛОПУЗЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 6 XII 1989

Предложен способ получения 1-алкокси-4-хлор-2-бутенов исходя из 1,4-диалкокси-2-бутенов. Показано, что в присутствии каталитических количеств хлористого цинка 1,4-диалкокси-2-бутены легко расщепляются хлористым и бромистым ацетилами. Выходы искоемых галогенэфиров достигают 65—68%. Изучены некоторые реакции 1-алкокси-4-галоген-2-бутенов с некоторыми нуклеофилами.

Библ. ссылок 7.

Некоторые 1-алкокси-4-галоген-2-бутены, которые могут быть получены на базе доступных 1,3-диенов (бутадиен, изопрен, хлоропрен), могут стать удобными многоцелевыми реагентами в органической хи-