

# DIATOMITE AS SORBENT FOR RARE ELEMENTS THIN LAYER CHROMATOGRAPHY

S. Z. GASPARIAN, V. A. SARKEZIAN and D. S. GAYBAKIAN

The influence of chemical modification of Djradzor diatomite on its chromatographic characteristics has been studied. It has been shown that for obtaining of diatomite with standard properties it is necessary to treat it with 6 M hydrochloric acid solution. It has been also established that acids, bases and different salts, used as mobile phases, act on the possibility of separation of Re, Mo, V and W ions. The influence of process duration, optimal thickness of layers and other factors have been studied.

Several variants for separation of the above mentioned ions from their mixtures have been proposed.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — Compt. Rend. Acad. Sci., 1962, v. 255, № 6, p. 1116.
2. Berger J., Meyniel G., Pettit J., Blanquet P. — Bull. Soc. Chim. France, 1963, № 11, p. 2662.
3. Sherma J. — Talanta, 1963, v. 10, № 7, p. 752.
4. Sherma J. — Analyt. Chem., 1964, v. 36, p. 693.
5. Sherma J. — J. Chromatogr., 1965, v. 19, № 2, p. 458.
6. Berger J., Meyniel G., Pettit J. — J. Chromatogr., 1967, v. 23, № 1, p. 190.
7. Dragulescu C., Fruchter S., Zaharia M. — Rev. Roumaine Chim., 1967, № 12, p. 139.
8. Lepri L., Desideri P., Coas V., Cozzi D. — J. Chromatogr., 1970, v. 47, № 3, p. 442.
9. Гайбакян Д. С., Хамуи Д. — Арм. хим. ж., 1990, т. 43, № 6, с. 371.
10. Гайбакян Д. С., Турунджян С. М., Гайбакян Р. Д., Хачатрян А. Г. — Теория и практика сорбционных процессов. Межвуз. сб. научн. тр., Воронеж, 1989, вып. 20, с. 113.
11. Волюнец М. П. — Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М.: Наука, 1974, 152 с.
12. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам/ред. О. Минкеш, том II, М., Мир, 1982, с. 405.

Армянский химический журнал, т. 44, № 7—8, стр. 422—431 (1991 г.)

УДК 543.545+546.719+546.77+546.78+546.881

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ РЕНИЯ (VII), МОЛИБДЕНА (VI), ВОЛЬФРАМА (VI) И ВАНАДИЯ (V) С РОДАНИДОМ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

Д. С. ГАЙБАКЯН, Э. Г. БАБАЯН и А. Г. ХАЧАТРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 30 I 1991

Установлены минимальные концентрации реагентов, при которых образуются роданидные комплексы, соответствующие различным степеням окисления рения, мо-

молибдена, вольфрама и ванадия. Определены концентрационные условия, при которых для каждого из элементов образуется одна или несколько зон. Выявлены возможности разделения смесей изученных элементов.

На примере роданидных комплексов рения, молибдена, вольфрама и ванадия показано, что метод электрохроматографии на бумаге дает возможность одновременного получения сравнимых и надежных данных для оценки концентрационных пределов эффективного комплексообразования ионов в растворах.

Табл. 3, библиограф. список 12.

Широко используемые в аналитической химии для определения рения, молибдена, ванадия и вольфрама роданидные комплексы этих элементов образуются при добавлении к их солянокислым растворам роданида в качестве лиганда и хлорида олова (II) в качестве восстановителя [1].

Электрофорез на бумаге и порошкообразных носителях получил в последние годы широкое распространение для изучения состояния и заряда ионов, а также для разделения сложных смесей [2—4]. Искуются работы по применению этого метода для исследования процессов комплексообразования и определения прочности комплексных соединений [5, 6].

Необходимо отметить, что в отличие от других методов жидкостной хроматографии методу электрохроматографии не свойственно смещение изучаемых равновесий между отдельными ионными формами в растворе. Это делает электрохроматографию незаменимым методом при исследовании комплексообразования в растворах и послужило основанием для использования этого метода нами при изучении концентрационных условий комплексообразования рения, молибдена, ванадия и вольфрама с роданидом. Одновременно в данной работе поставлена задача детального рассмотрения поведения образующихся роданидных комплексов в условиях электромиграции на бумаге и определения оптимальных условий разделения и совместного определения вышеуказанных элементов.

Роданидные комплексы, а вернее, различия в устойчивости этих комплексов были использованы для разделения различных неорганических ионов методами жидкостной хроматографии. В частности, роданидсодержащие электролиты были использованы для этой цели и в электрохроматографии [7, 8]. Ионнообменному разделению рения, молибдена, ванадия и вольфрама с применением роданида была посвящена более ранняя работа [9]. Работы, в которых для исследования условий образования роданидных комплексов вышеуказанных элементов был бы применен метод электромиграции, нам не известны.

Использовалась хроматографическая бумага марки «Ленинградский ватман С». В качестве электролитов использовали растворы соляной кислоты различной концентрации, содержащие различные количества роданида натрия и хлорида олова (II). В качестве проявляющего раствора использовали насыщенный раствор хлорида олова (II) в концентрированной соляной кислоте, содержащий несколько капель продажного хлорида титана (III), и 50% раствор роданида аммония или натрия. Рабочие растворы исследуемых элементов приготавливали растворением навески перрената, молибдата и



ванадата аммония и вольфрамата натрия марки «ч.д.а.». В работе использовал и растворы, содержащие по 1,0—1,2 мг/мл изучаемых элементов.

Электромиграцию ионов изучали на самодельной установке, изготовленной из оргстекла. Использовали листы хроматографической бумаги размерами 25,0 × 8,0 см. Ионы исследуемых элементов в виде растворов соответствующих солей наносили на бумагу на расстоянии 15—18 мм друг от друга. Лист хроматографической бумаги замачивали в растворе электролита, после чего слегка просушивали между двумя листами фильтровальной бумаги. На середину бумажной ленты наносили 1 мкл растворов, содержащих 1,0—2,0 мкг элементов, бумагу помещали в электрофоретическую ячейку, концы бумажной ленты погружали в католит и анолит. Бумажную ленту помещали на плоскость с острыми ребрами, расположенными на расстоянии 8 мм друг от друга для предотвращения образования жидкостных мостиков. После этого подключали источник постоянного тока. По истечении определенного промежутка времени бумагу извлекали из ячейки, высушивали при комнатной температуре и проявляли зоны исследуемых ионов. Напряжение между электродами составляло 350 В, сила тока и продолжительность процесса изменялись в зависимости от концентрации электролита. Для выбора подходящего варианта электрохроматографических исследований были выполнены предварительные эксперименты при постоянной концентрации соляной кислоты, хлорида олова (II) и роданида натрия с различным способом пропитки бумаги и различным составом анолита и католита. Были испробованы следующие варианты: 1) бумага пропитывалась раствором роданида натрия ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  М) в 0,1 М соляной кислоте, католит и анолит— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М растворе соляной кислоты; 2) раствор для пропитки—раствор роданида калия ( $2,5 \cdot 10^{-2}$  М) в 0,1 М соляной кислоте; католит— $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте, анолит—0,1 М соляная кислота; 3) раствор для пропитки— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте; католит и анолит— $2,5 \cdot 10^{-3}$  М раствор роданида калия в 0,1 М соляной кислоте; 4) раствор для пропитки— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте; католит— $2,5 \cdot 10^{-2}$  М раствор роданида калия в 0,1 М соляной кислоте, анолит—0,1 М соляная кислота; 5) раствор для пропитки—0,1 М соляная кислота; католит— $5,0 \cdot 10^{-3}$  М раствор хлорида олова (II) в 0,1 М соляной кислоте, анолит— $2,5 \cdot 10^{-2}$  М раствор роданида калия в 0,1 М соляной кислоте.

По компактности зон соответствующих элементов, воспроизводимости данных и образованию окрашенных пятен до проявления наиболее подходящим оказался вариант 1, который и был использован в дальнейших экспериментах.

При исследовании комплексообразования мы исходили из следующих соображений: наличие окрашенных зон ионов до проявления электрохроматограмм свидетельствует об образовании соответствующих комплексных роданидов, причем наличие одновременно несколь-

ких окрашенных зон указывает на образование нескольких комплексных ионов.

### Полученные результаты и их обсуждение

Было исследовано электрохроматографическое поведение ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама на хроматографической бумаге в присутствии роданида в зависимости от концентрации хлорида олова (II). Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что в интервале концентраций соляной кислоты 0,1—2,0 М рений находится в виде отрицательно заряженных ионов и перемещается к аноду. С увеличением концентрации хлорида олова (II) и соляной кислоты его миграция уменьшается. Зоны ионов рения компактны. В интервале концентраций хлорида олова (II)  $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $1,0 \cdot 10^{-1}$  М в 0,1 и 0,5 М растворах соляной кислоты зоны рения, окрашенные в оранжевый цвет, видны на электрохроматограмме еще до проявления, что свидетельствует об образовании роданидного комплекса рения в условиях эксперимента.

Из данных табл. 1 видно также, что в 0,1—0,5 М и частично в 1,0 М растворах соляной кислоты молибден находится в виде положительно заряженных ионов и при увеличении концентрации соляной кислоты его подвижность уменьшается. Пятна молибдена четкие и компактные, причем до проявления молибден на электрохроматограмме не обнаруживается. Количественное разделение рения и молибдена может быть осуществлено в 0,1—2,0 М растворах соляной кислоты. Во всем интервале концентраций хлорида олова (II) молибден может быть отделен также от ванадия. В 1,0—2,0 М растворах соляной кислоты молибден остается на месте нанесения, по-видимому, вследствие образования нейтрального роданидного комплекса.

В 0,1—2,0 М растворах соляной кислоты ванадий находится в виде положительно заряженных ионов и перемещается к катоду. Зоны ионов ванадия также компактны. С увеличением концентрации хлорида олова (II) и соляной кислоты миграция ионов ванадия к катоду уменьшается. В определенных условиях ванадий может быть отделен от рения, молибдена и вольфрама.

Во всех случаях вольфрам остается на месте нанесения, т. е. находится либо в виде нейтральных комплексных ионов, либо в виде незаряженных незакомплексованных ионов, сильно поглощающихся на бумаге. При этом вольфрам до проявления не обнаруживается.

В изученной области концентраций соляной кислоты наблюдается следующий ряд уменьшения миграции ионов на бумаге:  $\text{Re} > \text{V} > \text{Mo} > \text{W}$ . Большая подвижность ионов рения объясняется относительно малым радиусом перренат-ионов, их малой гидратируемостью и малым сродством бумаги к перренат-ионам. Приведенный ряд миграции ионов находится в хорошей корреляции со значениями радиусов гидратированных ионов, а именно: чем меньше радиус гидратированного иона, тем больше путь, проходимый этим ионом при прочих равных условиях.



Зависимость пути, пройденного ионами, от концентрации роданида

| Зависимость пути, пройденного ионами, от концентрации |                   |             |    |   |   |                            |       |    |       |    |    |     |     | Продолжительность опыта, мин |
|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------|----|---|---|----------------------------|-------|----|-------|----|----|-----|-----|------------------------------|
| Концентрация, моль/л                                  |                   | Заряд ионов |    |   |   | Путь пройденный ионами, мм |       |    |       |    |    |     |     |                              |
| HCl                                                   | KSCN              | Re          | Mo | V | W | Re                         |       | Mo |       | V  | W  |     |     |                              |
| 0.1                                                   | $1 \cdot 10^{-3}$ | —           | +  | + | 0 | до                         | после | до | после | 6  | 34 | 0   | 150 |                              |
|                                                       | $1 \cdot 10^{-2}$ | —           | +  | + | 0 | —                          | 64    | —  | 5     | 32 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | $5 \cdot 10^{-2}$ | —           | +  | + | 0 | —                          | 60    | 4  | 4     | 21 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.1               | —           | 0  | + | 0 | —                          | 54    | 0  | 0     | 13 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.2               | —           | 0  | + | 0 | —                          | 52    | 0  | 0     | 12 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.5               | —           | 0  | + | 0 | —                          | 46    | 0  | 0     | 8  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 2.0               | —           | 0  | + | 0 | —                          | 18    | 0  | 0     | 5  | 0  |     |     |                              |
| 0.5                                                   | $1 \cdot 10^{-3}$ | —           | 0  | + | 0 | —                          | 30    | 0  | 0     | 13 | 0  | 150 |     |                              |
|                                                       | $1 \cdot 10^{-2}$ | —           | 0  | + | 0 | 30                         | 30    | 0  | 0     | 12 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | $5 \cdot 10^{-2}$ | —           | 0  | + | 0 | 24                         | 24    | 0  | 0     | 11 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.1               | —           | 0  | + | 0 | 25                         | 25    | 0  | 0     | 11 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.2               | —           | 0  | + | 0 | 27                         | 27    | 0  | 0     | 10 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.5               | —           | 0  | + | 0 | 25                         | 25    | 0  | 0     | 10 | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 2.0               | —           | 0  | + | 0 | 21                         | 21    | 0  | 0     | 12 | 0  |     |     |                              |
| 1.0                                                   | $1 \cdot 10^{-3}$ | —           | 0  | + | 0 | —                          | 21    | 0  | 0     | 7  | 0  | 180 |     |                              |
|                                                       | $1 \cdot 10^{-2}$ | —           | 0  | + | 0 | 22                         | 22    | 0  | 0     | 8  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | $5 \cdot 10^{-2}$ | —           | 0  | + | 0 | 15                         | 15    | 0  | 0     | 7  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.1               | —           | 0  | + | 0 | 12                         | 12    | 0  | 0     | 6  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.2               | —           | 0  | 0 | 0 | 12                         | 12    | 0  | 0     | 0  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.5               | —           | —  | 0 | 0 | 13                         | 13    | 16 | 16    | 0  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 2.0               | —           | —  | 0 | 0 | 13                         | 13    | 12 | 12    | 0  | 0  |     |     |                              |
| 2.0                                                   | $1 \cdot 10^{-3}$ | —           | 0  | + | 0 | —                          | 21    | 0  | 0     | 10 | 0  | 240 |     |                              |
|                                                       | $1 \cdot 10^{-2}$ | —           | 0  | + | 0 | 21                         | 21    | 0  | 0     | 6  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | $5 \cdot 10^{-2}$ | —           | 0  | 0 | 0 | 15                         | 15    | 0  | 0     | 0  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.1               | —           | 0  | 0 | 0 | 15                         | 15    | 0  | 0     | 0  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.2               | —           | 0  | 0 | 0 | 16                         | 16    | 0  | 0     | 0  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 0.5               | —           | —  | 0 | 0 | 15                         | 15    | 5  | 5     | 0  | 0  |     |     |                              |
|                                                       | 2.0               | —           | —  | 0 | 0 | 18                         | 18    | 15 | 15    | 0  | 0  |     |     |                              |

В табл. 2 приведены данные по электромиграции ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама в отсутствие хлорида олова (II) и роданида. При сравнении этих данных с данными табл. 1 наблюдается практически полное соответствие заряда ионов элементов в присутствии хлорида олова (II) и роданида и в их отсутствие. Единственное несоответствие проявляется в том, что в 2,0 М растворах соляной кислоты без хлорида олова (II) и роданида молибден находится в форме отрицательно заряженных частиц, тогда как в их присутствии он образует незаряженные частицы, состав которых, вероят-

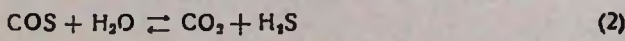
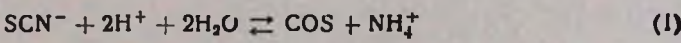
нез. всего, можно представить формулами:  $[MoO_2(SCN)Cl]^+$  или  $[MoO_2(SCN)_2]^+$ . Следует отметить, что для образования роданидных комплексов до проявления необходимы концентрации роданид-ионов, превышающие  $2,5 \cdot 10^{-2}$  М, т. к. сильное конкурирующее действие оказывают хлорид-ионы.

Таблица 2

Зависимость пути, пройденного ионами, от концентрации хлорида олова (II) и соляной кислоты ( $C_{KSCN} = 0,025$  М)

| Концентрация.<br>мо.м/л |                      | Заряд ионов |    |   |   | Путь пройденный ионами, мм |          |    |    | Продол-<br>житель-<br>ность<br>опыта,<br>мин |     |
|-------------------------|----------------------|-------------|----|---|---|----------------------------|----------|----|----|----------------------------------------------|-----|
| HCl                     | SnCl <sub>2</sub>    | Fe          | Mo | V | W | Re                         | Mo       | V  | W  |                                              |     |
| 0,1                     | 1·10 <sup>-3</sup>   | —           | +  | + | 0 | до 45                      | после 45 | 21 | 42 | 0                                            | 180 |
|                         | 5·10 <sup>-3</sup>   | —           | +  | + | 0 | 35                         | 35       | 18 | 27 | 0                                            |     |
|                         | 1·10 <sup>-2</sup>   | —           | +  | + | 0 | 31                         | 31       | 13 | 21 | 0                                            |     |
|                         | 2,5·10 <sup>-2</sup> | —           | +  | + | 0 | 31                         | 31       | 11 | 20 | 0                                            |     |
|                         | 5·10 <sup>-2</sup>   | —           | +  | + | 0 | 23                         | 23       | 8  | 20 | 0                                            |     |
|                         | 1·10 <sup>-1</sup>   | —           | +  | + | 0 | 22                         | 22       | 4  | 20 | 0                                            |     |
| 0,5                     | 1·10 <sup>-3</sup>   | —           | +  | + | 0 | 31                         | 31       | 11 | 15 | 0                                            | 180 |
|                         | 1·10 <sup>-2</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 28                         | 28       | 0  | 8  | 0                                            |     |
|                         | 2,5·10 <sup>-2</sup> | —           | 0  | + | 0 | 27                         | 27       | 0  | 9  | 0                                            |     |
|                         | 5·10 <sup>-2</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 24                         | 24       | 0  | 9  | 0                                            |     |
|                         | 1·10 <sup>-1</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 21                         | 21       | 0  | 9  | 0                                            |     |
|                         | 2,5·10 <sup>-1</sup> | —           | 0  | + | 0 | 21                         | 21       | 0  | 5  | 0                                            |     |
| 1,0                     | 1·10 <sup>-3</sup>   | —           | +  | + | 0 | 21                         | 21       | 9  | 13 | 0                                            | 180 |
|                         | 1·10 <sup>-2</sup>   | —           | +  | + | 0 | 20                         | 20       | 9  | 12 | 0                                            |     |
|                         | 2,5·10 <sup>-2</sup> | —           | +  | + | 0 | 18                         | 18       | 8  | 12 | 0                                            |     |
|                         | 5·10 <sup>-2</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 18                         | 18       | 0  | 9  | 0                                            |     |
|                         | 1·10 <sup>-1</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 17                         | 17       | 0  | 10 | 0                                            |     |
|                         | 2,5·10 <sup>-1</sup> | —           | 0  | + | 0 | 16                         | 16       | 0  | 10 | 0                                            |     |
| 2, 0                    | 1·10 <sup>-3</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 14                         | 14       | 0  | 15 | 0                                            | 240 |
|                         | 1·10 <sup>-2</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 12                         | 12       | 0  | 12 | 0                                            |     |
|                         | 2,5·10 <sup>-2</sup> | —           | 0  | + | 0 | 12                         | 12       | 0  | 12 | 0                                            |     |
|                         | 5·10 <sup>-2</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 10                         | 10       | 0  | 12 | 0                                            |     |
|                         | 1·10 <sup>-1</sup>   | —           | 0  | + | 0 | 9                          | 9        | 0  | 10 | 0                                            |     |
|                         | 2,5·10 <sup>-1</sup> | —           | 0  | + | 0 | 8                          | 8        | 0  | 6  | 0                                            |     |

Была исследована миграция ионов рения, молибдена, ванадия и вольфрама в зависимости от концентрации роданид-ионов в отсутствие хлорида олова (II). Известно, что при определенных концентрациях соляной кислоты в данной системе могут происходить взаимодействия, описываемые следующими уравнениями [10]:





Образующийся при этом сероводород может восстанавливать исследуемые элементы, способствуя тем самым образованию роданидных комплексов этих элементов в соответствующих более низких степенях окисления, характеризующихся большей устойчивостью. С другой стороны, ионы молибдена (VI) также способны в определенных условиях к образованию окрашенных роданидных комплексов [11]. Для выяснения характера происходящих при этом процессов была изучена электромиграционная подвижность ионов на бумаге в растворах соляной кислоты, содержащих переменные количества роданид-ионов без добавления хлорида олова (II). Результаты приведены в табл. 3.

Таблица 3

Зависимость пути, пройденного ионами, от концентрации электролита та соляной кислоты). Напряжение — 321 В

| Концентрация соляной кислоты, моль/л | Заряд ионов |    |   |   | Продолжительность, мин | Путь, пройденный ионами, мм |         |         |         |
|--------------------------------------|-------------|----|---|---|------------------------|-----------------------------|---------|---------|---------|
|                                      | Re          | Mo | V | W |                        | Re                          | Mo      | V       | W       |
| 0,010                                | —           | —  | — | — | 60                     | 8,9—9,2                     | 0,0—2,7 | 0,0—4,3 | 0,0—3,6 |
| 0,025                                | —           | —  | + | — | 120                    | 8,9—9,3                     | 0,0—2,2 | 1,8—4,7 | 0,0—2,8 |
| 0,150                                | —           | —  | + | — | 180                    | 6,8—8,5                     | 0,3—3,6 | 2,7—7,5 | 0,0—2,5 |
| 0,075                                | —           | —  | + | — | 240                    | 7,5—9,1                     | 0,0—1,3 | 2,2—5,3 | 0,0—2,2 |
| 0,1                                  | —           | —  | + | 0 | 210                    | 5,2—6,9                     | 0,0—1,2 | 2,2—3,5 | 0       |
| 0,5                                  | —           | —  | + | 0 | 60                     | 5,5—7,5                     | 0,0—1,2 | 0,8—2,5 | 0       |
| 1,0                                  | —           | —  | + | 0 | 600                    | 3,4—5,0                     | 0,0—1,3 | 0,3—2,0 | 0       |
| 2,0                                  | —           | —  | + | 0 | 600                    | 1,0—2,6                     | 0,0—1,4 | 0,5—2,2 | 0       |

С увеличением концентрации роданид-ионов подвижность рения уменьшается. В растворах 0,1 и 0,5 М соляной кислоты до проявления электрохроматограмм зоны рения не наблюдаются. При повышении концентрации роданид-ионов до 1,0—2,0 М наблюдаются окрашенные в оранжевый цвет зоны рения до проявления, что свидетельствует об образовании анионных комплексов, по-видимому,  $[\text{ReO}(\text{SCN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{ReOCl}(\text{SCN})_3]^{2-}$  или  $[\text{ReO}_2(\text{SCN})_2]^{2-}$  [9]. Во всем интервале концентраций роданид-ионов рений может быть отделен от молибдена, вольфрама и ванадия.

В изученном интервале концентраций соляной кислоты, если концентрация роданид-ионов выше 0,1 М, до проявления электрохроматограмм на бумаге наблюдаются бледно-розовые зоны молибдена, соответствующие комплексам различного состава и заряда. Так, в 0,1 М растворах соляной кислоты заряд комплексных частиц положителен в интервале концентраций роданид-ионов  $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $5,0 \cdot 10^{-2}$  М. В 0,1 М растворах соляной кислоты при концентрации роданид-ионов 0,1—2,0 М, а также в 1,0—2,0 М растворах соляной кислоты при концентрации роданид-ионов  $1,0 \cdot 10^{-3}$ — $2,0 \cdot 10^{-1}$  М образуются незаряженные комплексные частицы. Наконец, в 1,0—2,0 М растворах соляной кислоты при более высоких концентрациях роданид-ионов ( $\geq 0,5$  М) наблюдается образование анионных комплексных роданид-

дов. Так как все зоны, соответствующие этим ионам, окрашены в бледно-розовый цвет, характерный для комплексов молибдена (VI), то им можно приписать соответственно следующие составы:  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})]^+$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})_2]^0$ ,  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})_3]^-$  и  $[\text{MoO}_2(\text{SCN})_4]^{2-}$ .

Независимо от концентрации соляной кислоты ионы ванадия до проявления на электрохроматограмме не образуют окрашенных зон. Они мигрируют к катоду и лишь при значительно более высоких концентрациях роданид-ионов и соляной кислоты остаются на месте нанесения. Увеличение концентрации соляной кислоты приводит к уменьшению подвижности ионов ванадия.

Во всей области концентраций соляной кислоты и роданид-ионов вольфрам остается на месте нанесения вследствие исключительно большого сродства бумаги к ионам вольфрама, что было отмечено также и в работе [12].

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что по способности к комплексообразованию с роданид-ионами, судя по минимальным концентрациям этих ионов, необходимых для образования роданидных комплексов, изученные элементы могут быть расположены в следующий ряд:  $\text{Re} > \text{Mo} > \text{V} > \text{W}$ .

Таким образом, в настоящей работе установлены минимальные концентрации реагентов, при которых образуются роданидные комплексы, соответствующие различным степеням окисления рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Определены концентрационные условия, при которых для каждого из элементов образуется одна или несколько зон, выявлены возможности разделения смесей изученных элементов.

На примере роданидных комплексов рения, молибдена, ванадия и вольфрама показано, что метод электрохроматографии на бумаге дает возможность одновременного получения сравнимых и надежных данных для оценки концентрационных пределов эффективного комплексообразования ионов в растворах.

### ՌԵՆԻՈՒՄ (VII) ՄՈԼԻԲԴԵՆ (VI), ՎԱՆԱԴԻՈՒՄ (V) ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄ (VI) ԻՈՆՆԵՐԻ ԵՎ ՌՈԴԱՆԻԴԻ ԿՈՄՊԼԵՔՍԱԳՆԱՅՄԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ ԷԼԵԿՏՐՈԳՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԿ ԵՂԱՆԱԿՈՎ

Դ. Ս. ԳԱՅՐԱԿՅԱՆ, Է. Գ. ԲԱՐԱՅԱՆ և Հ. Գ. ԽԱՉԱՏՐՅԱՆ

Էլեկտրոքրոմատոգրաֆիկ եղանակով հաստատվել են ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի իոնների օքսիդացման տարբեր աստիճանների ստորադասի կոմպլեքսների առաջացման համար անհրաժեշտ ռեագենտների նվազագույն կոնցենտրացիաները: Ճշտված են յուրաքանչյուր տարրի համար մեկ կամ մի քանի բժերի առաջացման կոնցենտրացիոն պայմանները և դրանց խառնուրդների բաժանման հնարավորությունները:

Նշված տարրերի ռոդանիդային կոմպլեքսների ուսումնասիրման օրինակով ապացուցվել է, որ էլեկտրոքրոմատոգրաֆիկ մեթոդը հնարավորություն է տալիս ստանալու թե համեմատական և թե հավաստի տվյալներ իոնների էֆեկտիվ կոմպլեքսագոյացման կոնցենտրացիոն սահմանների ճիշտ գնահատման համար:



# STUDY OF COMPLEX FORMATION OF Re (VII), Mo (VI), V (V) AND W (VI) WITH RHODANIDE IONS BY ELECTROCHROMATOGRAPHIC METHOD

D. S. GAYBAKIAN, E. G. BABAYAN and H. G. KHACHATRIAN

Using electrochromatographic method it has been determined the minimum concentration range for the formation of complexes between Re, Mo, V and W ions in various oxidation degrees and rhodanide ions. The concentration conditions have been also determined for the formation of one or several spots for each element and the possibility of separation of their mixtures.

On the basis of study of rhodanide complexes of the above mentioned elements it has been shown, that the electrochromatographic method gives the possibility to obtain relative and accurate data to estimate the effective concentration range of the ions in the complex formation processes.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. — Аналитическая химия рения. М., Наука, 1974, с. 91.
2. Степанов А. В., Корчемная Е. К. — Электромиграционный метод в неорганическом анализе. М., Химия, 1979, с. 326.
3. Волинец М. П. — Тонкослойная хроматография в неорганическом анализе. М., Наука, 1974, с. 127.
4. Лугинин В. А., Фролова Л. В., Церковникова И. А. — ЖАХ, 1970, т. 25, с. 2142.
5. Lederer M., Mazzei M. — J. Chromatogr., 1968, v. 35, p. 1.
6. Корчемная Е. К., Наумова В. И., Ермаков А. Н. — ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1150.
7. Mukerji H., Majumdar P., Nag S. — J. Indian Chem. Soc., 1975, v. 52, № 5, p. 402.
8. Mukerji H. — Z. Anal. Chemie, 1963, v. 116, p. 25.
9. Гайбакян Д. С., Саркисян Н. П., Григорян Р. А. — Материалы Всесоюзного совещания по химии и технологии редких и рассеянных элементов (1978), Ереван, изд. ЕГУ, 1981, с. 321.
10. Morgan T., Phillips E., Siedman G. — J. Amer. Chem. Soc., 1969, v. 17, p. 2318.
11. Мубаляджян М. А. — Изв. АН АрмССР, сер. хим. наук, 1963, т. 16, с. 229.
12. Гайбакян Д. С., Багдасарян С. Д. — Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 1, с. 9.