

## ПРИМЕНЕНИЕ ДОЛОМИТОВ В ТОНКОСЛОЙНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

### 1. РАЗДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ, МОЛИБДЕНА, ВАНАДИЯ И ВОЛЬФРАМА

Д. С. ГАЙБАКЯН, Р. А. МАНДАЛЯН, К. М. МАЛХАСЯН и А. А. ВЕРДЯН

Ереванский государственный университет  
Институт геологии НАН Республики Армения, Ереван

Поступило 7 X 1992

Разработан способ приготовления слоев из доломита для ТСХ-анализа редких элементов. Изучено влияние природы и состава подвижной фазы на миграцию и форму пятен этих ионов. Выявлено, что спирт уменьшает миграцию ионов (кроме перренгата). Повышение концентрации щелочи и соли оказывает обратное действие. Решающую роль в хроматографическом процессе играет  $\text{CaCO}_3$ . Предложены новые варианты ТСХ-разделения тройных смесей ионов названных элементов.

Табл. 5, библиограф. ссылки 5.

В последние годы достигнуты значительные успехи в области применения порошков из природного сырья в качестве сорбентов в колонной (КХ) и тонкослойной хроматографии (ТСХ) [1—4].

Доломиты некоторых месторождений Армении по химическому составу, цвету и механическим свойствам удовлетворяют требованиям, предъявляемым к сорбентам для ТСХ. Однако публикации в этой области отсутствуют. В связи с этим была поставлена задача исследовать возможность использования упомянутых доломитов в качестве сорбента для ТСХ-анализа рения (VII), молибдена (VI), ванадия (V) и вольфрама (VI).

В настоящем сообщении приводятся результаты исследований, проведенных в этом направлении на базе лусадзорских доломитов. В пределах Республики Армения имеется несколько месторождений доломита, два из которых являются крупными: Лусадзорское (очень крупное) и Арзаканское [4]. Основные физико-химические характеристики доломитов некоторых месторождений Армении приведены в работе [5].

### Экспериментальная часть

Для приготовления закрепленных слоев из необработанного доломита к 10 г мелкоизмельченного в агатовой ступке порошка добавляют 12,5 мл нагретой воды и хорошо перемешивают. Полученную массу с помощью валика наносят слоями толщиной 0,2—0,3 мм на стеклянную пластинку. Из 10 г доломита таким образом можно приготовить около 25 пластин размером 8,5×12 см. Полученные слои активировали путем их сушки в сушильном шкафу при 75° в течение 30 мин или при комнатной температуре в течение 8—10 ч.

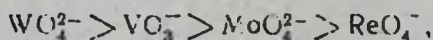
Стандартные растворы готовили растворением соответствующих навесок солей перрената, молибдата, ванадата и вольфрамата калия, аммония и натрия марки «х.ч.». Таким путем готовили растворы с концентрацией 2—8 мг/мл.

*Методика исследования.* С помощью микрошприца на пластинку размером 8,5×12 см на расстоянии 1,0 см от ее края наносили стандартные растворы, содержащие 2—8 мкг рения, молибдена, ванадия и вольфрама. Пластинку погружали в хроматографическую камеру, содержащую подвижную фазу (ПФ), так, чтобы стартовая линия оставалась выше уровня жидкости на расстоянии 0,5 см. Камеру герметично закрывали стеклянной пластинкой. После перемещения ПФ на расстояние 10 см от линии старта пластинки извлекали из камеры, высушивали при комнатной температуре и проявляли хроматограммы, опрыскивая слой с помощью пульверизатора насыщенным раствором хлорида олова (II) в конц. HCl, затем насыщенным водным раствором роданида аммония или натрия. При этом зоны исследуемых элементов окрашиваются в следующие цвета: Re—оранжевый, Mo—розовый, V—желтый и W—зеленый.

### Полученные результаты и их обсуждение

Одним из основных факторов, предопределяющих успех и возможности разделения ионов на данном слое носителя, является выбор подходящей ПФ. Известно, что доломит является труднорастворимой солью слабой (угольной) кислоты, поэтому можно предположить нецелесообразность применения растворов минеральных кислот в качестве ПФ.

В первой серии опытов в качестве ПФ были использованы растворы щелочей (табл. 1). Данные таблицы показывают, что изменение концентрации растворов щелочи не влияет на высокие значения  $R_f$  перренат-ионов. Этот ион плохо гидратируется и поэтому не сорбируется на многих сорбентах-носителях. Для остальных ионов наблюдается постепенное уменьшение  $R_f$  с уменьшением концентрации щелочи. Гидроксильные ионы высокой концентрации, десорбируя анионы  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$  и  $\text{WO}_4^{2-}$ , способствуют их перемещению на поверхностном слое доломита. В некоторых интервалах концентрации наблюдается образование вытянутых пятен молибдена и частично ванадия, что не дает возможности разделения смесей этих ионов. По отношению к доломиту наблюдается следующий ряд сорбционного сродства ионов:



В водных растворах аммиака наблюдается несколько другая картина. Величины  $R_f$  рения и молибдена не зависят от концентрации гидроксида аммония. С уменьшением концентрации гидроксида систематически уменьшается  $R_f$  ванадия и вольфрама. В этих растворах можно осуществить разделение тройных смесей ионов.

Таблица 1

Зависимость  $R_f$  Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)  
от концентрации ПФ (NaOH или  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) на слоях доломита  
толщиной 0,3 мм

| ПФ, % | Значения $R_f$ |           |           |      |
|-------|----------------|-----------|-----------|------|
|       | Re             | Mo        | V         | W    |
| 0,01  | 0,85           | 0,56—0,83 | 0,3—0,65  | 0,35 |
| 0,025 | 0,85           | 0,60—0,88 | 0,28—0,67 | 0,34 |
| 0,05  | 0,88           | 0,55—0,93 | 0,28—0,70 | 0,37 |
| 0,10  | 0,90           | 0,85      | 0,26—0,69 | 0,36 |
| 0,25  | 0,90           | 0,95      | 0,26—0,67 | 0,37 |
| 0,50  | 0,92           | 0,92      | 0,26—0,58 | 0,45 |
| 1,0   | 0,92           | 0,90      | 0,38—0,76 | 0,46 |
| 3,0   | 0,95           | 0,93      | 0,39—0,78 | 0,60 |
| 10,0  | 0,95           | 0,91      | 0,42—0,79 | 0,70 |
| 20    | 0,95           | 0,93      | 0,9       | 0,47 |
| 15    | 0,93           | 0,96      | 0,51—0,73 | 0,39 |
| 10    | 0,92           | 0,94      | 0,26—0,42 | 0,23 |
| 5     | 0,91           | 0,87      | 0,01—0,34 | 0,12 |
| 2,5   | 0,87           | 0,85      | 0,1       | 0,06 |
| 1,0   | 0,87           | 0,84      | 0         | 0    |

В качестве ПФ применялись также смеси, состоящие из растворов 3М NaOH и этанола в различных объемных соотношениях (табл. 2). Присутствие органического компонента в ПФ несколько увеличивает продолжительность процесса, однако фронт ПФ перемещается равномерно и более четко проявляется роль эффекта сольватации изученных ионов, отличающихся друг от друга как по энергии гидратации, так и по кислотно-основным свойствам. Выяснилось, что с увеличением объемной доли этанола по-разному уменьшаются величины  $R_f$  молибдена, ванадия и вольфрама. Этанол не влияет на  $R_f$  рения.

При соотношении NaOH (3М)—этанол = 0,5:9,5 и в чистых спиртовых растворах можно отделить только рений от других ионов. При соотношениях щелочь—этанол от 1:9 до 1:4 можно разделить тройную смесь Re—Mo—V, а при соотношениях от 9:1 до 1:3—смеси R—V—W и Mo—V—W.

Аналогичная картина наблюдается в системах 10 М NaOH—этанол с той разницей, что более четко выражена сольватирующая роль этанола. Раствор аммиака также не влияет на  $R_f$  рения, частично уменьшает  $R_f$  молибдена и сильно препятствует перемещению ванадия и вольфрама. В аммиачном растворе этанола возможность разделения тройных смесей ограничена (табл. 2). Выяснилось, что в растворах различных солей закономерность перемещения ионов зависит от

их природы и концентрации (табл. 3). С увеличением концентрации солей увеличивается миграция ванадия и вольфрама. Данные табл. 4 показывают, что изменение рН для аммиачных буферных смесей не влияет на  $R_f$  рения и молибдена, для ванадия и вольфрама же с уменьшением рН  $R_f$  уменьшается. При рН 7 пятна последних двух ионов остаются на стартовой линии неподвижными.

Таблица 2

Зависимость  $R_f$  Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)  
от состава ПФ (щелочи— $C_2H_5OH$ ) на слоях доломита  
толщиной 0,3 мм

| ПФ,<br>щелочь—этанол,<br>мл |               | Значения $R_f$ |      |           |      |
|-----------------------------|---------------|----------------|------|-----------|------|
|                             |               | Re             | Mo   | V         | W    |
| 10:0                        | 3 M NaOH      | 0.95           | 0.93 | 0.39—0.78 | 0.60 |
| 9.5:0.5                     |               | 0.92           | 0.89 | 0.42      | 0.58 |
| 9:1                         |               | 0.93           | 0.91 | 0.39      | 0.56 |
| 7.5:2.5                     |               | 0.91           | 0.95 | 0.37      | 0.51 |
| 5:5                         |               | 0.91           | 0.93 | 0.31      | 0.47 |
| 4.5:5.5                     |               | 0.9            | 0.87 | 0.25      | 0.43 |
| 2.5:7.5                     |               | 0.9            | 0.83 | 0.12      | 0.37 |
| 2:8                         |               | 0.88           | 0.36 | 0         | 0.21 |
| 1:9                         |               | 0.89           | 0.15 | 0         | 0.09 |
| 0.5:9.5                     |               | 0.87           | 0    | 0         | 0    |
| 0:10                        |               | 0.87           | 0    | 0         | 0    |
| 10:0                        | 10 M $NH_4OH$ | 0.92           | 0.94 | 0—0.5     | 0.47 |
| 9:1                         |               | 0.91           | 0.91 | 0—0.42    | 0.40 |
| 7.5:2.5                     |               | 0.90           | 0.93 | 0—0.38    | 0.32 |
| 5:5                         |               | 0.89           | 0.90 | 0—0.15    | 0.21 |
| 4:6                         |               | 0.88           | 0.90 | 0—0.12    | 0.15 |
| 3.75:6.25                   |               | 0.89           | 0.85 | 0.08      | 0.11 |
| 3.5:6.5                     |               | 0.89           | 0.82 | 0.05      | 0.06 |
| 3:7                         |               | 0.91           | 0.31 | 0         | 0    |
| 1:9                         |               | 0.89           | 0.07 | 0         | 0    |
| 0:10                        |               | 0.87           | 0    | 0         | 0    |

Таким образом, значения  $R_f$ , приведенные в таблицах, показывают возможность разделения смесей изучаемых ионов при использовании различных по составу и концентрации ПФ. Одновременно они подтверждают пригодность доломитов Лусадзорского месторождения в качестве сорбентов-носителей для ТСХ.

Известно, что в составе доломитов основными компонентами являются карбонаты кальция и магния, поэтому для выяснения механизма хроматографического процесса было необходимо выяснить роль

каждого из этих карбонатов. С этой целью хроматографирование проводили на слоях, приготовленных из чистых солей  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{MgCO}_3$  переменного весового состава. В качестве ПФ был использован раствор, состоящий из смеси 3М  $\text{NaOH}$ — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:4) (табл. 5).

Таблица 3  
Зависимость  $R_f$  Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)  
от состава ПФ (соли) на слоях доломита толщиной 0,3 мм

| ПФ,<br>растворы солей,<br>М        | Значения $R_f$ |      |           |   |
|------------------------------------|----------------|------|-----------|---|
|                                    | Re             | Mo   | V         | W |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0,01)      | 0,92           | 0,90 | 0—0,46    | 0 |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ (0,1)       | 0,90           | 0,93 | 0—0,34    | 0 |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$ (1,0)       | 0,91           | 0,93 | 0—0,26    | 0 |
| $\text{NaCl}$ (0,1)                | 0,90           | 0,88 | 0—0,47    | 0 |
| $\text{NaCl}$ (1,0)                | 0,88           | 0,89 | 0—0,43    | 0 |
| $\text{LiCl}$ (0,01)               | 0,95           | 0,70 | 0,30      | 0 |
| $\text{LiCl}$ (0,1)                | 0,95           | 0,75 | 0,50      | 0 |
| $\text{LiCl}$ (1,0)                | 0,95           | 0,82 | 0,52      | 0 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (0,1) | 0,93           | 0,81 | 0,47—0,62 | 0 |
| $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (1,0) | 0,93           | 0,90 | 0,51—0,67 | 0 |

Таблица 4  
Зависимость  $R_f$  Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)  
от pH ПФ (буферные растворы) на слоях доломита  
толщиной 0,3 мм

| ПФ,<br>аммиачные<br>буферные<br>растворы, pH | Значения $R_f$ |      |        |      |
|----------------------------------------------|----------------|------|--------|------|
|                                              | Re             | Mo   | V      | W    |
| 11,0                                         | 0,95           | 0,97 | 0,57   | 0,48 |
| 10,0                                         | 0,95           | 0,93 | 0,52   | 0,20 |
| 9,0                                          | 0,93           | 0,95 | 0—0,47 | 0,13 |
| 8,0                                          | 0,51           | 0,93 | 0—0,1  | 0,09 |
| 7,0                                          | 0,90           | 0,88 | 0      | 0    |

Данные табл. 5 показывают, что изменение состава неподвижной фазы (НФ) не играет роли для непоглощающихся ионов рения. С увеличением весовой доли  $\text{CaCO}_3$  систематически уменьшаются  $R_f$  молибдена и вольфрама и частично ванадия. Можно заключить, что решающую роль в доломите играет  $\text{CaCO}_3$ . Регулируя весовое соотношение компонентов доломита, можно добиться желаемого разделения смесей изученных ионов. С другой стороны, величины  $R_f$  этих ионов, по-видимому, могут дать представление о приближенном составе доломитов.

Таблица 5

Зависимость  $R_f$  Re (VII), Mo (VI), V (V) и W (VI)  
от состава неподвижной фазы смесей карбоната кальция  
и магния. Толщина слоев 0,3 мм

| Отношения<br>весовых<br>долей | Значения $R_f$ |           |        |           |
|-------------------------------|----------------|-----------|--------|-----------|
|                               | Re             | Mo        | V      | W         |
| 0:10                          | 0,87           | 0,71      | 0—0,20 | 0,43—0,73 |
| 1:9                           | 0,85           | 0,29—0,50 | 0—0,15 | 0,25—0,51 |
| 2,5:7,5                       | 0,59           | 0—0,24    | 0—0,10 | 0,15—0,45 |
| 5:5                           | 0,83           | 0—0,20    | 0      | 0,10—0,35 |
| 7,5:2,5                       | 0,82           | 0—0,17    | 0      | 0,05—0,20 |
| 9:1                           | 0,82           | 0—0,1     | 0      | 0,05—0,16 |
| 10:0                          | 0,85           | 0—0,05    | 0      | 0         |

### ԴՈԼՈՄԻՏՆԵՐԻ ԿԻՐԱՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ՀԱԶՎԱԴՅՈՒՏ ՏԱՐՐԵՐԻ ՆՐԱՇԵՐՏ ՔՐՈՄԱՏՈԳՐԱՖԻԱՅԻՆՈՒՄ

1. ՌԵՆԻՈՒՄԻ, ՄՈԼԻԲԴԵՆԻ, ՎԱՆԱԴԻՈՒՄԻ ԵՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ ՔԱՅԱՆՈՒՄԸ

Դ. Ս. ԳԱԻԲԱԿՅԱՆ, Բ. Ա. ՄԱՆԴԱԼԻԱՆ, Կ. Մ. ՄԱԼԽԱՍՅԱՆ և Ա. Ա. ՎԵՐԴԻԱՆ

Ուսումնասիրվել է Հայաստանի Հանրապետության Լուսակերտի դոկոմիտների փոշիների կիրառության հնարավորության հարցը հազվագյուտ տարրերի՝ ռենիումի, մոլիբդենի, վանադիումի և վոլֆրամի անալիզում ներբաշերտ քրոմատոգրաֆիական եղանակով: Հետազոտվել է շարժուն ֆազերի բնույթի և բաղադրության ազդեցության չափը իոնների միգրացիայի և նրանց գոյացրած բծերի տեսքի վրա:

Էթանոլի առկայությունը շարժուն ֆազում նվազեցնում է իոնների տեղաշարժը, իսկ ալկալիների և աղերի կոնցենտրացիայի աճը ընդհակառակը՝ մեծացնում է այն: Առաջարկված են այդ իոնների բաժանման և անալիզի նոր եղանակներ:

### USE OF DOLOMITE IN THIN-LAYER CHROMATOGRAPHY OF RARE ELEMENTS

I. SEPARATION OF RHENIUM, MOLIBDENUM, VANADIUM AND THUNGSTEN

D. S. GAIBAKIAN, R. A. MANDALIAN, K. M. MALKHASSIAN  
and A. A. VERDIAN

The way of preparation of dolomite layers for TIC-analysis of rare elements has been worked out. The influence of nature and composition of mobile phase on migration and form of blots of these ions has been studied. It has been shown that alcohol decreases ions migration (except perhenate) whereas the increase of alkali and salt concentration acts inversely.  $\text{CaCO}_3$  is of great importance in chromatography process. The new versions of TLC-separation of above mentioned ions have been proposed.

1. Канкян А. Г., Гаспарян С. Е.—Уч. зап. ЕГУ, естеств. науки, 1976, № 1, с. 67.
2. Зейтагян Г. М., Гаврилова Т. Е., Бабалян Г. Г.—Арм. хим. ж., 1984, т. 37, № 9, с. 577.
3. Антроникашвили Т. Г., Гаспарян С. Е., Канкян А. Г.—Изв. АН Груз.ССР, сер. хим., 1987, № 13, с. 229.
4. Гаспарян С. Е., Саргезиян В. А., Гайбалян Д. С.—Арм. хим. ж., 1991, т. 44, № 7—8, с. 417.
5. Микаелян Р. А.—Верхнеюрский-неокомский седименто- и литогенез Армении. Ереван, Изд. АН АрмССР, 1990, с. 55, 95.

*Химический журнал Армении, т. 46, № 3—4, стр. 159—165 (1993 г.)*

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 547.364+547.365+547.9

## СИНТЕЗ ФЕРОМОНОВ ТУТОВОГО ШЕЛКОПРЯДА И КОКОНОПРЯДА КОЛЬЧАТОГО ЛЕСНОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРАНС-ОЛЕФИНИРОВАНИЯ ПО ВИТТИГУ 3-ТРИМЕТИЛСИЛИЛ-2-ПРОПИНИЛИДЕНФОСФОРАНОМ

Г. М. МАКАРЯН, А. Л. ОВАНЕСЯН, А. П. ХРИМЯН,  
У. Ю. МЯЭОРГ и Ш. О. БАДАНЯН

Институт органической химии НАН Республики Армения, Ереван  
Тартусский государственный университет

Поступило 26 XI 1991

С использованием реакции Виттига получены два диеновых феромона—тутового шелкопряда и коконопряда кольчатого лесного. Стереоселективность конденсации составляет 85%, общий выход феромонов 20 и 22%, соответственно.

Библ. ссылок 12.

Реакция Виттига с применением 3-триметилсилил-2-пропинилфосфонийбромид (I), приводящая преимущественно к сопряженным транс-соединениям [1], практически не использовалась в химии феромонов. Исходя из доступности вышеназванного реагента и высоких выходов олефинирования нами недавно осуществлен синтез феромона яблонной плодовой [2].

В настоящей работе описывается синтез других диеновых феромонов: тутового шелкопряда—бомбикола (*Bombis mori*) (II) и коконопряда кольчатого лесного (*Malacosoma disstria*) (III).

Известен ряд методов получения бомбикола [3—5] и феромона коконопряда кольчатого лесного [6, 7] с использованием сопряженных енинов и дальнейшим E- или Z-восстановлением тройной связи.

Ключевая стадия предложенного нами метода—транс-енинирование с применением альдегидов IV и V, осуществлена при  $-78^{\circ}$  в ТГФ с выходами 89 (после снятия триметилсилильной защиты) и 50%, соответственно. Стереоселективность в обоих случаях составляет 85%.