

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ СССР

МОСКОВСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

На правах рукописи.

О. В. СМЕРНОВА

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ХРОМАТОГРАФИИ
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ
В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ. РАЗДЕЛЕНИЕ
ДИТИЗОНАТОВ

(071 — аналитическая химия)

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва, 1969

Работа выполнена в Центральном научно-исследовательском институте технологии машиностроения (ЦНИИТМаш)

Научные руководители:

1. Доктор химических наук, профессор А. И. Бусев;
2. Кандидат технических наук И. П. Харламов.

Официальные оппоненты:

1. Доктор химических наук, профессор К. М. Ольшанова.
2. Кандидат химических наук, доцент Е. Н. Саюшкина.

Ведущее предприятие — Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И. П. Бардина.

Автореферат разослан « » 1969 г.

Защита диссертации ориентировочно состоится « » 1969 года на заседании Ученого совета № 1 Московского ордена Ленина химико-технологического института им. Д. И. Менделеева (Москва А-47, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Ученый секретарь

МХТИ им. Д. И. Менделеева

Т. Н. Скорнякова.

Открытый М. С. Цветом в 1903 г. хроматографический метод анализа и разделения смеси веществ получил исключительно бурное развитие в последние десятилетия. Советские ученые М. М. Дубинин, К. В. Чмутов, Е. Н. Гапон, И. П. Алимарин, Ф. М. Шемякин, А. П. Крешков, В. В. Рачинский, А. В. Киселев, К. М. Ольшанова, М. М. Сенявин, Г. В. Самсонов, И. П. Харламов и другие внесли крупный вклад в развитие теории хроматографического метода и применение его в аналитической химии. Хроматографический метод анализа прочно вошел в практику заводского контроля. С его помощью решаются многие трудные аналитические задачи, в частности, определение микроколичеств элементов с близкими химическими свойствами, таких, как цинк, кадмий, висмут, свинец и другие. Разработка методов определения микропримесей тяжелых металлов имеет большое практическое значение для аналитического контроля металлургических производств, в частности, производства чистых и сверхчистых металлов и сплавов, полупроводников, материалов для ядерной энергетики, авиационных материалов, чистых реактивов и пр.

Применение различных видов хроматографического метода (молекулярной адсорбционной хроматографии, ионного обмена, хроматографии на бумаге и в тонких слоях, электрофореза) для разделения смеси микроколичеств металлов во многих случаях более эффективно, чем разделение другими методами.

Большой практический интерес представляет хроматографическое разделение микрограммовых количеств тяжелых металлов в виде их комплексов с высокочувствитель-

ными групповыми органическими реагентами в неводных средах. Однако исследований в этом направлении проведено очень мало.

Целью нашей работы было изучение условий хроматографического разделения дитизонатов некоторых металлов III, IV, V аналитических групп в неводных растворах и разработка на основании полученных результатов методов определения примесей некоторых из этих металлов в различных материалах.

Экспериментальная часть работы выполнена в Центральном научно-исследовательском институте технологии машиностроения (ЦНИИТМаш, г. Москва). Диссертация состоит из литературного обзора, четырех глав экспериментальной части и главы «Обсуждение результатов». Работа изложена на 164 страницах машинописного текста, имеет 44 таблицы и 48 рисунков. Список использованной литературы включает 183 отечественные и зарубежные публикации.

Глава I.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В литературном обзоре рассматриваются свойства дитизона и дитизонатов металлов и хроматографическое разделение комплексных соединений металлов из неводных растворов.

Дитизон является высокочувствительным эффективным реагентом для концентрирования и групповой экстракции ряда элементов. Однако для избирательного определения элементов с применением дитизоната необходимы дополнительные операции, что усложняет анализ. Целесообразно разделять смесь нескольких дитизонатов металлов в экстракте хроматографически и определять содержание каждого металла в фильтрате фотометрически.

Опубликовано ограниченное число работ по хроматографическому разделению комплексных соединений металлов в неводных растворах. Имеются данные по разделению ацетилацетонатов, диэтилкарбаминатов, дитизонатов и других внутрикомплексных соединений на хроматографической бумаге, в тонком слое силикагеля, на колонках с окисью алюминия. Многие авторы указывают на трудности разде-

ления, вызванные высокой сорбционной способностью применяемых сорбентов (например, окиси алюминия) или частичным разрушением комплексов. Механизм процессов остался невыясненным. Исследования проводились в большинстве случаев с целью качественного определения элементов, и методы не используются на практике.

Между тем хроматографическое разделение комплексных соединений металлов с высокочувствительными органическими реагентами в неводных растворах несомненно представляет теоретический и практический интерес. Для решения поставленной задачи необходимо было в первую очередь подобрать соответствующий сорбент.

Глава II.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ, МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ, РЕАКТИВЫ И АППАРАТУРА

Исходя из принципа рационального сочетания трех физико-химических методов анализа, предложена следующая схема определения микропримесей: экстрагирование металлов с помощью группового органического реагента, обесчивающее в одной операции отделение примесей от макрокомпонентов, их концентрирование; хроматографическое разделение полученных комплексных соединений из неводного раствора и спектрофотометрическое определение их в элюате.

Практически такая схема может быть осуществлена при условии решения вопросов хроматографического разделения комплексных соединений металлов в среде органического растворителя. Основная трудность заключается в правильном выборе сорбента.

Исследование проводилось по следующим основным направлениям:

1. Выбор сорбента для хроматографического разделения дитизонатов металлов.
2. Выбор оптимальных условий разделения дитизонатов.
3. Практическое использование результатов исследования при анализе чистых веществ.

В качестве сорбентов исследовались соли некоторых неорганических и органических кислот.

Объектами исследования выбраны некоторые тяжелые металлы III, IV и V аналитических групп, которые наиболее часто содержатся в виде примесей в различных объектах, трудноопределяемых при совместном присутствии и образующих комплексы с дитизоном (свинец, кадмий, висмут, цинк, кобальт, никель, медь, ртуть).

Хроматографическая колонка представляла собой стеклянную трубку с краном для регулирования скорости фильтрации.

Все реактивы и стеклянную посуду очищали раствором дитизона от примесей тяжелых металлов.

Оптическая плотность измерялась на спектрофотометрах СФ-4, СФ-4А и СФ-10.

Глава III.

ПОИСКИ И ВЫБОР СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ДИТИЗОНАТОВ

В качестве сорбентов испытывались соли неорганических и органических кислот. Применение подобного рода веществ для разделения комплексов металлов в неводных средах в литературе не описано.

Механизм сорбции дитизонатов неизвестен, поэтому мы руководствовались следующими соображениями при подборе веществ в качестве сорбентов:

1. Если исходить из электростатического механизма сорбции, то желательно, чтобы сорбент имел на своей поверхности или полярные группы или группы, в которых легко возникал бы наведенный диполь. Соединения с координационной связью, такие, как молекулы дитизонатов, обладают высокими дипольными моментами. При сближении двух полярных молекул с дипольными моментами μ_1 и μ_2 в растворе неполярного растворителя между ними возникают силы дипольного притяжения. Однако применение сильно полярных сорбентов нежелательно, так как при этом могут возникнуть трудности при разделении дитизонатов методом элютивной хроматографии. Такое явление имеет место при применении в качестве сорбента окиси алюминия.

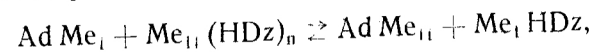
Исследования А. В. Киселева и сотрудников показывают, что благодаря наличию поверхностных гидроксильных

групп увеличивается адсорбция многих органических веществ разнообразного строения и природы. Это положение также учитывалось нами при выборе веществ для испытания в качестве сорбентов.

2. Можно предположить, что дитизонаты будут поглощаться по хемосорбционному механизму. Причем связь между комплексным соединением металла с дитизоном и поверхностью сорбента может осуществляться за счет водородной связи или связи подобного рода. Такой механизм сорбции приближается к тому, который был высказан Киселевым. Для проверки этого предположения испытывались как сорбенты вещества, заведомо не содержащие гидроксильные группы на поверхности.

3. Целесообразно было испытать в качестве сорбентов вещества, содержащие комплексообразующие анионы (цитраты, оксалаты и другие). Эти ионы могли бы способствовать сорбции дитизонатов путем конкурирующей реакции комплексообразования. Так как $K_{равн}$ реакции образования дитизонатов различны в присутствии одного и того же лиганда, то и скорость разложения дитизонатов, а, следовательно, и сорбируемость может быть различной.

4. Можно предположить наличие обмена между ионами металлов, входящих в состав сорбента и дитизоната. В этом случае следует ожидать влияния воды на поверхности, так как последняя может растворять сорбент. Если при этом достигается соответствующее значение рН (>7), то могут иметь место реакции обмена:



где $\text{Me}_1 = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$.

В зависимости от величины $K_{\text{нест}}$ дитизоната при данном рН скорость обмена будет различной, в результате чего скорость перемещения зон дитизонатов, а, следовательно, и сорбируемость, также будут различны. Поэтому были испытаны различные неорганические соли. Для характеристики соли был выбран рН их насыщенных водных растворов.

При любом подходе к выбору сорбента необходимо брать вещества, на которых дитизонаты не разрушаются, т. е. поверхность сорбента не должна быть сильно кислой

или сильно щелочной (рН насыщенного водного раствора сорбента должен находиться в области $6 < \text{pH} < 11$). Вещество не должно обладать окислительными свойствами.

Все применяемые нами вещества испытывались по отношению к дитизонатам цинка, свинца и кадмия.

Из испытанных нами 70 веществ сульфаты, хлориды, кислые соли щелочных и щелочно-земельных металлов разрушают дитизонаты металлов. Такие вещества, как борная кислота и хлорид кальция, разрушают дитизонаты висмута, кадмия и свинца и не разрушают дитизонат цинка, который вымывается из колонки четыреххлористым углеродом. Это можно объяснить тем, что дитизонат цинка устойчив в кислых растворах до рН 2, в то время как дитизонаты свинца и кадмия устойчивы до рН 3—3,5. Дитизонат висмута более устойчив в кислых растворах, чем дитизонат цинка (рН разложения $\text{Bi}(\text{HDz})_3$ составляет 4), однако большие количества Cl^- -ионов сдвигают реакцию в сторону разложения дитизоната висмута. Возможно, что подобное действие оказывает ион VO_3^- . Такие сорбенты могут быть использованы для отделения цинка от свинца, кадмия и висмута.

Окиси и гидроокиси металлов, безводные карбонаты калия и натрия сорбируют дитизонаты свинца и кадмия очень сильно. Возможно, большое число гидроксильных групп на поверхности этих веществ обуславливает большую сорбционную способность. Зоны дитизонатов вымываются только полярными растворителями. Дитизонат цинка из таких сорбентов вымывается четыреххлористым углеродом. Возможно отделение дитизоната цинка от дитизонатов свинца и кадмия на этих сорбентах.

Остальные вещества (соли угольной, фосфорной и некоторых органических кислот) в различной степени сорбируют дитизонаты свинца и кадмия из растворов в четыреххлористом углероде. Дитизонаты свинца и кадмия перемещаются отдельными зонами.

Из всех испытанных нами веществ два сорбента — цитрат калия и бикарбонат калия — наиболее перспективны, по нашему мнению, для разделения различных смесей дитизонатов металлов.

Дальнейшие исследования проводились именно с этими сорбентами.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБИРУЕМОСТИ ДИТИЗОНАТОВ МЕТАЛЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ СОРБЕНТАХ

Исследования, описанные в этой главе, имели своей целью изучить факторы, влияющие на сорбцию дитизонатов металлов на выбранных сорбентах, и отыскать оптимальные условия для разделения смесей дитизонатов.

Изучение факторов, влияющих на сорбцию дитизонатов металлов. Исследования проводились на цитрате калия и бикарбонате калия. Были изучены следующие факторы: а) размер зерна сорбента; б) содержание воды в сорбенте; в) скорость фильтрации растворителя; г) природа растворителя; д) концентрация дитизонатов в растворе; е) наличие примесей тяжелых металлов в сорбенте; ж) взаимное влияние дитизонатов; з) длина колонки.

Первые два фактора относятся, по существу, к стандартизации сорбентов, которая и была выполнена в первую очередь.

Найдены скорости перемещения зон и коэффициенты элюирования ($E = \frac{d \cdot A}{V}$, где d — расстояние в сантиметрах, пройденное максимумом полосы при прохождении через колонку сечением A объема раствора $V \text{ см}^3$), и изучено изменение ширины зон дитизонатов металлов на цитрате и бикарбонате калия с различной степенью дисперсности ($\geq 0,5$ мм; 0,2—0,4 мм; 0,05—0,15 мм).

Хотя по теории хроматографии уменьшение размеров зерен приближает процесс к равновесному и тем самым повышает степень разделения, оптимальный размер зерен в нашем случае оказался равным 0,2—0,4 мм. На сорбенте с таким зернением зоны перемещаются с различными скоростями, ширина их увеличивается незначительно. При уменьшении размеров зерна зоны размываются меньше, но сорбция дитизонатов сильно увеличивается и дитизонаты кадмия и висмута вымываются только смесью четыреххлористого углерода и ацетона (10:1). Поэтому практически целесообразно использовать сорбент со средним размером зерна.

Другим важным параметром, определяющим хроматографические свойства сорбентов, является степень гидратации его.

При определенном небольшом содержании воды в сорбенте наблюдается максимальная сорбция дитизонатов. На цитрате калия, высушенном при 100° , сорбция дитизонатов мала. Дитизонаты располагаются в такой ряд (по убыванию сорбируемости): $Zn > Pb > Cd$. При содержании воды в сорбенте от 0,05 до 0,15% сорбируемость дитизонатов увеличивается (порядок в ряду изменяется: $Cd > Pb > Zn$), и при дальнейшем увеличении содержания воды в цитрате калия сорбируемость дитизонатов вновь уменьшается. Нами установлено, что именно адсорбированная на поверхности цитрата калия вода способствует увеличению сорбируемости дитизонатов металлов.

Содержание воды в заводском препарате цитрата калия составляет в среднем около 0,07%, т. е. находится в области наибольшей сорбируемости дитизонатов. Следовательно, можно применять заводской препарат цитрата калия или немного более увлажненный. Однако содержание воды в заводском препарате необходимо контролировать перед применением его в качестве сорбента, так как содержание воды сильно влияет на его хроматографические свойства.

На цитрате калия, высушенном при 200° , т. е. безводном препарате, зона дитизоната цинка окрашена бледно и при перемещении по колонке совсем исчезает. При промывании четыреххлористым углеродом дитизонат цинка в фильтрате не обнаруживается. Мы объясняем это тем, что при температуре около 200° удаляется не только адсорбированная и кристаллизационная вода, но и происходит частичное окисление поверхности зерен сорбента. При этом могут образоваться перекисные органические соединения, которые разрушают дитизон. При насыщении водой сорбционные свойства восстанавливаются лишь частично.

Получить бикарбонат калия, практически не содержащий воду, не удалось, так как даже при небольшом нагревании ($40-50^\circ$) соль разлагается с выделением CO_2 . На заводском препарате бикарбоната калия наблюдается наибольшая сорбируемость дитизонатов, поэтому мы использовали такой препарат без специальной обработки.

Изучена зависимость скорости перемещения зон дитизонатов от скорости фильтрования растворителя. Поскольку сорбционный акт не является мгновенным, целесообразно обеспечивать максимально возможное время контакта раствора с сорбентом, т. е. проводить опыт при минимально возможной объемной скорости. Однако при слишком малых скоростях фильтрации ($< 0,6$ мл/мин) существенно увеличивается продолжительность опыта. При скоростях фильтрации $> 0,8$ мл/мин зоны сильно размываются. Поэтому наиболее приемлемой в нашем случае оказалась фильтрация со скоростью 0,65—0,75 мл/мин. При такой скорости наблюдается наибольшее различие в сорбируемости дитизонатов металлов.

Большое значение при хроматографическом разделении имеет выбор растворителя и элюента. Известно, что для проявления должен использоваться растворитель, сорбция из которого происходит хуже. При применении в качестве элюента даже слабо полярных растворителей — бензола ($\epsilon = 2,28$), толуола ($\epsilon = 2,37$), хлороформа ($\epsilon = 4,8$) и других — зоны дитизонатов перемещаются с близкими скоростями, и разделение в этом случае невозможно.

Как показал А. В. Киселев с сотрудниками, при наличии свободных гидроксильных групп на поверхности сорбента проявляется специфическое взаимодействие молекул бензола, толуола и хлороформа с поверхностью за счет π -связи (бензол) или водородной связи (толуол). Нами показано, что на поверхности зерен цитрата калия имеются гидроксильные группы адсорбированной воды, благодаря которым увеличивается адсорбция молекул слабо полярных растворителей.

Адсорбция же молекул, таких как четыреххлористый углерод, за счет дисперсионных сил взаимодействия практически не чувствительна к поверхностной концентрации гидроксильных групп, поэтому молекулы четыреххлористого углерода не могут конкурировать с молекулами дитизонатов за активные центры на поверхности.

При промывании колонки четыреххлористым углеродом ($\epsilon = 2,23$) различие в скоростях перемещения зон, а следовательно, и в сорбируемости увеличивается и эффективность разделения повышается.

Экспериментально подтвержден закон сорбционного замещения элемента, стоящего ниже в сорбционном ряду, элементом, стоящим выше в сорбционном ряду. Так, при введении в смесь дитизонатов свинца и цинка дитизоната никеля зона последнего помещается между зонами свинца и цинка. Для разделения такой смеси слабо сорбирующихся дитизонатов необходима колонка большей длины, так как при увеличении количества сорбента увеличивается многократность сорбционно-десорбционных актов, что повышает эффективность разделения.

При пропускании раствора дитизона в четыреххлористом углероде через колонку с цитратом калия или бикарбонатом калия наблюдалось образование слабо окрашенной розовой зоны, которая свидетельствует о наличии примесей тяжелых металлов в сорбенте. Нами показано, что с дитизоном взаимодействуют именно те ионы тяжелых металлов, которые находятся только на поверхности зерен сорбента. По-видимому, сорбция таких крупных молекул, как дитизонаты, также идет только на поверхности зерен. Количество примесей, которое вымывается с поверхности зерен (для заполнения колонки брали 8 г сорбента) настолько мало, что количественно замерить их не удалось. Таким образом, на результаты спектрофотометрического определения 5—10 мкг искомого металла эти примеси не влияют.

В результате проведенных экспериментов найдены следующие оптимальные условия разделения дитизонатов металлов: размер зерна сорбента 0,2—0,4 мм; содержание адсорбированной воды 0,05—0,15%; скорость фильтрации раствора 0,65—0,75 мл/мин; растворитель и элюент — четыреххлористый углерод.

Учитывая эти данные, мы систематически изучили сорбируемость дитизонатов цинка, свинца, кадмия, висмута, никеля, кобальта, меди и ртути на карбонате кальция, двузамещенном фосфате натрия, молибдате натрия, бикарбонате калия и цитрате калия. Получены сорбционные ряды и изотермы сорбции в динамических условиях. В процессе перемещения зон по колонке измерялась их скорость (по нижней границе зоны, т. е. по максимуму концентрации вещества в зоне), определялся коэффициент элюирования (E), изучался характер расширения зон. Дитизонаты металлов вымывали,

регистрировали кривую светопоглощения и измеряли оптическую плотность фильтрата. Характер кривых светопоглощения и величины оптических плотностей показали, что дитизонаты вымываются без изменений и количественно из всех сорбентов.

Последовательность расположения дитизонатов в сорбционном ряду различна на различных сорбентах, так как сорбируемость зависит не только от свойств сорбата, но и в значительной степени от природы сорбента. Можно отметить группу наиболее слабо сорбирующихся дитизонатов (Hg, Zn, Co, Ni) и наиболее сильно сорбирующихся (Cu, Bi, Cd, Pb). Двузамещенный фосфат натрия и молибдат натрия избирательно сорбируют дитизонат кадмия. Таким образом, последний может быть выделен из смеси многих дитизонатов. На молибдате натрия, бикарбонате калия и цитрате калия дитизон переходит соответственно в натриевую и калиевую соль, которая вымывается только смесью: четыреххлористый углерод — ацетон 2:1. Эти сорбенты можно использовать для отделения избытка дитизона после экстракции, так как отмывка щелочным раствором приводит к потере дитизоната металла.

Бикарбонат калия и цитрат калия проявляют различную сорбционную способность по отношению к дитизонатам металлов. Эти сорбенты использованы для разделения различных сочетаний металлов.

Изотермы сорбции дитизонатов металлов на цитрате и бикарбонате калия подчиняются уравнению Лэнгмюра:

$$C_c = \frac{\alpha \cdot C_0}{1 + k \cdot C_0}, \text{ где}$$

α — коэффициент сорбции.

Наблюдается размытие заднего фронта дитизонатов, т. е. появляется «хвост». Разделение при таких условиях возможно, так как коэффициенты сорбции для разных дитизонатов различны ($\alpha_{Cd} = 9,0$; $\alpha_{Pb} = 5,15$; $\alpha_{Zn} = 1,15$).

Подчинение процесса изотерме Лэнгмюра указывает на то, что сорбция идет в монослое.

Используя результаты исследования по сорбируемости дитизонатов металлов на различных сорбентах, мы осу-

шествовали разделение ряда искусственных смесей на цитрате калия, бикарбонате калия и безводном карбонате натрия. Разделение осуществляется на небольших колонках. Для разделения двойных смесей 1—20 мкг металлов необходим слой сорбента 5—7 см и максимальное количество растворителя 15 мл, для разделения тройных смесей необходима длина слоя сорбента не менее 18 см и максимальное количество растворителя 25—30 мл. Для вымывания сильно сорбирующихся дитизонатов применяются смеси четыреххлористого углерода с ацетоном, что сокращает время вымывания и потери дитизоната, которые могут быть при размывании зоны, если последнюю медленно вымывать четыреххлористым углеродом.

На цитрате калия разделены следующие смеси дитизонатов: Zn—Cd, Pb—Cd, Zn—Bi, Bi—Cd, Ni—Cd, Co—Cd, Co—Pb, Co—Bi, Zn—Cu, Pb—Cu, Cd—Cu, Bi—Cu, Zn—Ni—Pb, Co—Pb—Cd, Zn—Bi—Cd;

на бикарбонате калия: Zn—Cd, Pb—Cd, Zn—Bi, Cd—Bi, Co—Bi, Zn—Cd—Bi, Pb—Bi, Zn—Ni;

на безводном карбонате натрия: Zn—Pb.

Процесс разделения характеризовался коэффициентом разделения $K_{\text{разд}}$:

$$K_{\text{разд}} = \frac{\Delta l}{\mu_{0,5}(1) + \mu_{0,5}(2)}, \text{ где}$$

Δl — расстояние между максимумами выходных пиков;
 $\mu_{0,5}$ — полуширина пиков.

Полученные дифференциальные и интегральные выходные кривые показали, что смеси разделяются удовлетворительно. Для описания дифференциальной выходной кривой использовано уравнение Майера—Томпкинса, выведенное для ионного обмена:

$$\lg M = \lg M_m - 0,217p \left(\frac{c}{c+1} \right) \left(\frac{U - U_m}{U_m} \right)^2$$

и на примере разделения смеси дитизонатов цинка и кадмия показана справедливость этого уравнения и возможность применения его для любого из исследованных нами процессов хроматографического разделения. Совпадение теоретически и практически найденных точек вблизи максимума выходной кривой указывает на наиболее полное выполнение условий равновесия в этой области выходной кривой.

Найденные условия разделения искусственных смесей дитизонатов металлов использованы для разработки метода определения примесей тяжелых металлов в металлическом хrome и нитрате рубидия.

Метод основан на экстракции примесей дитизоном, хроматографическом разделении дитизонатов на цитрате калия или бикарбонате калия и спектрофотометрическом определении их каждого отдельно в фильтрате.

Анализ металлического хрома. Навеску металлического хрома растворяют в соляной кислоте, добавляют хлорную кислоту и нагревают до белых паров последней. В горячий раствор при нагревании добавляют по каплям соляную кислоту и удаляют хром в виде хлористого хромилла. Из охлажденного раствора, разбавленного до 50 мл водой, очищенной дитизоном, берут аликвотную часть 10 мл, из которой экстрагируют примеси цинка и меди раствором дитизона в четыреххлористом углероде при pH 6,5—7. 2—3 мл органического экстракта помещают на хроматографическую колонку с бикарбонатом калия и промывают четыреххлористым углеродом. От смешанной первичной хроматограммы отделяется зона дитизоната цинка, которую вымывают. По калибровочному графику находят содержание цинка в фильтрате. Зону двузамещенного дитизоната меди вымывают смесью четыреххлористого углерода и ацетона 10:1 и находят количество меди по калибровочному графику.

Длительность анализа после растворения навески и удаления хрома ≈ 20 мин.

В табл. 1 и табл. 2 представлены результаты определения дитизонатов цинка и меди. (Результаты обработаны методом математической статистики).

Таблица 1.

Определение цинка и меди в металлическом хроме

Металл	Число определений, n	Среднее арифметическое, \bar{x} , %	Средняя квадратическая ошибка отдельного измерения, s	Стандартное отклонение, v, %
Zn	8	$1,767 \cdot 10^{-4}$	$0,389 \cdot 10^{-4}$	21,7
Cu	9	$2,29 \cdot 10^{-3}$	$0,216 \cdot 10^{-3}$	9,0

Таблица 2.

Проверка правильности результатов для цинка и меди в металлическом хроме методом добавок

Металл	Среднее содержание металла в 2 г образца, мкг	Добавлено, мкг	Найдено всего, мкг	Относительная ошибка, %
Zn	3,53	15	19,50	5,4
		30	34,75	3,6
		30	34,50	3,0
		15	19,35	4,4
		6	10,25	7,6
		2,5	47,5	1,68
Cu	45,8	2,5	47,8	1,04
		2,5	48,3	0,0
		2,5	48,1	4,15
		2,5	47,2	2,5
		2,5	47,5	1,68
		16		

Анализ нитрата рубидия. Навеску нитрата рубидия растворяют в воде, очищенной дитизоном, и при pH 7,7 экстрагируют примеси цинка и кадмия раствором дитизона. 2—3 мл органического экстракта переносят на хроматографическую колонку с цитратом калия и промывают четыреххлористым углеродом. Первой вымывается зона дитизоната цинка, затем зона дитизоната кадмия. Содержание металлов находят по калибровочным графикам.

В табл. 3 и 4 представлены результаты определения цинка и кадмия в нитрате рубидия.

Таблица 3.

Определение цинка в нитрате рубидия

n	\bar{x} , %	s	v, %
9	$6,927 \cdot 10^{-5}$	$1,48 \cdot 10^{-6}$	2,38

Таблица 4.

Определение примеси кадмия в нитрате рубидия

Введено Cd в 0,5 г $RbNO_3$, мкг	Найдено Cd всего, мкг	Относительная ошибка, %
5,0	4,85	3,0
	4,95	1,0
	4,75	5,0
	4,91	1,2
	4,86	2,8
	4,875	2,5
	17	

Предложенные методики просты, занимают мало времени и могут быть успешно применены при анализе различных материалов. Методика определения микропримесей цинка и меди в металлическом хrome введена в практику химической лаборатории ЦНИИТМаш.

Глава V.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные экспериментальные результаты были подвергнуты обсуждению с целью наметить возможный механизм сорбции дитизонатов металлов на поверхности сорбентов.

Были сопоставлены полученные экспериментальные данные о влиянии воды на сорбируемость дитизонатов и полярности растворителя с большими дипольными моментами молекул органических реагентов, соединенных хелатной связью с ионами металлов.

Вода адсорбируется на поверхности сорбента с образованием водородной связи. При этом появляется сосредоточенный положительный заряд — протонизированный атом водорода в гидроксиле адсорбированной воды. В молекуле дитизона, наоборот, возникает избыточный отрицательный заряд, например: неподеленная пара электронов атома азота, π -электроны бензольного кольца или электроны атома серы.

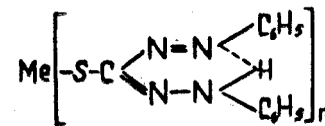
При наличии избыточного положительного заряда на поверхности сорбента и избыточного отрицательного заряда на поверхности сорбата может произойти, по терминологии А. В. Киселева, «специфическое взаимодействие». Так как сосредоточенный положительный заряд на поверхности сорбента может возникнуть только при минимальных заполнениях, то при определенном малом содержании адсорбированной воды наблюдается наибольшая сорбируемость дитизонатов металлов.

Силы электростатического взаимодействия полярных групп сорбента и дитизоната не одинаковы для разных металлов, вследствие чего и наблюдается разделение этих комплексов по мере движения раствора вдоль хроматографической колонки.

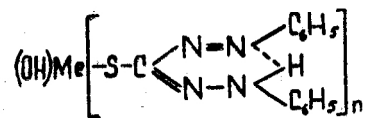
Вместе с тем обращают на себя внимание и другие экспериментальные факты, указывающие на большую роль в сорбции дитизонатов металлов ОН-групп на поверхности сорбента. Так, эти комплексные соединения не сорбируются на катионитах, но очень сильно сорбируются на анионитах в ОН- и CO_3 -формах. В связи с этим возникает мысль о возможности образования достаточно прочных водородных связей или связей через мостиковые ОН-группы между молекулами дитизонатов и каркасными атомами на поверхности кристаллов сорбента. Все испытанные нами сорбенты имеют на своей поверхности ОН-группы или входящие в их структуру, или образующиеся в результате сорбции молекул воды на поверхности сорбента.

В таком случае «специфическое взаимодействие» (по терминологии А. В. Киселева) представляет собой «координационное соосаждение» (по терминологии А. И. Новикова).

О механизме сорбции дитизонатов можно было бы высказать более определенное суждение, если бы строение этих комплексов было достоверно установлено. Как известно, наибольшее предпочтение в настоящее время отдается структурной формуле однозамещенных дитизонатов, предложенной Ирвингом:



Ирвингом и сотрудниками было экспериментально показано, что в молекуле дитизона атом водорода замещается эквивалентным количеством металла и что метил-дитизон (сульфгидрильная группа дитизона заменена метилмеркаптитидной) не образует хелатов с ионами металлов. Не исключена однако возможность, что металл реагирует с дитизоном в виде гидроксоионов, образуя дитизонаты такого состава:



Гидроксильные группы иона металла в дитизонате и могут служить мостиками при образовании связи с сорбентом. Ртуть (II) экстрагировалась из раствора 5М H_2SO_4 и поэтому реагировала с дитизоном, не имея в своем составе ОН-групп. В таком случае дитизонат ртути должен плохо сорбироваться, что и наблюдается.

В ряду кадмий—свинец—цинк наименьшую сорбируемость проявляет цинк, а наибольшую — кадмий. Это согласуется с тем, что наибольшей амфотерностью обладает цинк, а кадмий вообще не амфотерен.

Наиболее вероятен, по-видимому, механизм координационного соосаждения, который очень близок к хемосорбционному. На решающую роль ОН-групп на поверхности сорбента, благодаря которым дитизонаты и ряд других хелатов сорбируются из неводных растворов, указывает также ряд зарубежных авторов в публикациях, появившихся после нашей работы.

Вместе с тем мы не исключаем также возможного влияния комплексообразования и обмена катионами. Они могут проявлять себя независимо от наличия того или иного основного механизма сорбции. Внешним проявлением такого влияния может явиться изменение положения металла в сорбционных рядах на разных сорбентах.

ВЫВОДЫ:

1. Исследована возможность хроматографического разделения дитизонатов металлов из неводных растворов с целью осуществления рационального сочетания трех физико-химических методов анализа — экстракции, хроматографии и спектрофотометрии — при определении микропримесей в материалах.

2. Исходя из определенных теоретических предпосылок, выбраны и испытаны около 70 веществ (главным образом неорганических солей) в качестве сорбентов для разделения дитизонатов. Из этих веществ цитрат калия трехзамещенный, бикарбонат калия, молибдат натрия и фосфат натрия двузамещенный оказались перспективными для выполнения поставленной задачи.

3. Найдено, что сорбируемость дитизонатов из неводных растворов в сильной степени зависит от содержания воды на поверхности сорбентов и природы растворителя. При оптимальном содержании воды (0,05—0,15%) наблюдается максимальная сорбция дитизонатов. Уменьшение сорбируемости наблюдается также с увеличением полярности растворителя. Лучшие результаты были получены при применении четыреххлористого углерода.

4. Исследовано влияние различных факторов на сорбцию дитизонатов (размер зерна, скорость фильтрации и др.) и рекомендованы следующие оптимальные условия для разделения их:

а) размер зерна сорбента 0,2—0,4 мм;

б) скорость фильтрации раствора через колонку 0,65—0,75 мл/мин;

в) содержание воды в цитрате калия должно быть в пределах 0,05—0,15%. Бикарбонат калия может употребляться промышленный.

5. Изучена сорбируемость дитизонатов свинца, цинка, кадмия, висмута, меди, ртути, никеля, кобальта из растворов в четыреххлористом углероде. Измерена скорость перемещения зон дитизонатов, составлены сорбционные ряды на двузамещенном фосфате натрия:

$\text{Cd} \gg \text{H}_2\text{Dz} > \text{Hg} > \text{Bi, Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Pb} > \text{Ni}$;

на молибдате натрия:

$\text{Cd} \gg \text{Co} > \text{Bi} > \text{Pb} > \text{CuDz} > \text{Ni} > \text{Hg} > \text{Zn}$;

на бикарбонате калия:

$\text{Bi} > \text{CuDz} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Hg}$;

на цитрате калия: $\text{Bi} > \text{CuDz} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Hg}$.

Вычислены константы элюирования. Показано, что изотермы сорбции дитизонатов описываются уравнением Лэнгмюра. Подтверждается закон сорбционного замещения.

Выходные кривые разделения дитизонатов описываются уравнением Майера—Томпкинса, выведенного для ионного обмена.

6. На цитрате калия разделены смеси дитизонатов следующих металлов: Zn—Cd, Pb—Cd, Zn—Bi, Bi—Cd, Ni—Cd, Co—Cd, Co—Pb, Co—Bi, Zn—Cu, Pb—Cu, Cd—Cu, Bi—Cu, Zn—Ni—Pb, Co—Pb—Cd, Zn—Bi—Cd; на бикарбонате калия: Zn—Cd, Pb—Cd, Zn—Bi, Cd—Bi, Co—Bi, Zn—Cd—Bi, Zn—Ni, Pb—Bi.

Дитизонаты металлов вымываются из сорбентов без изменений и количественно.

7. Найдено, что двузамещенный фосфат натрия и молибдат натрия являются специфичными сорбентами для дитизоната кадмия и могут быть использованы для отделения его от всех остальных дитизонатов.

8. Найдено, что избыток дитизона может быть отделен от смеси дитизонатов после экстракции на цитрате калия, бикарбонате калия и молибдате натрия без потери дитизонатов.

9. Обсуждено несколько вариантов возможного механизма сорбции дитизонатов на исследованных сорбентах, с учетом электростатических представлений, комплексобразования, обмена катионами, образования оловых соединений или соединений с водородной связью. Исходя из экспериментально установленного факта большой роли OH-групп на поверхности сорбента, оказывающих положительное влияние на сорбируемость дитизонатов, предпочтение отдается хемосорбционному механизму (координационному соосаждению) поглощения молекул этих комплексных соединений.

10. Полученные экспериментальные данные позволили осуществить рациональную схему сочетания трех физико-химических методов анализа при определении микрограммовых количеств металлов. Сущность ее заключается в том, что при экстрагировании примесей с помощью групповых реагентов одновременно осуществляется отделение их от макрокомпонентов, концентрирование и получение готовых фотометрируемых форм. Полученные окрашенные комплексные соединения металлов в неводном растворе хроматографически разделяются без изменения химического состава.

Вытесняемые из колонки металлы в виде готовых фотометрируемых форм количественно определяют спектрофотометрическим методом.

11. Разработаны методики:

а) определения тысячных и десятитысячных долей процента цинка и меди в металлическом хrome со стандартным отклонением 10—20%;

б) определение п. 10⁻⁵% цинка и кадмия в нитрате рудидия со стандартным отклонением 2,5%.

Методики позволяют в два раза сократить время анализа по сравнению с экстракционно-фотометрическим методом.

Методика определения микропримесей цинка и меди в металлическом хrome введена в практику химической лаборатории ЦНИИТМаш.

Основное содержание работы опубликовано в следующих статьях:

1. Шелудько О. В., Харламов И. П., Бусев А. И. Адсорбируемость дитизонатов металлов на различных адсорбентах. Научная публикация № 70, ЦНИИТМаш, М., 1967.

2. Шелудько О. В., Харламов И. П., Бусев А. И. Разделение дитизонатов свинца, цинка, кадмия и висмута. Научная публикация № 71, ЦНИИТМаш, М., 1967.

3. Шелудько О. В., Харламов И. П., Бусев А. И. Хроматографическое разделение дитизонатов металлов. В сб.: Применение органических реагентов в химико-аналитическом контроле качества материалов. Материалы семинара, МДНТП им. Дзержинского, М., ч. I, 1967, стр. 120.

4. Харламов И. П., Смирнова О. В., Бусев А. И. Рациональное комбинирование методов экстракции, хроматографии и спектрофотометрии при определении микропримесей. В сб.: Определение микропримесей. Материалы семинара, МДНТП им. Дзержинского, М., ч. I, 1968, стр. 48.

5. Харламов И. П., Смирнова О. В., Бусев А. И. Хроматографическое разделение комплексных соединений металлов в неводных растворах (в печати).

6. Харламов И. П., Смирнова О. В., Бусев А. И. Исследование в области хроматографии комплексных соединений металлов в неводных растворах. Сообщение 1. Выбор адсорбентов для разделения дитизонатов металлов (в печати).

7. Харламов И. П., Смирнова О. В., Бусев А. И. Исследование в области хроматографии комплексных соединений металлов в неводных растворах. Сообщение 2. Стандартизация адсорбентов. Изотермы адсорбции дитизонатов металлов (в печати).

8. Шелудько О. В. Хроматографическое разделение комплексных соединений металлов в неводных средах. Материалы Уральской научно-технической конференции работников химических лабораторий промышленных предприятий, вузов и НИИ по методам анализа. Свердловск, ч. II, 1967.

9. Шелудько О. В. Хроматографическое разделение детизонатов в неводных средах. Материалы IX коллоквиума центральных заводских лабораторий черной металлургии. Москва, 1967, стр. 35.

10. Смирнова О. В., Бусев А. И., Харламов И. П. Исследования в области хроматографии комплексных соединений металлов в неводных растворах. Материалы докладов Совещания работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР. Ростов-на-Дону, 1968, стр. 25—26.

**Диссертационная работа докладывалась на следующих
совещаниях и семинарах:**

1. Семинар «День химика», МДНТП им. Дзержинского, декабрь 1966 г.

2. IX коллоквиум центральных заводских лабораторий черной металлургии (по химическому контролю производства и методам физико-химического исследования), апрель 1967 г.

3. Московский семинар по аналитической химии, ГЕОХИ АН СССР, май 1967 г.

4. Конференция молодых научных сотрудников и аспирантов ЦНИИТМаш, июнь 1967 г.

5. Семинар «Применение органических реагентов в химико-аналитическом контроле качества», МДНТП им. Дзержинского, октябрь 1967 г.

6. Заседание секции аналитической химии МО ВХО им. Д. И. Менделеева, февраль 1968 г.

7. Конференция работников вузов и заводских лабораторий Юго-Востока СССР. Ростов-на-Дону, октябрь 1968 г.

Винницкое областное управление по печати.

БЮ03599. Подписано к печати 30.X. 1969 г. Формат бумаги 60×84/16.
Печатных листов 1,5. Условных листов 1,39. Учет.-издат. листов 1,0.
Заказ 4093. Тираж 200. Бесплатно.

Винницкая областная типография, Киевская, 4,