

В. П. ЖИВОПИСЦЕВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ДИАНТИПИРИЛМЕТАНА
В НЕОРГАНИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ*(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 16 VI 1950)*

Изучение процессов комплексообразования диантипирилметана ($C_{23}H_{24}O_2N_4$) с рядом таких элементов как кобальт, кадмий, ртуть, цинк, висмут, железо и др. показало, что диантипирилметан в кислой среде способен давать трудно растворимые соединения с рядом комплексных анионов, в состав которых входят вышеуказанные элементы.

Введение диантипирилметана приводит к значительному утяжелению молекул комплексных соединений, обычным следствием чего и является понижение растворимости комплексов, с одной стороны, и увеличение прочности самих комплексных соединений, с другой. Так, если комплексный анион $[Co(CNS)_4]^-$ сравнительно мало устойчив и для получения голубой окраски (известная цветная реакция Фогеля ⁽¹⁾ на кобальт) необходимо работать с концентрированными растворами или подбирать специфические для этого комплекса растворители, то в случае добавки к раствору диантипирилметана выделяется трудно растворимое соединение ярко голубого цвета, имеющее состав $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2H_2[Co(CNS)_4]$.

Нами были изучены состав и условия образования трудно растворимых комплексных соединений диантипирилметана с комплексными анионами, содержащими Co, Zn, Cd, Fe, Hg и разработаны методики качественного открытия ионов кобальта, родана, кадмия и метод количественного определения кадмия. Разработка метода качественного и количественного определения кадмия в присутствии других элементов представляет значительный интерес, поскольку существующие методы определения кадмия требуют обычно предварительного отделения многих элементов, в том числе таких часто встречающихся вместе с кадмием элементов как медь и цинк.

Качественное определение ионов кобальта и родана

Как уже было указано, диантипирилметан в кислой среде дает с кобальтом в присутствии роданистых солей трудно растворимое комплексное соединение ярко голубого цвета. Для установления состава комплекса в нем после перекристаллизации из воды и высушивания при 110° определялось содержание кобальта и родана. Результаты определений колебались для кобальта в пределах 5,32 — 5,37%, для родана 21,48 — 21,41%. На основании полученных результатов и в соответствии с литературными данными о строении комплексного иона кобальта ⁽²⁾ мы и пришли к вышеприведенной формуле

комплекса $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2 H_2 [Co(CNS)_4]$, согласно которой содержание кобальта должно быть 5,51%, родана 21,71% и диантипирилметана 72,59%.

Ярко голубая окраска этого соединения дает возможность использовать реакцию его получения для качественного открытия ионов кобальта и родана. Нами рекомендуется капельный метод открытия обоих ионов.

Для открытия кобальта поступают следующим образом:

Беззольный фильтр (с белой или красной обложкой) пропитывается 5% раствором диантипирилметана, приготовленным на 2 N HCl, высушивается, смачивается 10% раствором NH_4CNS и снова высушивается. На приготовленном таким образом фильтре можно провести 15—20 определений кобальта.

Реакция обладает большой чувствительностью, ясно заметное голубое пятно в центре нанесенной капли испытуемого раствора возникает при наличии 0,06 γ кобальта. Определению не мешают Cr^{+++} , Ni^{++} , Fe^{++} , Mn^{++} , Al^{+++} , Zn^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . При необходимости открытия кобальта непосредственно из задачи при возможном наличии всех других обычно встречающихся в анализе элементов каплю испытуемого раствора помещают на часовое стекло, прибавляют 1—2 капли 1 N HCl, 1—2 капли 10% гипосульфита натрия, раствор нагревается, слегка упаривается, фильтрат набирается в капилляр и наносится на реактивную бумагу. Мешающие катионы остаются в осадке в виде сульфидов, железо восстанавливается до двувалентного, которое определению не мешает. Не мешают определению и избыток гипосульфита, сернистого газа, серы, выделяющихся при реакции.

Открываемый минимум в этом случае колеблется в пределах 0,4—0,6 γ. Чувствительность реакции несколько снижается при наличии больших количеств ионов цинка, частично связывающих ионы родана и диантипирилметана с образованием белого трудно растворимого соединения $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2 H_2 [Zn(CNS)_4]$.

Для открытия ионов родана на фильтровальную бумагу, пропитанную 5% раствором диантипирилметана в 2 N HCl и высушенную, наносится небольшая капля 5% раствора сульфата или хлорида кобальта и капля испытуемого раствора. В случае наличия ионов родана в центре возникает голубое пятно. При помощи этой реакции можно открыть еще 0,001—0,002 мг родана.

Реакции не мешают обычно встречающиеся в анализе анионы, в том числе тартрат-, оксалат-, фосфат-ионы, мешающие известной реакции открытия родана с железом, а также иодиды, что позволяет избежать длительной и кропотливой операции их предварительного отделения ⁽³⁾.

В случае возможности образования трудно растворимых соединений кобальта с имеющимися в растворе посторонними анионами эта возможность предотвращается подкислением испытуемого раствора соляной кислотой, в которой большинство солей кобальта хорошо растворимо. Подкисление необходимо и в случае наличия солей слабых кислот, так как реакция идет в минерально-кислой среде.

В случае наличия таких ионов как ферри- и ферроцианидов, дающих с кобальтом окрашенные соединения, рекомендуется проводить предварительную операцию их осаждения, для чего в капле испытуемого раствора на часовом стекле прибавляется 1—2 капли имеющегося 5% раствора сульфата кобальта. Фильтрат, уже не содержащий этих анионов в количествах, мешающих определению, набирается в капилляр и наносится на реактивную бумагу. Необходимость предварительного нанесения на бумагу капли раствора соли кобальта в этом случае отпадает.

Качественное и количественное определение кадмия

При прибавлении к кислому раствору, содержащему ионы кадмия и брома, раствора диантипирилметана выделяется белый кристаллический осадок, определение состава которого после перекристаллизации из спирта и высушивания при 110° приводит к формуле $(C_{23}H_{24}O_2N_4)_2H_2[CdBr_4]$.

Для качественного определения реактивом может служить раствор 0,5 N HCl, содержащий 1% диантипирилметана и 2,5% KBr. С помощью этого реактива можно открыть 0,002—0,004 мг кадмия в присутствии неограниченных количеств Cu^{++} , Zn^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Ba^{++} , Sr^{++} , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , Na^+ , NH_4^+ . Реакция проводится путем простого приливания к испытуемому раствору (0,25—1,0 мл) двойного объема реактива. При количествах Fe^{+++} , превышающих количество Cd^{++} больше чем в 50 раз, оно должно быть предварительно восстановлено до Fe^{++} , так как давая с диантипирилметаном красно-бурое окрашивание, Fe^{+++} затрудняет констатирование наличия осадка и замедляет выделение комплекса. При длительном стоянии из реактива выделяется небольшой осадок и чувствительность реактива понижается, однако последняя легко восстанавливается, если реактив слабо подогреть (50 — 60°) до растворения осадка.

Постоянство состава, малая растворимость, большой молекулярный вес (1211,0) позволили применить реакцию образования вышеприведенного комплекса кадмия для количественного определения малых количеств кадмия. Исследования показали, что определению не мешают Cu^{++} , Co^{++} , Ni^{++} , Al^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{++} , щелочные и щелочно-земельные элементы.

Мешают определению Fe^{+++} в количествах, превышающих 10—15% (соосаждение и замедление процесса выделения кадмиевого комплекса), и цинк при содержании его свыше 40—50% (явление соосаждения). В первом случае для получения точных результатов требуется предварительное восстановление хотя бы основной массы Fe^{+++} до Fe^{++} сульфитом, во втором случае рекомендуется проводить переосаждение.

Общий ход анализа будет следующий. Раствор, содержащий кадмий, подкисляется серной кислотой из расчета создания кислотности от 0,5 N до 2,0 N. Если раствор содержит хлориды или нитраты (мешающие определению), то для перевода их в сульфаты к раствору добавляется 3—4 мл конц. H_2SO_4 и проводится упаривание до появления паров H_2SO_4 . Объем раствора доводится до 70—80 мл, прибавляется 0,5 г диантипирилметана и раствор нагревается почти до кипения. К нагретому раствору прибавляется быстро 15—20 мл 10% раствора KBr. В зависимости от количества кадмия сразу или через несколько минут начинает выделяться осадок в виде бесцветных, блестящих, шелковистых игл. Для полноты выделения комплекса раствор оставляют стоять на 1,5—2 часа и холодным фильтруют через тигель Шотта № 2 или № 3. В случае наличия Fe^{+++} (не больше 10—15%) выделение комплекса замедляется и для полноты выделения раствор с осадком оставляют стоять на 3—3,5 часа.

В качестве промывной жидкости употребляют раствор 0,5 H_2SO_4 , содержащий KBr (1,5%) и диантипирилметан (0,5%). Заканчивают промывание на фильтре (4—5 раз беря по 3—4 мл) второй промывкой жидкостью, представляющей раствор 0,1 N HCl, содержащий KBr (0,5%), и насыщенной диантипирилметаном (0,25%). Осадок высушивается при 110 — 120° .

Коэффициент пересчета на Cd равен 0,0928. Относительная ошибка определения колеблется в пределах 3%. При определении малых

количеств кадмия, для чего, собственно говоря, и рассчитан метод, эта точность может считаться вполне удовлетворительной.

Диантипирилметан при подборе соответствующих аддендов дает трудно растворимые соединения со многими элементами, и можно надеяться, (если учесть к тому же чрезвычайную простоту его получения ⁽⁴⁾), что он найдет применение как в качественном, так и в количественном неорганическом анализе.

Молотовский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
25 II 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ H. W. Vogel, Ber., 12, 2314 (1879). ² А. К. Бабко и О. Ф. Драко, ЖОХ, 19, 1809 (1949). ³ Ф. П. Тредвелл, В. Г. Голл, Качественный анализ, Госхимиздат, 1946, стр. 378. ⁴ Pellizzari, Lieb. Ann. d. Chemie, 255, 146 (1889).