

ХИМИЯ

Л. КУЛЬБЕРГ

АДСОРБЦИОННО-ТОПОХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ
ИДЕНТИФИКАЦИИ ФТОРИСТОГО КАЛЬЦИЯ, БАРИЯ И СТРОНЦИЯ

(Представлено академиком В. М. Родионовым 9 XI 1950)

Известно, что неорганические кристаллические тела способны адсорбировать красители, достаточно прочно удерживая их, причем адсорбция может происходить и на одноименно заряженной поверхности. В том случае, когда адсорбция происходит на поверхности адсорбента, способного к кислотно-основному типу взаимодействия, т. е. когда адсорбент способен изменить структуру красителя путем отдачи или приема протона, меняется спектр поглощения красителя, вид и положение полос поглощения. Если при адсорбции происходит отщепление протона, то краситель приобретает цвет, характерный для него в щелочной среде. В частности, этот вопрос изучен на примере адсорбций на фторидах щелочноземельных металлов, красителей — индикаторов насыщения, содержащих в своем составе фенольный гидроксил (нитрофенолы, фенол- и тимолфталеин, ализарин) ⁽¹⁾.

Указанные красители адсорбируются своей гидроксильной группой, имеющей дипольный характер, на фтор-ионе, образующем микроструктуру поверхности адсорбента. Так как при этом происходит изменение цвета такое же, как при действии на соответствующий краситель щелочи, то очевидно, что адсорбция производит действие, подобное электролитической диссоциации, — отщепляется протон и образуется анион красителя (фенолят).

В связи с тем, что степень распада на протон и фенолят-ион зависит от электростатического поля на поверхности кристаллической решетки адсорбента, максимумы полос поглощения точно не совпадают с максимумами поглощения соответствующих фенолятов и зависят от природы катиона, связанного с фтор-ионом.

А. Н. Теренин ⁽¹⁾ указывает, что это явление непосредственно связано с величиной ионного радиуса для соответствующего катиона.

Так, радиусы ионов бария, стронция и кальция составляют: для Ba^{2+} 1,43 Å, для Sr^{2+} 1,27 Å и для Ca^{2+} 1,06 Å.

Чем больше ионный радиус катиона, тем в меньшей степени он нейтрализует поле отрицательно заряженных ионов фтора, находящихся над ним в поверхностном слое адсорбента. После связывания протоном, отщепившимся от красителя, фтор-иона в фтористый водород и удаления последнего с поверхности (например, при выполнении эксперимента в вакууме) анион оказывается под непосредственным влиянием катиона щелочноземельного металла. И тогда, чем меньше радиус катиона металла, тем в более коротковолновую часть спектра смещается максимум поглощения аниона красителя.

Таблица 1

Характеристика некоторых индикаторов, испытанных на способность менять свой цвет при адсорбции на фторидах щелочноземельных металлов

| Название индикатора | Формула | kU^* | Область перехода в pH | Цвет в кислой среде | Цвет фенолята | Способность менять свой цвет при адсорбции на CaF_2^{**} |
|-----------------------|---------|--------|-----------------------|---------------------|---------------|---|
| Бромфенол синий | | 4,1 | 3,0—4,6 | Желтый | Синий | + |
| Бромкреозол пурпурный | | 6,3 | 5,2—6,8 | Желтый | Пурпурный | + |
| Ализарин | | | 5,5—6,8 | Желтый | Фиолетовый | + |
| Феноловый красный | | 7,8 | 6,8—8,0 | Желтый | Красный | + |
| Фенол-фталеин | | 9,7 | 8,2—10,0 | Бесцветный | Красный | - |
| Тимол-фталеин | | 9,2 | 9,3—10,5 | Бесцветный | Синий | - |

* kU — отрицательный логарифм константы индикатора (так называемый показатель индикатора).

** + меняет цвет при адсорбции, — не меняет цвета при адсорбции.

В качестве примера могут быть приведены данные де-Бура, изучавшего положение максимума поглощения ализарина при адсорбции его на фторидах щелочноземельных металлов в вакууме: CaF_2 482 м μ , SrF_2 495 м μ , BaF_2 520 м μ .

Так как спектр адсорбированного фенола в значительной степени отличается от спектра фенолят-иона в водном растворе, то можно притти к заключению, что при адсорбции не происходит полного отщепления протона от фенола, а происходит значительное увеличение веса ионизированной валентной структуры молекулы красителя, адсорбировавшейся на поверхности фторида щелочноземельного металла.

Указанные данные могут быть использованы для разработки адсорбционно-токохимического метода открытия и установления подлинности фторидов щелочноземельных металлов, идентификация которых обычными приемами качественного анализа крайне затруднена.

Поставленные нами опыты показали, что ряд красителей, содержащих в своем составе фенольные гидроксины, при адсорбции на поверхности фторидов щелочноземельных металлов характерно меняет свой цвет, благодаря чему удается решить ряд таких вопросов, решение которых методами химического анализа не представляется возможным.

Из табл. 1 очевидно, что только те индикаторы способны менять свой цвет (при адсорбции на фторидах щелочноземельных металлов), область перехода которых лежит при значении рН не выше 8.

Естественно, возникает вопрос, не связана ли перемена окраски индикатора с величиной рН, характерной для фторидов щелочноземельных металлов. Для решения этого вопроса мы подсчитали рН растворов рассматриваемых фторидов, предполагая, что в поверхностном слое имеется насыщенный раствор соответствующего фторида.

В табл. 2 приведены полученные данные.

Таблица 2

Значения рН насыщенных растворов фторидов щелочноземельных металлов и способность некоторых индикаторов менять свой цвет при адсорбции на их поверхности MeF_2

| Индикатор | рН, начиная с к-рого должен менять свой цвет | Изменяет (+) или не изменяет (-) свой цвет | | |
|-------------------------------|--|--|---------------------------------|---------------------------------|
| | | при адсорбции на CaF_2 | при адсорбции на SrF_2 | при адсорбции на BaF_2 |
| | | Значения рН | | |
| | | 6,73 | 7,06 | 7,4 |
| Бромфенол синий | 3 | + | + | + |
| Бромкреозол пурпурный | 5,2 | + | - | - |
| Ализарин | 5,5 | + | - | - |
| Феноловый красный | 6,8 | + | - | - |

Из табл. 2 совершенно ясно, что изменение цвета индикатора при адсорбции на фторидах щелочноземельных металлов прямо не связано с величиной концентрации водородных ионов их насыщенных растворов.

1. Идентификация фтористого кальция, стронция и бария. Во всех случаях применяются спиртовые растворы индикаторов, содержащие 1—2 мг красителя в 10 мл спирта.

Метод основан на различном отношении фторидов щелочноземельных металлов к бромкреозол пурпурному.

К нескольким миллиграммам испытуемого сухого препарата в небольшой пробирке прибавляют 2—3 капли индикатора. Фтористый кальций тотчас окрашивается в сине-фиолетовый цвет. Фтористый стронций и барий в условиях опыта цвет индикатора не изменяют. Для отличия фтористого стронция от бария в пробирку, в которой окрашивания не произошло, прибавляют несколько миллилитров воды и сильно встряхивают. При этом фтористый стронций окрашивается в сине-фиолетовый цвет, а фтористый барий не изменяется.

2. Отличие синтетического фтористого кальция от природного. Синтетический фтористый кальций реагирует с бромфенол синим, бромкраеозол пурпурным, ализарином и феноловым красным, окрашиваясь, соответственно, в темносиний, фиолетовый, темно-фиолетовый или красный цвета. Мелко измельченный природный фтористый кальций непосредственно реагирует только с ализарином, окрашиваясь в светлофиолетовый цвет, и с бромфенол синим, окрашиваясь в светлоголубой цвет. Однако, если природный фтористый кальций в течение минуты прокалить в пламени газовой горелки, то такой препарат при действии указанных красителей окрашивается значительно интенсивней.

3. Отличие свежеприготовленного фтористого кальция от „старого“ фтористого кальция. Долго хранившиеся препараты синтетического фтористого кальция только при действии бромфенол синего окрашиваются в синий цвет. Однако эти препараты после непродолжительного прокаливания в пламени газовой горелки начинают реагировать и со всеми индикаторами, с которыми реагирует свежеприготовленный фтористый кальций, причем при действии фенолового красного такой препарат окрашивается не в красно-оранжевый цвет, характерный для свежеприготовленного фтористого кальция, а в малиновый.

4. Открытие примеси фтористого кальция во фтористом стронции и фтористом барии. Для открытия примеси фтористого кальция во фтористом стронции и фтористом барии к 5—10 мг смеси, распределенной на фарфоровой белой пластинке, прибавляют несколько капель любого индикаторного раствора (кроме бромфенол синего) таким образом, чтобы он пропитал весь образец. Через 1 минуту рассматривают препарат через лупу. В случае наличия примеси CaF_2 на желтом фоне ясно видны отдельные частицы, окрашенные в фиолетовый (ализарин), синий (бромкраеозол пурпурный) или красный (феноловый красный) цвет. В том случае, если испытание дало отрицательный результат, его повторяют с предварительно прокаленной пробой. Таким методом с легкостью обнаруживается примесь 1% фтористого кальция во фтористом барии и во фтористом стронции.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
18 VII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, изд. АН СССР, 1947.