

Л. М. КУЛЬБЕРГ и И. С. МУСТАФИН

НОВАЯ ВЫСОКОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ДРОБНАЯ РЕАКЦИЯ ДЛЯ ОТКРЫТИЯ АЛЮМИНИЯ

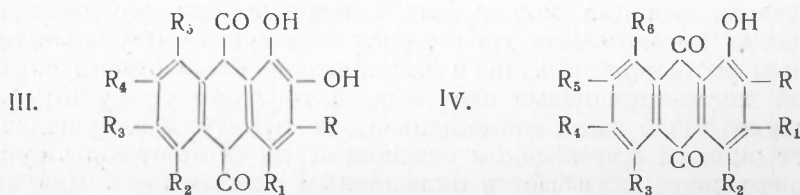
(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 30 XII 1950)

В. И. Кузнецов (¹), рассмотрев закономерности взаимодействия органических реактивов с ионами алюминия, наметил ряд структур, обеспечивающих это взаимодействие. Одним из нас (²) было показано, что все многообразие указанных структур может быть уложено в две следующие схемы:



где Кс — комплексообразующая группа.

В эту схему, как известно, укладываются и многие оксиантрахиноны, применяющиеся для открытия и количественного определения алюминия. При этом оксиантрахиноны, реагирующие с ионом алюминия, отвечают общей формуле III,



т. е. содержат фенольные гидроксилы в орто-положении друг к другу; что касается заместителей, обозначенных в общей формуле знаком R с различными индексами, то они могут быть H, SO₃H, OH или углеводородными радикалами.

Характерной особенностью соединений, отвечающих приведенной выше общей формуле, как явствует из литературных данных (³), является их способность реагировать с Al^{III} только в щелочной среде, а образующиеся окрашенные продукты реакции устойчивы только в щелочных и слабо кислых растворах (уксуснокислая среда). Именно эта способность полиоксиантрахинонов и обуславливает то, что они не являются специфическими реактивами на алюминий, так как при высоких значениях pH с ними реагируют и многие другие ионы.

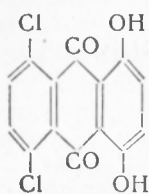
Оксиантрахиноны, содержащие фенольный гидроксил в α-положении, но не содержащие гидроксил в β-положении, т. е. отвечающие общей структуре IV, где R, R₁, R₄, R₅ — суть водород или электроположительные группы, а R₂, R₃, R₆ — водород или электроотрицательные группы, также должны быть способны к реакции с Al^{III}.

Действительно, α-оксиантрахиноны, удовлетворяющие указанной структуре, дают с солями алюминия интенсивные цветные реакции. Нами был исследован ряд полиоксиантрахинонов (см. табл. 1) и установлено, что характерными особенностями указанной группы органи-

ческих реактивов являются: 1) способность их реагировать с солями алюминия в нейтральных растворах при нагревании, 2) устойчивость образующихся внутрикомплексных соединений к минеральным кислотам, 3) интенсивная флуоресценция образующихся соединений алюминия в видимом и особенно в фильтрованном ультрафиолетовом свете.

Ниже приведены данные о некоторых исследованных нами веществах α -оксидантрахинонового ряда.

Среди изученных нами реактивов особенно интересным оказался 1,4-диокси-5,8-дихлорантрахинон или 5,8-дихлорхинизарин, полученный нами, исходя из 3,6-дихлорфталевого ангидрида и гидрохинона (⁴).



Реакция на алюминий с дихлорхинизарином выполняется следующим образом: к 1—2 мл по возможности нейтрального испытуемого раствора прибавляют несколько капель насыщенного спиртового раствора реактива и нагревают его до кипения; в присутствии Al^{III} раствор окрашивается в красивый ярко розовый цвет с желто-зеленой, а в фильтрованном ультрафиолетовом свете — оранжево-розовой флуоресценцией. Цвет раствора, равно как и его флуоресценция, не изменяется при добавлении концентрированной соляной кислоты, которая медленно разрушает окраску только при нагревании. Следует иметь в виду, что в кислых растворах, содержащих алюминий, окраска не возникает, и в этом случае после нагревания раствора следует прибавить к нему некоторый избыток (на кончике ножа) мела и вновь нагреть; при этом возникает характерная окраска, не изменяющаяся при последующем прибавлении кислоты. Чувствительность цветной реакции с дихлорхинизарином $0,5 \gamma Al^{III}$ при предельном разбавлении 1:2 000 000, а флуоресцентной $0,1 \gamma Al^{III}$ при предельном разбавлении 1:10 000 000.

Описанная реакция может быть выполнена, как флуоресцентная, и капельным методом. Для этого фильтровальную бумагу пропитывают спиртовым раствором реактива и высушивают. Такая бумага окрашена в слабый желто-коричневый цвет и не флуоресцирует в ультрафиолетовом свете. Капля воды, помещенная на бумагу и высушенная, не изменяет окраски при обычном освещении, но пятно от воды в ультрафиолетовом свете оказывается окрашенным в серый цвет. Для открытия алюминия на реактивную бумагу наносят каплю испытуемого, по возможности нейтрального раствора и высушивают над пламенем горелки. В присутствии алюминия полученные таким образом пятна показывают ярко розовую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете. Чувствительность описанной капельной реакции $0,002 \gamma Al^{III}$ при предельном разбавлении 1:1 000 000*.

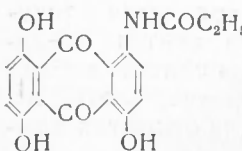
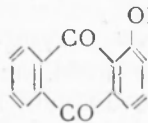
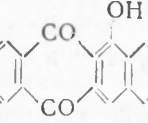
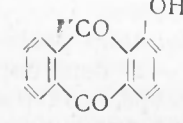
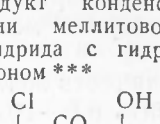
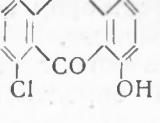
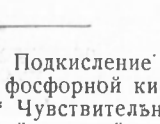
Из всех прочих ионов с раствором дихлорхинизарина реагируют в нейтральной среде ионы следующих элементов: Cu, Be, Zr, Th, U, Fe^{III} ; однако окраска, обусловленная всеми этими ионами (кроме Fe^{III}), полностью исчезает при прибавлении соляной кислоты. Таким образом, с помощью дихлорхинизарина возможно открытие алюминия дробным методом в присутствии всех обычных ионов.

Ниже приводится пропись открытия алюминия (концентрация алюминия 0,05 мг/мл) в растворе, содержащем примерно одинаковые количества ионов следующих элементов: Cu^{II} , Ag, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg^I , Hg^{II} , Th, Sn^{II} , Sn^{IV} , Pb^{II} , V^V , As^{III} , As^V , Sb^{III} , Bi, Cr^{III} , Mo^{VI} , W^{VI} , U^{VI} , Mn^{II} , Fe^{II} , Fe^{III} , Co^{II} , Ni^{II} , а также ионов элементов группы иттрия; общая концентрация всех ионов в растворе около 20 мг/мл (содержание Al^{III} 0,25%).

* При открытии меньше, чем $0,05 \gamma Al^{III}$, флуоресценцию пятна сравнивают с контрольным пятном от капли воды.

Таблица 1

Характеристика взаимодействия насыщенных спиртовых растворов некоторых α -оксиантрахинонов с солями алюминия

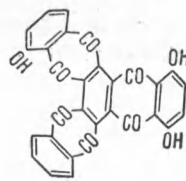
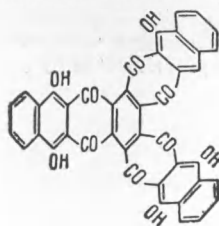
Формула реактива	Цвет раствора с реактивом в нейтральной и кислой среде*		Цвет флуоресценции в ультрафиолетовом свете раствора с реактивом в нейтральной и кислой среде		Чувствительность реакции (открываемый минимум и предельное разбавление) **	
	AlIII присутств.	AlIII отсутств.	AlIII присутств.	AlIII отсутств.	колориметрической	флуоресцентной
 Продукт конденсации меллитового ангидрида с диоксинафталином***	Синий (в кислой среде фиолетов.)	Фиолетов.	Желто-зелен.	Фиолетов. (в кислой среде синий)	100 γ 1 : 10 000	100 γ 1 : 10 000
	Розов.	Светло-лилов.	Красно-синий	Желтый	100 γ 1 : 10 000	10 γ 1 : 100 000
	Оранжево-желт.	Светло-желт.	Желтый	Лимонно-желт.	10 γ 1 : 100 000	10 γ 1 : 100 000
	Розов.	Светло-оранжев.	Желто-зелен.	Флуоресценция отсутств.	100 γ 1 : 10 000	1 γ 1 : 1 000 000
 Продукт конденсации меллитового ангидрида с гидрохиноном***	Оранжево-розов.	Светло-желт.	Желтый	Тускло зелен.	10 γ 1 : 100 000	1 γ 1 : 1 000 000
	Ярко розов.	Светло-оранжево-розов.	Ярко красн.	Зелен. (в кислой среде флуоресценция отсутств.)	10 γ 1 : 100 000	1 γ 1 : 1 000 000
	Ярко розов.	Светло-оранжев.	Оранжево-желт.	Бледно-зелен.	0,5 γ 1 : 2 000 000	0,1 γ **** 1 : 1 000 000

* Подкисление производится прибавлением концентрированных соляной, серной или фосфорной кислот.

** Чувствительность флуоресцентной реакции определяется при свете аналитической ртутной лампы.

*** Указанные кристаллические продукты были получены при конденсации 1 г-мол. триангидрида меллитовой кислоты с 3 г-мол. диоксинафталина или гидрохинона в присутствии борной кислоты. Основываясь на синтезе и химических свойствах, этим продуктам можно приписать соответственные предположительные структуры:

Исследование этих продуктов продолжается.



**** Чувствительность определена в присутствии небольшого количества мела.

Для открытия Al^{III} к 1—2 мл испытуемого раствора прибавляют такое количество мела (около 0,1 г), чтобы после кипячения содержимого пробирки он оставался еще на дне. Далее прибавляют 5—7 капель раствора реактива и вновь нагревают до кипения. В присутствии алюминия содержимое пробирки окрашивается в розовый цвет, становящийся более интенсивным при охлаждении. Полученная окраска не разрушается при подкислении охлажденного раствора концентрированной соляной кислотой; при открытии очень малых количеств алюминия подкислять не следует и, кроме того, рекомендуется ставить контрольный опыт.

Реакция, как видно из описания, не требует никаких операций, связанных с отделением, фильтрованием и т. д., и выполняется в течение нескольких минут. Учитывая сказанное и то, что синтез 5,8-дихлорхинизарина весьма прост, а исходные продукты для синтеза вполне доступны (гидрохинон, фталевый ангидрид, хлор, борная кислота), мы и рекомендуем широкое внедрение этого реактива для открытия алюминия в аналитическую практику.

В связи с тем, что Fe^{III} , Cu^{II} , Be^{II} и Th^{IV} в сильной степени маскируют описанную реакцию, мы поставили специальные опыты для выяснения возможности открытия алюминия в присутствии больших количеств указанных ионов. При этом было установлено:

1. Для открытия алюминия в присутствии Be^{II} или Th^{IV} достаточно испытуемый раствор нагреть с реактивом в присутствии небольшого количества мела и подкислить после охлаждения; при этом испытуемый раствор окрашивается в ярко розовый цвет, в то время как раствор, не содержащий алюминия, оказывается окрашенным в телесный цвет. Метод позволяет обнаруживать менее 0,1% Al^{III} в солях бериллия или тория.

2. Для открытия алюминия в присутствии подавляющих количеств меди испытуемый раствор с несколькими каплями реактива следует нагреть с небольшим количеством мела. При наличии алюминия раствор окрашивается в розово-фиолетовый цвет, в отсутствие — в серо-сиреневый; при подкислении соляной кислотой цвет раствора, содержащего алюминий, не меняется, в то время как раствор, не содержащий его, становится светложелтым. Этим методом можно открыть менее, чем 0,5% алюминия в меди.

3. Для открытия алюминия в присутствии больших количеств железа реакционную смесь перед наблюдением следует разбавить в 5—10 раз и обязательно ставить контрольный опыт с чистым раствором соли железа. Метод позволяет обнаружить 1% алюминия в железе.

Как показали наши опыты, разработанная реакция может быть применена для количественного колориметрического определения следов алюминия в присутствии ряда ионов.

Саратовский государственный университет
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило
1 IX 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. И. Кузнецов, ДАН, 50, 227 (1945). ² Л. М. Кульберг, Органические реактивы в аналитической химии, 1950, стр. 85. ³ F. Welcher, Organic Analytical Reagents, 4, N. Y., 1948, p. 407. ⁴ M. Frey, Ber., 45, 1358 (1912).