

Д. И. РЯБЧИКОВ и В. Ф. ОСИПОВА

РАЗДЕЛЕНИЕ ХРОМА, МАРГАНЦА, ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 8 III 1954)

Методы избирательного выделения из смеси определяемого компонента играют важную роль при анализе. Применяемые для этой цели перегонка, осаждение и экстракция не всегда дают удовлетворительный результат вследствие ряда побочных процессов. С большим успехом может быть применен хроматографический метод М. С. Цвета (¹), известный теперь в виде нескольких вариантов: адсорбционной, распределительной, осадочной и ионообменной хроматографии. Для целей неорганического анализа наибольшее значение имеет ионообменная хроматография (²⁻⁷).

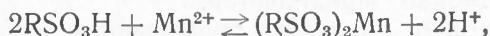
При ионообменном процессе на синтетических смолах особо перспективным является использование различия комплексообразующей способности ионов. В конечном итоге задача выделения определяемых элементов из смеси сводится к превращению их в ионы другой зарядности, что достигается подбором соответствующих реагентов.

В настоящем сообщении приводится ряд примеров разделения некоторых тяжелых металлов при помощи ионообменников синтетических смол. В качестве таких ионообменников нами были взяты катиониты марки СБС, КН, вофатит С, КУ-2 и дауэкс-50. Лучшие результаты были получены на отечественном катионите марки КУ-2.

Отделение железа от марганца становится возможным вследствие того, что железо в трехвалентном состоянии с пирофосфатом образует устойчивый комплекс по реакции

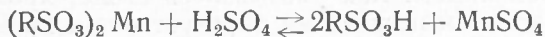


Комплексный ион пирофосфата железа $[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_2]^{6-}$ устойчив даже в довольно кислых растворах (рН 3—4), тогда как марганец в этих условиях остается в форме простого двухвалентного катиона. При пропускании подкисленного раствора, содержащего железо и марганец, в присутствии пирофосфата натрия через колонку с катионитом КУ-2 в водородной форме в фильтрат перейдет только железо в форме комплексного пирофосфата. В этих условиях марганец поглощается активными группами смолы:



где RSO_3H — катионит в Н-форме.

Со смолы марганец удаляется после промывания колонки водой, раствором 10% серной кислоты. В результате такой обработки происходит регенерация смолы в колонке:



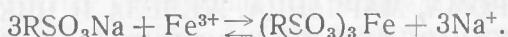
и она, находясь в водородной форме, может быть использована для последующих операций.

В первом и втором фильтрате железо и марганец, каждый в отдельности, количественно определяются обычными способами.

Отделение хрома от железа основывается на способности хрома давать с роданидами при нагревании прочные комплексные соединения:

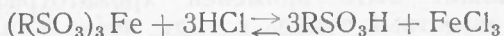


Образующиеся в растворе комплексные соединения железа оказываются неустойчивыми и при прохождении через колонку с катионитом в Na-форме разрушаются с образованием трехвалентного катиона железа, поглощаемого смолой:



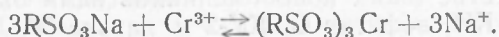
Таким образом, при фильтровании через колонку раствора, содержащего железо и хром, только железо задерживается активными группами смолы, хром же в виде комплексного аниона состава $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ проходит в фильтрат и там легко может быть количественно определен.

Железо со смолы удаляется в результате промывания колонки 4 н-раствором соляной кислоты:



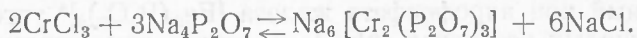
и во втором фильтрате может быть определено одним из известных способов.

Возможен другой вариант разделения хрома и железа. В этом случае железо переводится подкисленным (pH 3—4) раствором пиродифосфата натрия в форму комплексного аниона $[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{6-}$. При этих условиях хром остается в виде простого трехвалентного катиона. Фильтрование испытуемого раствора через колонку со смолой КУ-2 в натриевой форме приводит к разобщению этих металлов — железо в форме комплексного аниона переходит в фильтрат, а катионы хрома поглощаются смолой:

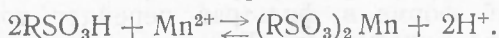


Удаление хрома из колонки производится также промыванием 4 н-раствором соляной кислоты.

Отделение марганца от хрома становится возможным вследствие того, что трехвалентный хром с пиродифосфатом натрия при высоких значениях pH (больше 7), образует устойчивое комплексное соединение:

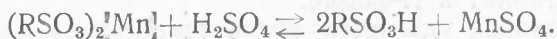


Марганец же в этих условиях остается в форме простого двухвалентного катиона и при пропускании раствора через колонку с катионитом задерживается активными группами смолы:



Хром в виде комплексного аниона $[\text{Cr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{6-}$ проходит в фильтрат и там количественно определяется.

Из колонки марганец удаляется промыванием 10% раствором серной кислоты:



Разделение пары хром — марганец возможно также на основе взаимодействия с роданидом. Как указывалось выше, хром с этим реагентом при достаточном нагревании образует очень прочное комплексное соединение с анионом состава $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$, марганец же в смеси с этим реагентом сохраняется в форме простого катиона.

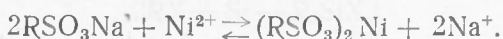
В результате фильтрования хлоридного раствора смеси этих металлов, обработанных роданидом, марганец поглощается смолой, а хром в виде комплексного роданида проходит в фильтрат и там определяется.

Рассмотренные выше реакции взаимодействия железа, хрома и марганца с пирофосфатом и роданидом дают возможность произвести разделение этих металлов при их совместном присутствии.

Первоначально смесь хлоридов железа, хрома и марганца обрабатывается 10% раствором пирофосфата натрия при pH 4. При этих условиях только железо переходит в форму комплексного аниона $[\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3]^{6-}$ и при фильтровании через колонку уходит в фильтрат и там определяется.

Хром и марганец остаются в виде простых катионов и задерживаются активными группами смолы. После смывания их с колонки 4 н-раствором соляной кислоты и упаривания вместе с промывными водами досуха добавляется 5% раствор роданида аммония. Как уже указывалось, роданид образует устойчивое комплексное соединение только с хромом $[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$. Повторное фильтрование через катионит КУ-2 в Na-форме приводит к отделению хрома от марганца.

Отделение никеля от хрома возможно также на основе комплексообразования хрома с роданидом. Никель не образует устойчивых комплексов, при прохождении через слой катионита в Na-форме задерживается активными группами смолы:↓



Никель также удаляется из колонки промыванием 4 н-раствором соляной кислоты. В фильтрате никель определяется одним из известных способов.

Описанные выше приемы по разделению металлов были испытаны как на синтетических смесях, так и на производственных образцах с очень хорошими результатами сходимости.

Подробное изложение метода будет дано в Журнале аналитической химии.

Институт геохимии и аналитической
химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
7 VII 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. С. Цвет, Хроматографический адсорбционный анализ, Изд. АН СССР, 1946. ² Д. И. Рябчиков, Е. А. Терентьева, Усп. хим., **19**, 220 (1950). ³ Ю. Ю. Лурье, С. Н. Стефанович, Зав. лаб., **13**, 660 (1947). ⁴ Ю. М. Кострикин, К. А. Янковский, Зав. лаб., **12**, 632 (1946). ⁵ Д. И. Рябчиков, Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, 1952, стр. 172. ⁶ Д. И. Рябчиков, В. Е. Бухтиаров, Журн. аналит. хим., **7**, в. 6 (1952). ⁷ Р. Кунин, Р. Майерс, Ионообменные смолы, ИЛ, 1952.