

Л.А. Матусевич, канд. хим. наук,
Т.Л. Залевская, канд. хим. наук

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ СОЛЕЙ ЦЕРИЯ ОТ КРАСЯЩИХ МИКРОПРИМЕСЕЙ

Соли церия широко применяются при изготовлении оптически активных сред, где степени чистоты их придается очень большое значение. Красящие примеси, входящие в состав химически чистых солей церия в количествах порядка $2-5 \cdot 10^{-3}\%$, оказывают настолько вредное влияние, что встает вопрос о разработке метода глубокой очистки вышеупомянутых солей. Допустимое содержание никеля, кобальта, железа лежит в пределах $10^{-5} - 10^{-6}\%$.

В поисках наиболее подходящего метода очистки солей церия рассмотрены различные варианты. Обычные химические методы очистки оказались непригодными, так как в данном случае имело место загрязнение основного вещества посторонними ионами.

Экстракция красящих микропримесей раствором дитизона в четыреххлористом углероде не дала желаемых результатов.

Изучена возможность отделения микропримесей с помощью анионитов. Хроматографическое разделение церия (III), железа, кобальта и никеля на анионите в С1-форме из водных сред не имело смысла, ибо ион никеля не способен к образованию в этих условиях хлоридных анионных комплексов. Имеются сведения, что ион никеля в ацетоно-соляно-кислых средах образует хлоридные анионные комплексы [9]. Данные же о поведении Се (III) в этих условиях в литературе отсутствуют.

Ранее мы рассчитывали, что этот вариант будет наиболее оптимальным для отделения микропримесей в виде анионных хлоридных комплексов на анионите АВ-17 в хлоридной форме при условии существования Се (III) в виде катиона. Однако проведенные нами исследования показали, что Се (III) в вышеупомянутых условиях также образует анионный хлоридный комплекс, который задерживается анионитом вместе с ионами кобальта, никеля и железа.

Следующим этапом работы явилось испытание метода адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии с использованием хроматографической окиси алюминия. В качестве комплексобразователей в последнее время все чаще применяют комплексные соединения типа хелатов: диэтилдитиокарбамат, пиридилазонафтол, пиридилазорезорцин, дитизон, оксихинолин, диметилглиоксим [1], ЭДТА, ДЦТА [7] и др.

Для успешного решения поставленной задачи было необходимо, чтобы комплексобразователь связывал в сорбируемый или осаждаемый комплекс все примеси, т.е. ионы железа, кобальта, никеля, и совершенно не реагировал с катионами очищаемой соли. Таким требованиям отвечает диметилглиоксим, который образует труднорастворимые хелатные соединения с $PR_{Ni} (HDm)_2 = 2 \cdot 10^{-25}$, $PR_{Fe} (HDm)_2 = 2 \cdot 10^{-13}$. Произведение растворимости диметилглиоксимата кобальта меньше значения PR диметилглиоксимата никеля [2].

Изучена сорбция диметилглиоксима, церия (III), кобальта, никеля и железа на окиси алюминия. Выявлено, что окись алюминия, с одной стороны, обладает небольшой адсорбционной емкостью по отношению к диметилглиоксиму, с другой — довольно хорошо сорбирует все разделяемые ионы, образуя следующий сорбционный ряд: $Ce(III) > Fe^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$. Это означает, что Al_2O_3 оказалась непригодной для решения поставленной задачи.

В качестве следующего сорбента испытан активный уголь, преимуществом применения которого является дешевизна, механическая и химическая стойкость. Исследования ряда авторов показали, что активный уголь, особенно обработанный подходящим комплексобразователем, можно использовать для очистки сульфатов цинка и кадмия, идущих на приготовление люминофоров, а также для концентрирования примесей из солей серебра и таллия [3,4,10]. Однако в литературе отсутствуют данные о возможности очистки солей $Ce(III)$.

Изучена сорбция ионов $Ce(III)$, Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} на угле БАУ, модифицированном диметилглиоксимом, различной степени измельчения. Результаты показали, что ионы церия не сорбируются таким углем, а ионы микропримесей образуют сорбционный ряд $Co^{2+} > Ni^{2+} > Fe^{2+}$, т.е. данная марка угля может быть использована при решении поставленной задачи. Степень измельчения угля при этом существенной роли не играет.

Для работы взят уголь с размерами зерен 0,3–0,7 мм. Его динамическая емкость по отношению к диметилглиоксиму в условиях опыта составляла в среднем около 12–14%, полная

адсорбционная емкость была в 1,4–1,5 раза выше. Исходя из этого, рабочий слой угля с диметилглиоксимом готовился по весу в соотношении 1:10.

В связи с тем что при образовании в угольно-диметилглиоксимовой колонке диметилглиоксиматов кобальта, никеля, железа выделяется кислота, повышающая их растворимость, уголь мог бы играть роль регулятора pH, адсорбируя кислоту гидролитически и молекулярно. Сильная минеральная кислота, адсорбируемая углем из водных растворов, полностью не десорбируется водой даже при температуре кипения, что, по теории поверхностных окислов и газового электрода, связано со взаимодействием ионов водорода с гидроксильными группами двойного электрического слоя, образующегося на поверхности погруженного в воду угля. Эта так называемая гидролитическая адсорбция ионов водорода является необратимой, молекулярная же адсорбция кислот как поверхностно-активных веществ — процессом обратимым [2].

Исходя из вышесказанного, предпочтительнее было бы уголь, используемый для колонок, предварительно не обрабатывать кислотой. Однако из-за наличия в угле зольных примесей, в особенности Fe, Cu, Mn, их необходимо удалить из угля до насыщения его диметилглиоксимом. Для этого уголь нагревали с разбавленным раствором х.ч. HCl, который периодически меняли. После полного удаления из угля зольных примесей его промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Подготовка смеси угля с диметилглиоксимом проводилась по описанной в литературе методике [5]. Так как очистке подвергался 10%-ный раствор $CeCl_3$ с pH = 5,75 и содержащий лишь микропримеси Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , можно было предположить теоретически (это подтвердилось и экспериментально), что pH раствора соли церия, проходящего через угольно-диметилглиоксимовую колонку, почти не меняется. Это позволило проводить эксперимент без введения в раствор буферных смесей.

Для проверки эффективности очистки предлагаемым способом в исходный раствор соли церия (марки х.ч.) внесены примеси железа, кобальта и никеля в количествах около $1 - 2 \cdot 10^{-2}\%$.

Поглощенные угольно-диметилглиоксимовой колонкой примеси вымыты 2 н. раствором соляной кислоты и определены спектрофотометрически на СФ-16: кобальт — в виде роданид-

Табл. 1. Определение микропримесей кобальта, железа и никеля в соли CeCl_3

Ион	Введено мг-экв на 100 г 10%-ного раствора CeCl_3	Определено мг-экв в 100 г раствора CeCl_3 после колонки
Co^{2+}	0,0120	0,0128
Fe^{2+}	0,0120	0,0132
Ni^{2+}	0,0120	0,0124

ного комплекса с предварительной экстракцией (эфир + амилловый спирт) [6], никель - диметилглиоксимата [6], железо - с о-фенантролином [7].

Полученные данные по анализу задержанных колонкой микропримесей сведены в табл. 1.

Определение степени чистоты прошедшей через колонку соли церия позволило заключить, что получен продукт требуемого качества (по данным спектрального анализа).

Путем постановки многочисленных опытов отработаны оптимальные условия очистки: рабочие размеры колонки, заполненной углем БАУ, модифицированным диметилглиоксимом (50 см · 1 см), степень дисперсности угля - 0,3-0,7 мм; скорость пропускания 10%-ного раствора CeCl_3 - 0,5 мл/мин. Фильтрация раствора соли церия через уголь идет под действием силы тяжести.

В ы в о д ы

1. Изучена сорбция железа, кобальта и никеля из водного раствора соли церия (III) углем БАУ, модифицированным диметилглиоксимом.

2. Показана возможность применения метода адсорбционно-комплексобразовательной хроматографии для глубокой очистки солей церия от красящих микропримесей.

3. Отработаны оптимальные условия получения соли требуемой чистоты. Метод не требует больших затрат времени, специфической аппаратуре, предельно прост в исполнении.

Л и т е р а т у р а

1. Гапон Т.Б., Александрова Л.С., Чмутов К.В. Адсорбционно-комплексобразовательный хроматографический метод и перспективы его развития. -- "Успехи химии", 1971, 15, №10, с. 1892.
2. Гурвич А.М. Применение хроматографии к изучению реакций диметилглиоксима с катионами металлов. -- ЖОХ, 1957, 27, № 2, с. 316.
3. Гапон Т.Б., Гурвич А.М., Мельникова С.Л. Адсорбционно-комплексобразовательный

хроматографический метод в промышленности. — В сб.: Исследование в области промышленного применения сорбентов. М., 1961, с. 182. 4. Гурвич А.М., Гапон Т.Б., Рабинович М.С. Хроматографический метод глубокой очистки солей цинка и кадмия для получения люминофоров. — "Химическая промышленность", 1956, № 1, с. 31. 5. Александрова Л.С. и др. О механизме адсорбционно-комплексобразовательного поглощения. — Теория ионного обмена и хроматографии. М., 1968, с. 231. 6. Шарло Г. Методы аналитической химии, 1969, с. 675, 918. 7. Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975, с. 297. 8. Jachwerth E., Pese I. Zur Spürenanreicherung an Aktivkohle Bestimmung von Elementspuren in Silber- und Thalliumpräparativen durch Atomabsorptions - Spektrometrie. — Fr's Z. analyt. Chem., 1974, 271, N2, s.120. 9. Hazan I., Korkisch J. The of Anionic Chenging of Co, Ni, Fe. — Analyt. Chim. acta, 1965, 32, N1, p.46.