

ОЧИСТКА СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ ОТ СЛЕДОВ ЖЕЛЕЗА

Ю. Л. ЛЕЛЬЧУК, Р. Д. ГЛУХОВСКАЯ

(Представлена научным семинаром химико-технологического факультета)

Проблема методов определения микропримесей в материалах высокой чистоты относится к самым актуальным проблемам современной аналитической химии. Новая техника непрерывно повышает требования к чувствительности этих методов, и если совсем недавно высокочувствительными считались методы, позволяющие определять 10^{-4} — $10^{-5}\%$ примесей, то теперь в ряде случаев требуются методы определения 10^{-6} — $10^{-8}\%$ и менее примесей в некоторых объектах. Для выполнения определений микропримесей с такой чувствительностью непригодны обычные реактивы любой квалификации, выпускаемые промышленностью, без дополнительной тщательной их очистки. Для таких определений часто необходимы реактивы, в которых содержание определяемых элементов практически доведено до нуля.

Нами разработаны методики определения 10^{-5} — $10^{-7}\%$ железа в некоторых объектах, используемых промышленностью для производства люминофоров. В связи с этими работами были изучены условия получения соляной кислоты, особо чистой по железу, пригодной для таких определений.

По требованиям ГОСТ 3118-46 [1] наибольшие допустимые примеси железа в соляной кислоте квалификации «ч» $5 \cdot 10^{-4}\%$, ч. д. а. $1 \cdot 10^{-4}\%$, х. ч. $5 \cdot 10^{-5}\%$, наибольшие допустимые примеси тяжелых металлов сероводородной группы в пересчете на свинец в кислоте квалификации «ч» $1 \cdot 10^{-3}\%$, ч. д. а. $5 \cdot 10^{-4}\%$, х. ч. $2 \cdot 10^{-4}\%$.

Сендел [2] считает, что дистилляцией кислоты в перегонном аппарате из стекла пирекс можно получить продукт достаточно чистый для работ, связанных с определением микропримесей. Наши опыты показали, что содержание железа в соляной кислоте может быть снижено до 10^{-7} — $10^{-8}\%$ только при 4—5-кратной перегонке ее из кварцевого аппарата.

В литературе [2] имеются также указания, что очень чистые соляная кислота и гидроокись аммония могут быть получены изотермической перегонкой этих соединений, т. е. насыщением особо чистой воды парами HCl или NH₃, выделяемых при обычной температуре продажными концентрированными препаратами этих соединений в плотно закрытом сосуде. Полученную таким способом очищенную соляную кислоту часто называют изопиестической.

Нами поставлены опыты с целью выяснения оптимальных условий получения такой кислоты и степени ее чистоты. Содержание следов

железа в этой кислоте определялось разработанным нами [3] высокочувствительным сорбционно-фотометрическим методом, основанным на отделении и концентрировании железа в виде хлоридных комплексов $[\text{FeCl}_6]^{3-}$ и $[\text{FeCl}_6]^{4-}$ на анионите АН-2Ф в хлор-форме и фотометрическом его определении в виде комплекса Fe^{2+} с α, α' -дипиридилем.

В наших опытах мы придерживались следующей методики очистки соляной кислоты изотермической перегонкой: в большой тщательно вымытый эксикатор с притертой крышкой наливается продажная концентрированная соляная кислота ниже уровня фарфоровой подставки. На подставку ставится широкая чашка из полиэтилена или 2—3 широких и низких полиэтиленовых стакана, наполненных трижды перегнанной водой. Вместо полиэтиленовых сосудов могут быть использованы кварцевые. Эксикатор плотно закрывается крышкой и оставляется стоять на 2—3 дня.

При таком контакте особо чистой воды с концентрированной соляной кислотой за счет изотермической перегонки происходит постепенное насыщение воды парами хлористого водорода. Нормальность получаемой таким путем изопиестической соляной кислоты примерно равна десяти. В табл. 1 приведены полученные нами опытные данные о зависимости концентрации получаемой кислоты от времени насыщения.

Для изотермической перегонки может быть использована продажная соляная кислота любой квалификации.

В табл. 2 приведены полученные нами данные о содержании следов железа в разных образцах изопиестической соляной кислоты.

Приведенные данные показывают, что получаемая таким путем кислота недостаточно чиста для

Таблица 1

Зависимость концентрации изопиестической соляной кислоты от времени насыщения

Время насыщения, час	Удельный вес кислоты	Концентрация кислоты, нормальность
20	1,1	6,6
40	1,15	9,35
50	1,16	10,0
80	1,162	10,15
100	1,162	10,15

Таблица 2

Содержание железа в некоторых образцах изопиестической соляной кислоты

Взято кислоты, мл	Число определений	Среднее содержание железа, %
100	4	$1,16 \cdot 10^{-6}$
100	2	$1,13 \cdot 10^{-6}$
100	2	$2,79 \cdot 10^{-6}$
100	4	$5,1 \cdot 10^{-7}$
100	2	$2,3 \cdot 10^{-7}$
100	2	$3,1 \cdot 10^{-7}$
100	2	$2,0 \cdot 10^{-7}$

использования ее в анализе при определении следов железа в различных объектах с чувствительностью 10^{-6} — 10^{-8} %.

Повторной изотермической перегонкой при условии, если стеклянный эксикатор и фарфоровую поставку в нем заменить соответствующим полиэтиленовым сосудом с подставкой из полиэтилена или фторопласта, можно получить более чистую соляную кислоту.

Особо чистая соляная кислота, практически полностью очищенная от следов железа, нами получена пропусканием восьми-девяти нормальной изопиестической соляной кислоты через ионитовую колонку, заполненную слабоосновным анионитом АН-2Ф в Cl-форме со скоростью вытекания 2—3 мл/мин. При этом кислота очищается также от меди,

кобальта, марганца, цинка и многих других тяжелых металлов сероводородной группы.

Такая хроматографическая очистка позволяет также получить достаточно чистую соляную кислоту, пригодную для аналитических работ по определению микропримесей железа в различных объектах с достаточно высокой чувствительностью, из продажной соляной кислоты любой квалификации без предварительной изотермической перегонки, если перед пропусканием ее через хроматографическую колонку разбавить водой до примерно восьми—девятой нормальной концентрации и колонку заполнить достаточным количеством анионита, обеспечивающим необходимую обменную емкость. На рис. 1 приводится удобная для этой цели форма хроматографической колонки. За работой такой колонки легче следить, так как в ней слой анионита практически всегда остается прикрытым очищаемой соляной кислотой.

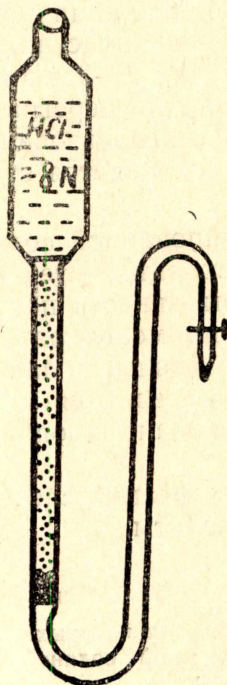


Рис. 1. Хроматографическая колонка для очистки соляной кислоты от следов железа

В основе методики хроматографической очистки соляной кислоты лежат известные из литературы [4—8] свойства катионов железа, кобальта, висмута, меди, цинка и некоторых других тяжелых металлов при соответствующей концентрации соляной кислоты переходить в устойчивые комплексные хлоридные анионы, способные при определенных условиях количественно сорбироваться некоторыми анионитами. По литературным данным [4] состав хлоридных комплексов: $[\text{FeCl}_6]^{3-}$, $[\text{FeCl}_6]^{4-}$, $[\text{CoCl}_6]^{3-}$, $[\text{BiCl}_4]^-$, $[\text{CuCl}_4]^{2-}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ и т. д.

Об использовании зарубежных анионитов для очистки соляной кислоты от железа сообщается в работе [6]. Нами использован слабоосновной анионит АН-2Ф, выпускаемый нашей промышленностью. Для этого анионита в хлор-форме мы подробно изучили оптимальные условия сорбции и десорбции железа.

Ниже, в табл. 3, приведены литературные данные [8] о концентрации соляной кислоты, выше которой соответствующие ионы тяжелых металлов образуют устойчивые комплексные хлоридные анионы. Полученные нами данные о сорбции и десорбции железа анионитом АН-2Ф в хлор-форме и растворов соляной кислоты различной концентрации описаны в работе [3].

Из наших данных видно, что количественная сорбция хлоридного комплекса 3-х валентного железа на анионите АН-2Ф начинается лишь с 6-ти нормальной концентрации соляной кислоты и выше. Однако определяя, какой концентрации HCl следует пропускать через анионит, необходимо также учитывать возможность наличия в кислоте 2-валентных ионов железа и кобальта. Первый образует устойчивый хлоридный комплекс лишь в 7,5 нормальной кислоте, второй в 6,5 нормальной и выше.

Наши данные также показывают, что для элюирования и периодической очистки хроматографической колонки от сорбированного железа может быть использован разбавленный раствор соляной кислоты с концентрацией HCl не выше 3N. Поставленные нами опыты показали, что для этой цели с успехом может быть использован 0,1N раствор соляной кислоты.

В соответствии с полученными данными в предлагаемой нами методике хроматографической очистки соляной кислоты от следов железа рекомендуется концентрацию соляной кислоты, пропускаемой через колонку, поддерживать в пределах 8—9 нормальной, скорость вытекания очищенной кислоты из колонки примерно 2—3 мл/мин., для очистки колонки от сорбированного железа периодически пропускать через нее с такой же скоростью 40—50 мл 0,1 нормального раствора HCl.

Продажный анионит содержит заметные количества железа. Он должен быть определенной степени дисперсности, очищен от железа и заряжен в хлор-форме.

Таблица 3

Концентрация HCl, выше которой ионы некоторых тяжелых металлов образуют устойчивые хлоридные комплексные анионы

Катионы	Нормальность соляной кислоты									
	11—10	7,5	6,5	5,0	4,0	1,5	1	0,5	0,05	0,005
Ni ²⁺	*									
Fe ²⁺		*								
Co ²⁺			*							
Mn ²⁺			*							
Fe ³⁺				*						
Cu ²⁺					*					
Sn ⁴⁺						*				
In ³⁺							*			
Zn ²⁺								*		
Cd ²⁺									*	
Pb ²⁺										*

Подготовка анионитовой колонки. Анионит АН-2Ф растирают в агатовой ступке, просеивают через сита и отбирают фракцию с величиной зерен от 0,1 до 0,25 мм. Отобранную фракцию промывают несколько раз дистиллированной водой и заливают на 24 часа концентрированным раствором хлористого натрия. Затем анионит промывают 2—3 раза водой и многократно горячим раствором HCl (1 : 4)

до отрицательной реакции промывных вод на железо с роданидом аммония.

Отмытый от железа анионит промывают дистиллированной водой до тех пор пока рН промывных вод станет примерно равным 5—6, затем промывают один раз концентрированным раствором NaOH и опять водой до рН 7—8. Приготовленный анионит загружают в колонку высотой 25 см, диаметром 0,8—1 см. Высота слоя анионита 12—13 см. Под слоем анионита дается тампон из стеклянной ваты, промытый соляной кислотой.

Для дополнительной зарядки анионита в хлор-форму через колонку пропускают 8—10 мл особо чистой ~ 8-нормальной соляной кислоты со скоростью 2—3 мл/мин., и колонка готова к работе.

В выполнении экспериментальных работ участвовала студентка А. Н. Арцимович.

Выводы

Изучены условия очистки соляной кислоты от следов железа дистилляцией, изотермической перегонкой и хроматографически с помощью анионита АН-2Ф в хлор-форме. Показано, что наиболее чистая кислота, практически полностью очищенная от следов железа, получается после хроматографической очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 282, 1955.
 2. Е. Б. Сендел. Колориметрические методы определения следов металлов. Изд. Мир, 23, 1964.
 3. Р. Д. Глуховская, Ю. Л. Лельчук. Применение анионного обмена для отделения и концентрирования следов железа. Известия ТПИ, т. 163, 146, 1970.
 4. В. В. Некрасов. Курс бошей химии. Госхимиздат, 1960.
 5. K. A. Kraus, G. E. Moore. J. Am. Chem. Soc., 72, 5792, 1950.
 6. A. C. Reents, F. H. Kahler. Ind. Eng. Chem., 47, 75, 1955.
 7. К. М. Салдадзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов. Новообменные высокомолекулярные соединения. Госхимиздат, 19, 1960.
 8. D. Jentzsch, J. Frotzcher. Z. Anal. Chem., 144, № 1, 1, 1955.
 9. В. В. Стёпин, В. И. Поносов, Е. В. Силаева. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, 230, 1960.
-