

VASE SADESTUSKROMATOGRAAFILISEST MÄÄRAMISEST BENSIDIINIGA

K. Haldma ja E. Maasik

Anorgaanilise keemia kateeder

Kromatograafilise analüüsi rajas vene botaanik M. S. Tsvet 1903. a. Praeguse ajani on kromatograafilise analüüsi meetodid mitmekesistunud. Tuntakse adsorptsioon-, ionvahetus-, sadestus- ja termokromatograafiat. Oma lihtsuse tõttu leiab kromatograafia järjest rohkem rakendamist.

Sadestuskromatograafia põhineb raskesti lahustuvate sademete tekkel adsorbendi pinnal ja nende erinevatel lahustuvustel antud lahustites. Sadestuskromatograafial on rida eeliseid võrreldes ionvahetus- ja molekulaarkromatograafiaga. Sadestuskromatogrammis on tsoonide vahepiirid teravad, puuduvad segatsoonid. Sageli vahelduvad sademete tsoonid puhta adsorbendi tsooniga, mis annab veelgi rohkem võimalusi kvantitatiivseteks määramisteks [1].

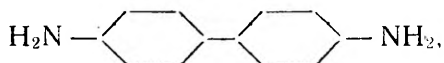
Schwab ja Dattler [2] näitasid, et ionvahetuskromatograafias kehtib ligikaudne seos tsooni laiuse ja sorbeerunud ainehulga vahel, kusjuures tsooni laius sõltub mitte ainult katioonide kontsentratsioonist, vaid ka nendega kaasnevatest anioonidest:

J. N. Gapon ja T. B. Gapon [3], uurides ionvahetuskromatograafiat, tegid järelduse, et tsooni laius on ligikaudselt võrdeline uuritava lahuse ionide kontsentratsiooniga. Nad leidsid seose tsooni laiuse ja läbivoolutatud lahuse ruumala vahel: $\lambda = \alpha V + \beta$. Võrrandis tähistab λ tsooni laiust, V — lahuse ruumala, α ja β on adsorptiivist sõltuvad konstandid.

Saadud tulemused viisid mitmeid autoreid mõttele kasutada ka sadestuskromatograafias kromatogrammi tsoonide laiuste mõõtmist ainete kvantitatiivseks määramiseks [1], [4], [5].

Käesoleva töö eesmärgiks oli selgitada võimalusi bensidiini kasutamiseks sadestuskromatograafilisel analüüsil vase kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks määramiseks, ka mõningate lisandite juuresolekul.

Bensidiin ehk 4,4'-diaminodifenüül, valemiga



annab suhteliselt kergesti reaktsioone nii kationidega kui ka anioonidega [6], [7], [8], [9].

Bensidiini alkoholse lahuse lisamisel vasesoola vesilahusele tekib sinise värvusega sade, mille tekkereaktsiooni mehhanismi selgitab L. Kuhlberg [8].

Eksperimentaalne osa.

Kromatografeerimisel kasutati kolonne läbimõõduga 5 mm. Kolonni alumine ots suleti asbestvatist tampooniga. Adsorbendina kasutati kromatograafilist alumiiniumoksiidi. Katsete tulemusena leiti, et sobivam on kolonni täitmiseks kuiv meetod, sest märja meetodi puhul muutus kolonn liiga tihedaks ja läbivoolutamise aeg kujunes pikaks. Kolonni täitmisel puistati adsorbenti korraga 3,5 cm kõrguseni ja alles siis tambiti adsorbent klaaspulgaga kinni. Nii ei tekkinud kolonnis üksikuid adsorbendi kihte.

Kromatografeerimisel osutus parimaks järgmine meetod: kuivast Al_2O_3 -ga täidetud kolonnist voolutati läbi uuritav lahus, mille 3 ml-le oli lisatud 6 tilka 10%-list KCNS-lahust. Seejärel lisati kolonni sadestaja — bensidiini alkoholne lahus. Tekkisid küllalt sirgepiirilised värvunud tsoonid, millede laiust oli võimalik mõõta. Tsoonide laiuste mõõtmisel kasutati lugemismikroskoopi MUP-1 (mõõtmise täpsus 0,01 mm).

Tabel 1

Vase- lahuse hulk ml-tes	Cu hulk mg-des	Tsooni laius mm-tes					Keskmine
		1. katse	2. katse	3. katse	4. katse	5. katse	
0,5	0,5	2,49	2,49	2,44	2,44	2,44	2,46
	0,375	1,96	1,91	1,91	1,91	1,91	1,93
	0,25	1,22	1,32	1,27	1,32	1,32	1,29
	0,125	0,57	0,52	0,52	0,52	0,57	0,54
	0,05	0,26	0,32	0,32	0,26	0,32	0,30
	0,025	0,16	0,16	0,21	0,21	0,21	0,19
1,0	1,00	3,97	3,97	4,03	4,03	3,97	3,99
	0,75	3,45	3,49	3,49	3,45	3,45	3,47
	0,50	2,49	2,44	2,44	2,49	2,49	2,47
	0,25	1,48	1,48	1,48	1,48	1,43	1,47
	0,10	0,74	0,74	0,74	0,69	0,79	0,74
	0,05	0,37	0,37	0,42	0,42	0,37	0,39
2,0	2,00	Ei võimaldanud määrata					
	1,50	5,30	5,19	5,19	5,14	5,25	5,21
	1,00	3,55	3,45	3,55	3,50	3,50	3,51
	0,50	2,54	2,49	2,44	2,49	2,39	2,47
	0,20	1,32	1,38	1,38	1,43	1,48	1,40
	0,10	0,90	0,95	0,95	0,85	0,95	0,92

Katsed teostati mitmesuguste CuSO_4 lahuste hulcade ja mitmesuguste kontsentratsioonidega. Sadestajana kasutati 0,2—0,3 ml 2%-list bensidiinilahust. Tulemused on toodud tabelis 1.

Tabeli andmete põhjal koostati graafikud, kus abstsissiteljele kanti tsooni laius mm-tes, ordinaatteljele vase hulk mg-des.

Saadud graafikute põhjal määrati tuntud kontsentratsiooniga lahuste vasesisaldus mg-des (tabel 2). Voolutamisel võeti nii nendel kui ka edaspidistel katsetel uuritavat lahust 0,5 ml, sest eelnevatel määramistel saadi selle hulga kõige paremaid tulemusi.

Tabel 2

Jrk. nr.	Valmistatud lahuse Cu-sisaldus mg	Tsooni laius mm	Graafikult tsooni laiuse järgi leitud Cu-sisaldus mg	Erinevus	
				mg-des	%-des
1.	0,35	1,80	0,36	+0,01	+2,9
2.	0,35	1,75	0,35	0	0
3.	0,35	1,75	0,35	0	0
4.	0,30	1,54	0,31	+0,01	+3,3
5.	0,30	1,54	0,31	+0,01	+3,3
6.	0,30	1,54	0,31	+0,01	+3,3
7.	0,20	1,01	0,20	0	0
8.	0,20	1,01	0,20	0	0
9.	0,20	0,95	0,19	-0,01	-5,0

Neutraalsete soolade mõju selgitamiseks tsoonide laiustele valmistati NaCl -, Na_2SO_4 - ja NaNO_3 -lahused vastavalt ioonsete võimsuste $I = 1,0$, $I = 2,5$ ja $I = 2,0$ ning lisati neile erinevates kogustes vasesulfaadi standardlahust. Kromatograafiliste tsoonide laiusi võrreldi sama kontsentratsiooniga puhaste lahuste tsoonide laiustega. Tulemused on kantud tabelisse 3.

Tabel 3

Lisatud sool	Soolalahuse ml-te arv	Vase põhi- lahuse (1mg ml-s) ml-te arv	Kromatografeeritava vase hulk mg-des	Tsooni laius	
				Soolalahuse juurdelisamisel	Puhtal vasesoolal
NaCl	2,0	8,0	0,4	1,98	2,01
	6,0	4,0	0,2	1,03	1,01
	9,0	1,0	0,05	0,32	0,30
Na_2SO_4	2,0	8,0	0,4	2,01	2,01
	6,0	4,0	0,2	1,02	1,01
	9,0	2,0	0,05	0,31	0,30
NaNO_3	2,0	8,0	0,4	2,01	2,01
	6,0	4,0	0,2	1,03	1,01
	9,0	1,0	0,05	0,33	0,30

Nagu katsetest selgus, ei sega neutraalsed soolad vase määramist ja tsoonide laiuste vahe ei ületa $\pm 0,03$ mm.

Edasi püüti selgitada värviliste Ni^{2+} ja Co^{2+} mõju vase määramisele. Valmistati kunstlikud segud mitmesuguse Cu^{2+} , Ni^{2+} ja Co^{2+} kontsentratsioonide vahekorraga. Katsete tulemusena leiti, et Ni^{2+} ja Co^{2+} juuresolekul saab kromatogrammis tsoonide laiusi küllalt hästi mõõta (vaata tabelid 4 ja 5). sest Ni-ioon annab bensidiiniga heleda sinakasrohelise tsooni, Co-ioon roosa laialivalgunud tsooni. Kolonni ülemises osas asub tumesinine vase tsoon.

Tabel 4

Jrk. nr.	Katioonide sisaldus		Suhe Cu:Co	Tsooni laius	Märkusi
	Cu	Co			
1.	0,25	—	1:0	1,32	Tsoonide vahepiirid on selged
2.	0,25	0,25	1:1	1,32	
3.	0,25	1,25	1:5	1,37	
4.	0,25	1,75	1:7	1,32	
5.	0,25	2,50	1:10	1,48	Tsoonid on raskesti eraldatavad
6.	0,25	5,00	1:20	1,53	

Tabel 5

Jrk. nr.	Katioonide sisaldus		Suhe Cu:Ni	Tsooni laius	Märkusi
	Cu	Ni			
1.	0,25	—	1:0	1,32	Tsoonide vahepiirid selged
2.	0,25	0,25	1:1	1,37	
3.	0,25	0,75	1:3	1,32	
4.	0,25	1,25	1:5	1,48	Tsoonid on raskesti eraldatavad
5.	0,25	1,75	1:7	1,48	
6.	0,25	2,50	1:10	1,59	

Järeldused

1. Bensidiini saab kasutada vasesisalduse määramiseks sadestuskromatograafilisel meetodil. Kui võtta läbivoolutamisel 0,5 ml lahust, siis määramise täpsus on katsete andmeil $-5,0 - +3,3\%$. Suurema lahusehulga läbivoolutamisel on täpsus väiksem.

2. Kõige sirgepiirilised tsoonid vase määramisel bensidiiniga saadi sadestuskromatograafiliselt sellise läbivoolutamise järjekorra puhul, kus esialgne kromatogramm tekitati rodaniidi-

lahusega mõjutatud vasesoolalahuse läbivoolutamisel. Seejärel voolutati läbi bensidiinilahus.

3. Vase määramist nikli ja koobalti juuresolekul saab läbi viia rahuldavate tulemustega Cu- ja Ni-ioonide kontsentratsioonide suhtel 1 : 3 ning Cu- ja Co-ioonide kontsentratsioonide suhtel 1 : 7 Naatriumsoolad ionse võimsusega 0,2—2,0 ei mõjusta määramist.

Saabunud
13. I 1958

Kirjandus

1. Гапон Я. Н., Беленькая И. М., Коллоидн. ж., 1952, 5, 323.
2. Schwab, G. M., Dattler, O., Ang. Chem., 1938, 51, 709.
3. Гапон Е. Н., Гапон Т. Б., Ж. общ. химии, 1949, 3, 1627.
4. Копылова В. Д., Ольшанова К. М., Чмутов К. В., Ж. аналит. хим., 1956, 2, 167.
5. Шемякин Ф. М., Михалев П. Ф., Физико-химические периодические процессы, Изд. АН СССР, 1938.
6. Rüdiger, A., Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bern, 1936.
7. Тапанажев, А. А., Z. anorg. chem., 1924, 140, 323.
8. Kuhlberg, L., Mikrochemie, 1936, 20, 153.
9. Химические реактивы и препараты (справочник), М.—Л. 1952

ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ МЕДИ ОСАДОЧНО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИМ МЕТОДОМ ПРИ ПОМОЩИ БЕНЗИДИНА

К. Халдма и Э. Маасик

Кафедра неорганической химии

Резюме

В работе показана возможность быстрого определения микроколичеств меди (1,0—0,1 мг/мл) методом осадочной хроматографии на окиси алюминия. Осаждение производилось бензидином в присутствии малых количеств роданида калия. Широта зон зависела линейно от концентрации ионов меди. Лучшие результаты получались при объеме исследуемого раствора в количестве 0,5 мл; при этом расхождения данных отдельных опытов не превышали 5%. Концентрация ионов никеля в отношении 1 : 3 и кобальта в отношении 1 : 7 к концентрации ионов меди, а также присутствие нитрата, сульфата и хлорида натрия не мешает определению меди.

ÜBER DIE FÄLLUNGSCROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG DES KUPFERS MIT HILFE VON BENZIDINUM

K. Haldma und E. Maasik

Zusammenfassung

Im Vorliegenden wird die Möglichkeit der schnellen Bestimmung von Mikromengen des Kupfers (0,1—1,00 mg/ml) mit Hilfe der Fällungschromatographie auf Aluminiumoxyd gezeigt.

Die Fällung wurde durchgeführt mit Benzidin in Gegenwart von kleinen Mengen Rhodankalium. Die Breite der Zone ist in gewissen Grenzen eine lineare Funktion der Menge des enthaltenen Kupfers. Die besten Resultate wurden erzielt bei einem Volumen der Lösung von 0,5 ml. In diesem Falle die Differenz der Bestimmungen überschritt die Grenze $\pm 5\%$ nicht. Die Konzentration der Nickelionen im Verhältnis 1 : 3 und der Kobaltionen im Verhältnis 1 : 7 zu der Konzentration der Kupferionen sowie die Gegenwart von Natriumnitrat, -sulfat und -clorid stört die Bestimmung nicht.