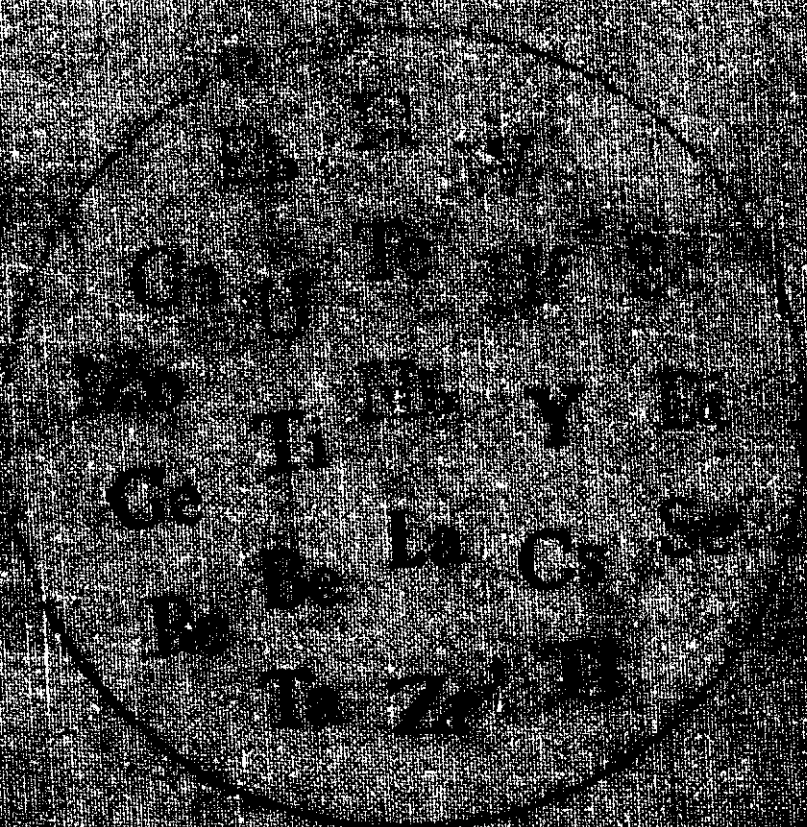


А. И. БУСЕВ, В. Г. ТИШЧОВА, В. М. ИВАНОВ

РУКОВОДСТВО ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ



УДК 543.062 : 546.65

Бусев А. И., Типцова В. Г., Иванов В. М.

Руководство по аналитической химии редких элементов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М., «Химия», 1978. — 432 с., ил.

В книге изложены методы определения лития, рубидия, цезия, бериллия, скандия, лантана и иттрия, лантаноидов, тория, урана, титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала, молибдена, вольфрама, рения, галлия, индия, таллия, германия, висмута, селена и теллура.

По сравнению с предыдущим изданием руководство существенно переработано, добавлено более 70 новых методик. Особое внимание уделено анализу природных и промышленных материалов, содержащих редкие элементы в большом интервале концентраций. Для большинства элементов описаны методы их селективного выделения смесей сложного состава.

Книга предназначена для работников заводских и научно-исследовательских лабораторий химической, металлургической и некоторых других отраслей промышленности, а также для преподавателей, аспирантов и может служить учебным пособием для студентов химических факультетов университетов и химико-технологических высших учебных заведений.

432 с., 12 табл., 8 рис., список литературы 710 ссылок.

*Сканирован Neptunij
Магнитогорск - Москва
2011 г.*

Б 20506-023
050(01)-78 23-78

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие к I-му изданию	12
Предисловие ко II-му изданию	14

Редкие элементы в современной промышленности и геохимии 15

Значение аналитической химии редких элементов	17
Количественные методы в аналитической химии редких элементов . .	18
Важнейшая литература по аналитической химии редких элементов . .	27

Литий 35

Хроматографическое отделение лития от калия и натрия	37
Гравиметрическое определение лития в силикатных породах	38
Фотометрическое определение лития в рудах и минералах феррипе- риодатным методом	39
Фотометрическое определение лития с помощью хиназолиназо	41
Флуориметрическое определение лития с помощью 5,7-дибром-8-окси- хинолина	43
Пламенно-фотометрическое определение лития в минералах	43
<i>Литература</i>	46

Рубидий и цезий 47

Селективная экстракция цезия 2-теноилтрифторацетоном	51
Гравиметрическое определение рубидия в скитилляторах с помощью тетрафенилбората натрия	52
Титриметрическое определение цезия в поллуците	53
Пламенно-фотометрическое определение рубидия и цезия	54
<i>Литература</i>	56

Бериллий 57

Селективная экстракция и экстракционно-фотометрическое определение бериллия с помощью ацетилацетона	61
Гравиметрическое определение малых количеств бериллия в рудах и продуктах их переработки с помощью 2,2-диметилгександиона-3,5 .	62
Титриметрическое определение бериллия с помощью 2,2-диметилгексан- диона-3,5	63

Гравиметрическое определение бериллия в сплавах с помощью гексаминикобальтхлорида	63
Титриметрическое определение бериллия с помощью салициловой или сульфосалициловой кислот	65
Титриметрический арсенатный метод определения бериллия в минералах и концентратах	66
Амперометрическое титрование бериллия с помощью урамил-N,N-диуксусной кислоты	68
Фотометрическое определение бериллия с помощью алюминопа	68
Фотометрическое определение бериллия в алюминиевых сплавах с помощью бериллона IV	71
Флуориметрическое определение бериллия в минеральном сырье с помощью морина	71
Дифференциальное фотометрическое определение бериллия с помощью л-нитробензолазоорцина	74
Литература	74
Скандий	76
Селективная экстракция и комплексонометрическое титрование скандия	80
Гравиметрическое определение скандия в присутствии циркония с помощью бензолселениновой кислоты	81
Фотометрическое определение скандия в присутствии редкоземельных элементов с помощью сульфоназо	82
Фотометрическое определение скандия в вольфрамите с помощью хлорфосфоназо III	83
Фотометрическое определение скандия в магниевых сплавах с помощью ксиленолового оранжевого	85
Фотометрическое определение скандия с помощью арсеназо I	86
Экстракционно-фотометрическое определение скандия в препаратах редкоземельных элементов с помощью 2,4-сульфохлорфенола Р	88
Литература	90
Иттрий	91
Фотометрическое определение иттрия в присутствии некоторых редкоземельных элементов с помощью борнопирокатехинового комплекса	91
Фотометрическое определение иттрия в присутствии скандия с помощью арсеназо М	92
Экстракционно-фотометрическое определение иттрия в сталях с помощью хиализарина	93
Литература	94
Лантан и лантанонды	95
Селективное концентрирование и отделение лантанондов	102
Комплексонометрическое определение суммы лантанондов в фосфорсодержащих материалах	103
Титриметрическое определение церия в чугунах с помощью гидрохинона	105
Селективное титриметрическое определение церия(IV) с помощью гидрохинона	106

Фотометрическое определение суммы лантаноидов в монацитах . . .	107
Флуориметрическое определение европия в присутствии других лантаноидов . . .	109
<i>Литература</i> . . .	110

Торий 111

Выделение тория из монацитов . . .	114
Иодатно-комплексометрический метод определения тория . . .	115
Комплексометрическое определение тория в монацитовом песке . .	116
Фотометрическое определение тория в монацитах с помощью арсеназо II . . .	117
Фотометрическое определение тория с помощью арсеназо III . . .	119
Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств тория с помощью арсеназо III . . .	120
Фотометрическое определение микроколичеств тория в горных породах с помощью арсеназо III . . .	120
<i>Литература</i> . . .	122

Уран 123

Ванадатометрическое определение урана . . .	127
Комплексометрическое определение урана в сплавах с алюминием . .	128
Экстракционно-фотометрическое определение урана(VI) с помощью арсеназо III . . .	129
Фотометрическое определение урана в рудах с помощью 4-(2-тиазолил-азо)-резорцина . . .	130
Фотометрическое определение урана (VI) с помощью арсеназо III . .	131
Фотометрическое определение урана в сплавах с цирконием с помощью хлорфосфоназо III . . .	133
<i>Литература</i> . . .	134

Титан 135

Комплексометрическое определение титана в сплавах . . .	139
Фотометрическое определение титана в сплавах с помощью хромотроповой кислоты . . .	140
Фотометрическое определение титана в сплавах алюминия с помощью 2,7-дихлорхромотроповой кислоты . . .	142
Экстракционно-фотометрическое определение титана в сталях с помощью 2,7-дихлорхромотроповой кислоты . . .	143
Фотометрическое определение титана с помощью диаптипирилметана . .	144
Экстракционно-фотометрическое определение титана с помощью роданида и диаптипирилметана . . .	146
Фотометрическое определение титана в алюминиевых сплавах с помощью трихромииа . . .	147
Дифференциальное определение титана в ниобиевых сплавах с помощью диаптипирилметана . . .	148
Дифференциальное определение титана в ильменитовых концентратах с помощью перекиси водорода . . .	149
<i>Литература</i> . . .	150

Цирконий и гафний 151

Селективная экстракция циркония и гафния	156
Селективная экстракция циркония тетраэтилдиазидом гептилфосфорной кислоты	157
Селективная экстракция циркония 2-теноилтрифторацетоном	157
Комплексонометрическое определение циркония	158
Комплексонометрическое определение циркония в цирконе и эвдиалитовой руде	160
Экстракционно-фотометрическое определение циркония с помощью ксиленолового оранжевого	160
Фотометрическое определение циркония с помощью арсеназо III	161
Фотометрическое определение циркония в фосфоритах с помощью пирокатехинового фиолетового	162
Фотометрическое определение гафния в присутствии циркония с помощью ксиленолового оранжевого или метилтимолового синего	164
Фотометрическое определение циркония в гафнии с помощью арсеназо III	165
Литература	166

Ванадий 168

Титриметрическое определение ванадия в рудах с помощью соли Мора	175
Комплексонометрическое определение ванадия	176
Амперометрическое определение ванадия(IV)	177
Фотометрическое определение ванадия в форме вольфрамованадофосфорной кислоты	177
Фотометрическое определение ванадия с помощью перекиси водорода	179
Фотометрическое определение ванадия с помощью пирокатехина	180
Экстракционно-фотометрическое определение ванадия с помощью бензгидроксамовой кислоты	181
Фотометрическое определение ванадия с помощью диантипирил-3,4-диметоксифенилметана	182
Экстракционно-фотометрическое определение ванадия с помощью трибромпирагаллола	182
Фотометрическое определение ванадия в сталях с помощью сульфопитразо	183
Фотометрическое определение ванадия в сплавах на основе урана с помощью гидроксилamina и 1-(2-пиридилазо)-резорцина	184
Кинетическое определение ванадия	185
Литература	186

Ниобий и тантал 187

Гравиметрическое определение ниобия и тантала в сталях с помощью фениларсоновой кислоты в отсутствие вольфрама	195
Гравиметрическое определение ниобия в присутствии вольфрама с помощью купферона	196
Разделение тантала и ниобия с помощью N-бензонил-N-фенилгидроксилamina	198

Титриметрическое определение ниобия в его карбиде	199
Фотометрическое определение ниобия в сталях, содержащих вольфрам, роданидным методом	200
Фотометрическое определение малых количеств ниобия в рудах, содержащих титан, вольфрам, молибден и хром, роданидным методом	201
Фотометрическое определение ниобия в сплавах с цирконием и титаном с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина	202
Фотометрическое определение тантала с помощью пирогаллола	203
Фотометрическое определение тантала в тетрахлориде титана с помощью пирогаллола	204
Экстракционно-фотометрическое определение тантала в техническом ниобии с помощью метилового фиолетового	205
Фотометрическое определение тантала в рудах с помощью диметилфлуорона	206
Фотометрическое определение ниобия с помощью сульфохлорфенола С	208
Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с помощью бензгидроксамовой кислоты	209
Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в горных породах с помощью нитрофенилфлуорона	210
Фотометрическое определение тантала в сталях с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина	211
Фотометрическое определение ниобия в рудах и минералах с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина	212
Фотометрическое определение ниобия в минеральном сырье с помощью сульфонитрофенола М	213
Экстракционно-фотометрическое определение тантала с помощью бриллиантового зеленого	215
Полярографическое определение ниобия в пятиокиси тантала	215
<i>Литература</i>	216

Молибден 219

Выделение следов молибдена соосаждением	225
Гравиметрическое определение молибдена с помощью α -бензонноксима	226
Комплексонометрическое определение молибдена	227
Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в сталях роданидным методом	229
Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в сталях с помощью <i>p</i> -фенетидид-1-меркаптопропионовой кислоты	231
Экстракционно-фотометрическое определение молибдена с помощью 8-оксихинолина	232
Фотометрическое определение молибдена в изоамилацетате после экстракции с помощью магнетона	233
Фотометрическое определение молибдена и вольфрама при совместном присутствии с помощью пирокатехина	234
Дифференциальное фотометрическое определение молибдена в сплавах и концентратах роданидным методом	236
Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в ниобии и его сплавах с помощью толуол-3,4-динтола	236
<i>Литература</i>	238

Вольфрам 240

Гравиметрическое определение вольфрама в ферровольфраме	243
Потенциометрическое определение вольфрама в шеелитовом концентрате с помощью солей двухвалентного хрома	244
Бихроматометрическое определение вольфрама	245
Ацидиметрическое определение вольфрама в сталях	246
Фотометрическое определение вольфрама роданидным методом	247
Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама с помощью толуол-3,4-дитиола	247
Фотометрическое определение малых количеств вольфрама в молибдене и его соединениях роданидным методом	249
Фотометрическое определение вольфрама в виде трехкомпонентного комплексного соединения с перекисью водорода и магниезоном ХС	251
Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама в едком кали с помощью 3,5-динитропирокатехина и бриллиантового зеленого	251
Фотометрическое определение вольфрама в сталях и никелевых сплавах с помощью сульфонитрофенола М	252
Фотометрическое определение вольфрама в цирконии с помощью салицилфлуорона	253
Полярографическое определение вольфрама в металлических ниобии, тантале и их соединениях	255
<i>Литература</i>	255

Рений 257

Гравиметрическое определение рения в виде перрената тетрафениларсония	263
Потенциометрическое определение рения в сплавах	263
Фотометрическое определение рения роданидным методом в молибден- и вольфрамсодержащих сплавах	264
Фотометрическое определение рения в молибдените роданидным методом	265
Экстракционно-фотометрическое определение рения с помощью метилового фиолетового	266
Экстракционно-фотометрическое определение рения с помощью тиооксина	267
Дифференциально-спектрофотометрическое определение рения с помощью тиокарбамида	268
Спектрофотометрическое определение рения с помощью тиогликолевой кислоты	270
Экстракционно-фотометрическое определение рения с помощью тиогликолевой кислоты	271
Экстракционно-фотометрическое определение рения в рудах с помощью бис-(4'-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинола	271
Фотометрическое определение рения каталитическим (кинетическим) методом	272
Дифференциально-фотометрическое определение рения в его сплавах с ниобием и гафнием	273
Полярографическое определение рения в его сплавах с молибденом	274
<i>Литература</i>	274

Галлий	276
Гравиметрическое определение галлия с помощью купферона	279
Выделение и комплексонометрическое определение галлия	280
Комплексонометрическое определение галлия	281
Комплексонометрическое определение галлия в присутствии индия, висмута и кадмия с применением сарказиндитиокарбамата аммония	281
Экстракционно-фотометрическое определение галлия в бокситах с помощью бутилродамина Б	282
Экстракционно-фотометрическое определение галлия с помощью род-амина С	283
Выделение галлия при анализе технического алюминия	284
Флуориметрическое определение галлия с помощью люмогаллиона	284
Флуориметрическое определение галлия в препаратах германия с помощью сульфонафтол азорезорцина	286
Спектрофотометрическое определение галлия и индия при совместном присутствии с помощью 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты	286
Полярографическое определение галлия	288
Экстракционно-полярографическое определение галлия	289
<i>Литература</i>	289
Индий	291
Разделение индия и галлия с помощью диэтилдитиокарбамата	294
Комплексонометрическое определение индия	294
Экстракционно-фотометрическое определение небольших количеств индия с помощью родамина С	295
Фотометрическое определение индия с помощью 1-(2-пиридилазо)-резорцина	296
Экстракционно-фотометрическое определение индия в рудах с помощью 8-оксихинолина	297
Экстракционно-флуориметрическое определение индия в рудах с помощью родамина 6 Ж	299
Экстракционное выделение индия	300
Экстракционное отделение индия от олова	301
Фотометрическое определение индия с помощью 8-оксихинолина с отделением экстракцией галогенидных комплексов индия с диантипирилметаном	302
Фотометрическое определение индия с помощью салицилфлуорола	303
Экстракционно-фотометрическое определение индия в галлии с помощью малахитового зеленого	306
Амперометрическое определение индия в концентратах	306
Полярографическое определение индия	307
Полярографическое определение индия в сульфидных рудах	308
<i>Литература</i>	308
Таллий	311
Гравиметрическое определение таллия(I) в форме тионалидата	316
Гравиметрическое определение таллия(I) в форме хромата	317
Гравиметрическое определение таллия(III) с помощью диантипирилпропилметана	317

Броматометрическое определение таллия(I)	318
Комплексонометрическое определение таллия(III) в сплавах	318
Экстракционно-фотометрическое определение таллия(III)	320
Экстракционно-фотометрическое определение небольших количеств таллия(III) с помощью метилового фиолетового	320
Экстракционное выделение таллия(III) из руд и продуктов их переработки	322
Полярографическое определение таллия(I) в кадмии	322
Экстракционное выделение таллия с помощью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и фотометрическое определение с помощью 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола	323
<i>Литература</i>	324
Германий	326
Гравиметрическое определение германия в виде трипирокатехингерманата	330
Потенциометрическое титрование трипирокатехингерманиевой кислоты	330
Комплексонометрическое определение германия(IV)	331
Фотометрическое определение германия в форме молибдогерманиевой гетерополикислоты	333
Фотометрическое определение германия с помощью фенилфлуорона	334
Фотометрическое определение германия с помощью 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранола	336
Экстракционно-фотометрическое определение германия	337
Флуориметрическое определение германия в природных материалах с помощью резарсона	338
Полярографическое определение германия в сульфидных рудах	339
<i>Литература</i>	340
Висмут	341
Комплексонометрическое определение висмута с использованием пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора	341
Фотометрическое определение висмута с помощью тиокарбамида	345
Экстракционно-фотометрическое определение висмута в сплавах на никелевой основе и в свинцовых концентратах с помощью о-толилтиокарбамида	347
<i>Литература</i>	348
Селен и теллур	349
Гравиметрическое определение селена в сталях	356
Определение селена и теллура в рудах и продуктах их переработки	356
Бихроматометрическое определение теллура в теллуридах кадмия, цинка и ртути	358
Спектрофотометрическое определение селена в продуктах металлургического производства с помощью о-фенилендиамина	359
Фотометрическое определение селена с помощью 3,3'-диаминобензидина без экстракции	360
Экстракционно-фотометрическое определение селена с помощью 3,3'-диаминобензидина	361
Определение небольших количеств селена в рудах	363

Фотометрическое определение теллура в стали с помощью иодида калия	364
Экстракционно-фотометрическое определение селена и теллура в самородной сере с помощью 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолиона-2	366
Спектрофотометрическое определение теллура в селене с помощью 3,5-дифенилпирадолин-1-дитиокарбамата натрия	367
Фотометрическое определение теллура в технических индии, мышьяке и в их полупроводниковых соединениях с помощью диэтилдитиокарбамата меди	368
Экстракционно-фотометрическое определение теллура в техническом селене с помощью производных пиразолона	370
Экстракционно-фотометрическое определение теллура в технических свинце и висмуте с помощью производных пиразолона	372
Экстракционно-фотометрическое определение теллура в технической меди с помощью диантипирипропилметана	373
Фотометрическое определение теллура с помощью висмута II	375
Полярографическое определение селена и теллура	376
Экстракционно-полярографическое определение теллура в сульфидных рудах	376
Литература	377
Приложения	379
1. Важнейшие органические реагенты для определения редких элементов	379
2. Маскирующие вещества для некоторых редких элементов	406
3. Осаждение элементов важнейшими аналитическими реагентами	406
4. Произведение растворимости некоторых малорастворимых соединений редких элементов при 18—25 °С	409
5. Выделение редких элементов экстракцией	410
Предметный указатель	421

Настоящее руководство предназначено для студентов химических факультетов университетов, специализирующихся по химии редких элементов. Оно написано в соответствии с программой Химического факультета Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Для успешного изучения курса необходимо знание теоретических основ фотометрических, полярографических, потенциометрических и других методов анализа. Описанию практических работ предшествует краткая аналитическая характеристика элемента.

Из большого числа аналитических методов для определения редких элементов в настоящее руководство включены лишь некоторые наиболее селективные, простые, быстрые и надежные, не требующие малодоступных реагентов, применяемые в лабораториях заводов и научно-исследовательских институтов. Такие методы, однако, имеются не для всех редких элементов и не для всех объектов, в которых эти элементы определяют.

Подробности приготовления используемых для работы растворов не описаны, так как в большинстве случаев их приготовление не вызывает каких-либо трудностей. Кроме того, нужные справки можно найти в книге П. П. Коростелева «Приготовление растворов для химико-аналитических работ», издание второе, переработанное и дополненное; Изд. «Наука», 1964 г.

В конце каждой главы приведена литература, ознакомление с которой будет способствовать расширению сведений по аналитическим методикам. Кроме того, много полезных сведений студенты смогут почерпнуть из руководств по аналитической химии, указанных на с. 27—34.

В настоящем руководстве из технически редких элементов не рассмотрены платиновые металлы и инертные газы. Не включены методы определения редких элементов спектральными, радиоактивными и некоторыми другими методами в связи с тем, что эти методы изучают в специальных практикумах. Кроме того, спектральные методы определения редких и обычных элементов принципиально не отличаются друг от друга. Методы фотометрии пламени также изучают в специальном практикуме по спектральному анализу.

Многие константы взяты из справочника по аналитической химии под редакцией Л. Мейтеса (Handbook of Analytical Chemistry, First Edition, Ed. L. Meites, McGraw Hill Book Co., New York — Toronto — London, 1963).

Теоретическая часть руководства и аналитические характеристики редких элементов написаны А. И. Бусевым. Методы определения ванадия, ниобия, тантала, вольфрама, рения, галлия, индия, таллия, германия, селена и теллура составлены В. Г. Типцовой; методы определения лития, рубидия, цезия, бериллия, скандия, лантана, церия и лантаноидов, тория, урана, титана, циркония, молибдена и висмута составлены В. М. Ивановым. Общее руководство работой над книгой осуществлял А. И. Бусев.

Авторы выражают искреннюю благодарность за рецензирование книги и ценные замечания Ю. А. Чернихову, В. Г. Горюшиной и Т. В. Черкашиной; за участие в обсуждении рукописи книги И. П. Алимарину и В. М. Пешковой. Особую благодарность авторы выражают М. А. Семеновой и А. Н. Бусевой за большую помощь в подготовке рукописи к печати. Авторы будут благодарны всем, кто сообщит замечания, направленные на дальнейшее улучшение книги.

Авторы

ПРЕДИСЛОВИЕ КО II-му ИЗДАНИЮ

После выхода I-го издания «Практического руководства по аналитической химии редких элементов» прошло более 10 лет (1966 г.). За это время существенно развилась аналитическая химия редких элементов, предложены методы селективного отделения и определения многих редких элементов. Большую роль сыграли работы советских исследователей.

Подготавливая II-е издание, авторы приняли во внимание новые научные результаты и практические предложения, опубликованные в отечественной литературе и за рубежом. Новое издание существенно переработано, особенно в практической части: исключены методы определения редких элементов в растворах чистых солей, книга дополнена методами выделения элементов и методами их определения в разнообразных природных и промышленных объектах. Исключив 28 методик из I-го издания и введя 79 новых во II-е издание, авторы довели общее число методик во II-ом издании до 207. Значительное место уделено использованию новых органических реагентов высокой селективности и чувствительности и применению перспективных методов определения редких элементов — пламенной фотометрии, люминесценции, кинетическим, полярографическим, экстракционно-фотометрическим и др.

Авторы благодарят химиков-аналитиков, в том числе заводских лабораторий, за пожелания и предложения, которые по возможности учтены при подготовке нового издания. Авторы признательны доктору химических наук профессору П. К. Агасяну и кандидату химических наук доценту Л. Н. Ломакиной (Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова) за участие в обсуждении рукописи II-го издания «Практического руководства по аналитической химии редких элементов».

Авторы

РЕДКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В СОВРЕМЕННОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ГЕОХИМИИ

К редким элементам условно относят примерно 70 элементов различных групп периодической системы Д. И. Менделеева. Среди них имеются и относительно широко распространенные, и малораспространенные в природе элементы. Редкими элементами принято считать такие, промышленное получение и широкое практическое использование которых началось сравнительно недавно. В настоящее время термин «редкий элемент» можно в известном смысле отождествлять с понятием «новый» (или относительно новый) элемент в технике».

К редким относят следующие элементы:

металлы

- 1) легкие — Li, Rb, Cs и Be;
- 2) лантаноиды — La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc и Y;
- 3) рассеянные — Ga, In, Tl, Ge, Hf и Re;
- 4) тугоплавкие — Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W и Re;
- 5) радиоактивные — Ra, Po, Ac, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm и другие трансурановые элементы;

6) малые элементы — Bi;

7) благородные — Pt, Ru, Os, Rh, Ir, Pd, Au и Ag;

неметаллы

1) B, Se, Te;

2) инертные газы — He, Ne, Ar, Kr, Xe.

В табл. 1 приведены данные о содержании в земной коре (литосфере) редких для техники элементов, а также (для сравнения) — обычных элементов. Из этой таблицы видно, что содержание некоторых редких для техники элементов в земной коре велико. Например, обычно относимый к технически редким элементам титан по распространенности в земной коре занимает десятое место, а литий — девятнадцатое*.

Содержание некоторых давно известных элементов (ртуть, сурьма, кадмий, свинец, олово) в земной коре невелико; они принадлежат к малораспространенным элементам.

Различают понятия «технически редкий элемент» и «редкий по распространенности элемент». В геохимии многие химические эле-

* Многие из так называемых редких элементов не принадлежат к числу малораспространенных в природе элементов.

Таблица 1. Средний химический состав литосферы* по А. П. Виноградову
(Мощность — 16 км, без океана и атмосферы)

Элементы	Состав литосферы		Элементы	Состав литосферы	
	атомн. %	масс. %		атомн. %	масс. %
Кислород	58,0	47,2	Цезий	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Кремний	20,0	27,6	Празеодим	$9 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Алюминий	6,6	8,80	Самарий	$9 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-4}$
Водород	3,0	0,15	Горий	$7 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$
Натрий	2,4	2,64	Молибден	$7 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Железо	2,0	5,10	Диспрозий	$5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$
Кальций	2,0	3,6	Эрбий	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
Магний	2,0	2,10	Гафний	$5 \cdot 10^{-5}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$
Калий	1,4	2,6	Бром	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-4}$
Титан	$2,5 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 10^{-1}$	Иттербий	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Углерод	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-1}$	Таллий	$3 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Барий	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	Уран	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-4}$
Фосфор	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$	Тантал	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Марганец	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$9 \cdot 10^{-2}$	Европий	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$
Сера	$3,0 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	Селен	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-5}$
Фтор	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	Гольмий	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Хлор	$2,6 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	Вольфрам	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Азот	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Лютеций	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Литий	$1,9 \cdot 10^{-2}$	$6,5 \cdot 10^{-3}$	Тербий	$1 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
Стронций	$1 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	Тулий	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Хром	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Кадмий	$7,6 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-5}$
Рубидий	$7 \cdot 10^{-3}$	$3,1 \cdot 10^{-2}$	Сурьма	$5 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$
Ванадий	$6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	Иод	$4 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Цирконий	$4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-2}$	Висмут	$1,7 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Медь	$3,6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	Серебро	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Никель	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	Индий	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$
Цинк	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	Ртуть	$7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-6}$
Кобальт	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	Осмий	$5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$
Бериллий	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Палладий	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Олово	$7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-3}$	Теллур	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-6}$
Иттрий	$6 \cdot 10^{-4}$	$2,8 \cdot 10^{-3}$	Рутений	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Бор	$6 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	Платина	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Церий	$6 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-3}$	Золото	$5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-7}$
Галлий	$4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	Родий	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Неодим	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	Иридий	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Скандий	$3 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-4}$	Рений	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-7}$
Лантан	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	Радий	$9 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Германий	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-4}$	Протактиний	$8 \cdot 10^{-12}$	$1 \cdot 10^{-10}$
Ниобий	$2 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Актиний	$5 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-10}$
Свинец	$1,6 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	Полоний	$2 \cdot 10^{-15}$	$2 \cdot 10^{-14}$
Мышьяк	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	Плутоний	$7 \cdot 10^{-17}$	$1 \cdot 10^{-15}$
Гадолиний	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	Радон	$5 \cdot 10^{-17}$	$7 \cdot 10^{-16}$

* Количественные определения гелия, аргона, неона, криптона, ксенона ненадежны.

менты называют редкими из-за их малого распространения в природе. Кроме того, из геохимически редких элементов выделяют группу рассеянных элементов (рений, радий, полоний и др.), которые не образуют собственных минералов и встречаются как примесь в минералах и рудах других элементов.

Распространенность химических элементов в космических телах нашей галактики и на Земле, в общем случае, зависит от устойчивости атомных ядер в недрах звезд. Устойчивость атомных ядер резко падает с увеличением порядкового номера элемента до 28, а затем плавно уменьшается. Сравнительно малая распространенность легких элементов обусловлена большим поперечным сечением реакции их ядер с протонами, нейтронами и другими частицами, а малая распространенность тяжелых элементов (торий, уран, трансурановые элементы) — α -распадом и спонтанным делением ядер последних.

Число элементов редких для техники постепенно уменьшается в связи с увеличением объема производства и его техническим совершенствованием. Ряд исследователей уже не считает титан редким металлом, так как его производство значительно возросло. Кроме того, титан принадлежит к числу наиболее распространенных в земной коре элементов. Этот пример показывает, что настанет время, когда понятие «редкий для техники элемент» утратит свой смысл.

За последние два десятилетия значительно увеличились масштабы производства некоторых редких металлов и их соединений (титан, цирконий, ниобий, германий, индий, галлий, церий, литий и другие, гидриды, бориды, иодиды, карбиды, большое число разнообразных сплавов). Выпускают редкие металлы и их соединения высокой чистоты (ультрачистые) для атомной, полупроводниковой и металлургической промышленности (уран, торий, цирконий и др.).

Многие редкие элементы обладают ценными уникальными свойствами.

Значение аналитической химии редких элементов

Анализируемые объекты (руды, минералы, сплавы и другие материалы), содержащие редкие элементы, весьма многочисленны и разнообразны по составу. Аналитические методы широко используют для контроля исходных материалов, технологических процессов и конечных продуктов, для выявления новых сырьевых источников редких элементов. Велика роль аналитической химии редких элементов в геохимии. Так, определение в породах относительных количеств близких по свойствам редких химических элементов: ниобия — тантала, циркония — гафния, вольфрама — молибдена, серы — селена, рубидия — таллия, алюминия — галлия, никеля — кобальта, радия — кадмия и др. позволяет сделать важные для геохимии выводы.

Следы некоторых редких элементов (молибден, ванадий и др.) играют значительную роль в биохимических процессах.

Атомная, полупроводниковая и металлургическая промышленность предъявляют высокие требования к чистоте ядерного горючего, конструкционных материалов, полупроводниковых веществ. Например, чистый цирконий является одним из лучших конструкционных материалов для атомных котлов, однако небольшая примесь гафния делает цирконий непригодным. Свойства полупроводников, в частности германия и кремния, проявляются в том случае, если они очищены от примесей других элементов. На каждые 10 миллиардов атомов германия допускается не более 1 атома примесей, а кремний должен быть еще более чистым.

Для дальнейшего прогресса в области создания радиоэлектронных устройств (осциллографы, счетно-вычислительные машины, радиолокационные станции и др.) также нужны высокочистые материалы. Среди многих конструкционных материалов для изготовления электронно-лучевых и других вакуумных приборов особое место занимает очень чистый титан, обладающий пластическими свойствами. Для изготовления термо- и фотоэлектродных катодов, катодолюминофоров электронно-лучевых приборов необходимо, помимо титана, множество других материалов высокой чистоты (реактивы, металлические никель, железо, вольфрам, молибден, тантал и ниобий).

Эти примеры показывают, как велико значение определения ничтожных количеств примесей в редких элементах. Получение особо чистых материалов невозможно без налаженного контроля химического состава на важнейших стадиях производства.

Количественные методы в аналитической химии редких элементов

Аналитические реагенты для редких элементов разделяются на групповые, селективные (избирательные) и специфические.

Групповые реагенты дают сходные реакции с большим числом ионов, их применяют для выделения отдельных групп элементов из сложной по составу смеси. На использовании групповых реагентов основаны различные аналитические классификации ионов металлов (катионов).

Селективные реагенты дают сходные реакции с небольшим числом ионов. Например, перекись водорода в сернокислом растворе образует растворимые окрашенные соединения только с ионами титана(IV), с ванадатом и молибдатом.

Специфические реагенты дают реакцию с одним ионом; для ионов редких элементов такие реагенты неизвестны. Однако, создавая определенные условия, групповые реагенты можно сделать более селективными. Для этого мешающие ионы связывают в устойчивые комплексы. Например, обнаружению титана(IV) при помощи перекиси водорода (по образованию оранжевого соединения) мешают ионы железа(III), которые придают раствору желтую ок-

раску. Добавляя к исследуемому раствору умеренные количества фосфорной кислоты, ионы железа можно перевести в бесцветные комплексные ионы, которые не мешают обнаружению титана. Существуют и другие пути повышения селективности реагентов.

Содержание редкого элемента, находящегося в системе в форме простого вещества или соединения, определяют различными методами; например измерением массы, объема, плотности, поглощения и испускания инфракрасных, видимых, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей, рассеяния света и т. п. Классификация важнейших количественных методов приведена в табл. 2.

Большое практическое значение имеют методы, основанные на линейной зависимости между концентрацией определяемого элемента и измеряемой физической величиной. К таким методам относятся гравиметрические (весовые), титриметрические, спектральные, некоторые спектрофотометрические и др. Для многих методов такая зависимость сохраняется только в определенных границах. В спектральных методах линейная зависимость между концентрацией элемента и интенсивностью аналитических спектральных линий наблюдается лишь в некоторых пределах. Во многих фотометрических методах в определенных пределах соблюдается пропорциональность между концентрацией вещества и светопоглощением раствора (закон Бугера — Ламберта — Бера). В радиоактивных методах количество радиоактивных изотопов, образовавшихся при облучении потоком нейтронов, пропорционально числу импульсов в 1 с.

В полумикрохимическом методе оперируют с количествами в 10 раз меньшими, чем в макроанализе, но в 10 раз большими, чем в микроанализе. Однако общепризнанной классификации аналитических методов по количеству определяемого элемента и по количеству взятого для анализа материала не существует.

Для аналитической химии редких элементов наибольшее значение имеют гравиметрические, масс-спектральные, титриметрические, спектральные, рентгеноспектральные, фотометрические, полярографические и радиоактивационные методы анализа. В отдельных случаях применяют и другие методы.

Гравиметрические методы анализа сводятся к определению содержания вещества взвешиванием.

Эти методы основаны на законе сохранения общей массы вещества при химической реакции. При помощи соответствующих реакций определяемый химический элемент количественно восстанавливают или переводят в какое-нибудь сложное соединение известного состава, обладающее нужными свойствами. В полученном соединении находится столько же элемента, сколько его было во взятом для анализа веществе. Зная состав этого соединения, легко вычислить количество определяемого элемента в анализируемом веществе. Весовые формы должны удовлетворять ряду требований; состав весовой формы должен, по возможности, точно соответствовать химической формуле, весовая форма должна быть

**Таблица 2. Классификация важнейших количественных
аналитических методов**

Измеряемая физическая величина	Методы	Масса вещества, доступная определению *
Масса	Гравиметрические (в том числе электро- гравиметрические) Масс-спектральные	Макро- и микроколиче- ства Микро- и ультрамикро- количества
Объем	Титриметрические Газоволюметрические Анализ по объему осадков Денсиметрия Инфракрасная спектро- скопия Спектральные	Макро- и микроколиче- ства То же Макро-, микро- и ульт- рамикроколичества Макроколичества То же
Плотность Поглощение инфракрасных лучей Поглощение и испускание видимых, ультрафиоле- товых и рентгеновских лучей. Рассеивание света	Атомная абсорбционная спектроскопия. Фото- метрия пламени Рентгеноспектральные Фотометрические (коло- риметрические и спек- трофотометрические, турбидиметрия, нефе- лометрия) Люминесцентные и флуоресцентные Рефрактометрические Поляриметрические, спектрополяриметри- ческие Полярографические	Полумикро- и микро- количества Макро- и полумикро- количества Полумикро- и микро- количества Микроколичества
Показатель преломления Вращение плоскости поля- ризации	Рефрактометрические Поляриметрические, спектрополяриметри- ческие	Макроколичества То же
Диффузионный ток при восстановлении или окислении на электроде Количество электричества, расходуемое для прове- дения электродной реак- ции Электродный потенциал	Кулонометрические Потенциометрические	Полумикро- и микро- количества Микро- и ультрамикро- количества
Электропроводность Диэлектрическая пропи- цаемость Радиоактивность	Кондуктометрические — Радиоактивационный	Макро- и микроколи- чества То же Макроколичества Микро- и ультрамикро- количества

* Приняты следующие границы количественных аналитических методов:

Метод	Макрометод	Микрометод	Ультрамикрометод
Определяемая масса, г	10^{-2}	10^{-4}	10^{-6}

устойчивой, т. е. не изменяться при различных операциях (промывание, высушивание, взвешивание). Гравиметрические методы используют в аналитической химии редких элементов, когда требуется высокая точность результатов, но эти методы отнимают много времени. На практике применяют весовые методы определения бериллия в рудах и продуктах их переработки, циркония — в концентратах и сплавах, тория — в металлическом вольфраме и других объектах, ниобия и тантала — в некоторых материалах, молибдена — в сплавах и концентратах, вольфрама — в ферровольфраме, рения — в сплавах с вольфрамом и др.

Титриметрические методы для определения редких элементов обычно основаны на окислительно-восстановительных реакциях, реакциях осаждения и образования комплексных соединений. Особенно большое практическое значение имеют комплексонометрические методы.

Более надежные результаты дают методы, основанные на стехиометрически протекающих реакциях, идущих практически до конца с достаточной скоростью.

Для установления точки эквивалентности применяют индикаторы. В тех случаях, когда отсутствуют химические индикаторы, точку эквивалентности находят различными инструментальными методами. Вблизи точки эквивалентности резко уменьшается концентрация определяемого вещества и резко увеличивается концентрация реактива. Одновременно с этим резко изменяется потенциал электрода, электропроводность раствора, диффузионный ток или светопоглощение. Изменение этих свойств позволяет установить положение точки эквивалентности при титровании. Иногда используют изменение радиоактивности, температуры замедления, плотности, показателя преломления, поверхностного натяжения, вязкости. К важнейшим инструментальным методам определения точки эквивалентности относятся потенциометрический и амперометрический. Амперометрический метод применяют для установления точки эквивалентности при реакциях осаждения, образования комплексных соединений и при окислительно-восстановительных реакциях. Метод применяют при определении небольших количеств веществ в разбавленных растворах (0,01—0,0001 моль/л).

Методы кондуктометрического и высокочастотного титрования не имеют большого значения для аналитической химии редких элементов.

Титриметрические методы обладают большей селективностью по сравнению со многими гравиметрическими методами и для выполнения требуют меньше времени. Однако титриметрические методы дают, как правило, несколько меньшую точность результатов. Иногда для повышения точности измерение объема раствора заменяют взвешиванием при помощи специальной весовой бюретки.

В качестве примеров назовем наиболее распространенные титриметрические методы: титриметрическое феррипериодатное

определение лития в силикатных рудах; арсенатное определение бериллия в минералах, концентратах и сплавах; определение титана в ферротитане и титано-никелевой лигатуре; определение германия в промышленных концентратах; определение ванадия в сплавах; определение молибдена в сплавах и концентратах; селена и теллура — в рудах и продуктах металлургической переработки; потенциометрическое определение рения в сплавах и др. Большое практическое значение имеют комплексонометрические методы определения галлия, индия, таллия, скандия, тория, циркония и некоторых других элементов.

Иногда количество вещества измеряют по объему осадка. Этот метод имеет важное значение в ультрамикрoанализе, например для трансурановых элементов, когда количество осадка незначительно и выделение его из раствора и взвешивание на весах связаны с большими трудностями. Объем осадка измеряют под микроскопом. Зная объем и плотность осадка, вычисляют его массу.

Из электрохимических методов самый распространенный — полярографический с ртутным капельным электродом или с микроэлектродом из платиновой проволоки. Его используют при теоретических исследованиях по аналитической химии и в практике ускоренного производственного анализа. Полярографическим методом определяют индий в полиметаллических рудах и продуктах их переработки, титан и германий в различных материалах, ниобий в металлическом тантале и в танталсодержащих материалах. Этим методом определяют также молибден, селен и теллур. Методом осциллографической полярографии определяют, например, ниобий в его сплавах с танталом, иттербий в присутствии эрбия.

Кулонометрический метод высокочувствителен и дает точные результаты. Его успешно применяют для определения урана и некоторых других элементов.

Фотометрические методы сводятся к измерению светопоглощения раствором в видимой или ультрафиолетовой части спектра (колориметрия, спектрофотометрия) или суспензией (турбидиметрия), и к измерению светорассеяния суспензией (нефелометрия). Измерение оптической плотности на спектрофотометре обычно является заключительной стадией определения. Перед измерением определяемую составную часть как правило отделяют от сопутствующих элементов путем осаждения, дистилляции, экстрагирования, электролиза. Выбирают наиболее селективный метод с наименьшим числом разделений, чтобы уменьшить вероятность внесения загрязнений из реактивов, что особенно важно при определении очень малых количеств элементов.

Спектрофотометрические методы применяют для определения следов элементов в разнообразных технических материалах, например в полупроводниках, металлах и сплавах. Фотометрические методы используют для определения небольших количеств многих редких элементов: бериллия в вольфраме и сплавах; галлия, индия, таллия, редкоземельных элементов и германия в разнообраз-

ных объектах; титана в горных породах, рудах, сплавах, в металлических вольфраме и цирконии; тория в горных породах, цирконе и других материалах; циркония в различных материалах; ванадия в рудах, минералах, сплавах, сталях, металлическом цирконии; ниобия в горных породах и минералах; тантала в металлических цирконии, гафнии, ниобии; висмута в металлическом молибдене; молибдена в сплавах на основе титана, сталях и минеральном сырье; селена и теллура в рудах и минералах; рения в молибденсодержащих продуктах и в сплавах с танталом или вольфрамом. Для определения больших количеств редких элементов с высокой точностью практическое значение имеет метод дифференциальной спектрофотометрии. Этот метод успешно применяют для определения титана, тантала и рения.

Рентгеноспектральный метод обладает высокой селективностью, но имеет сравнительно небольшую чувствительность (позволяет определять элемент при содержании выше 0,1%). Метод применим для определения сходных по химическим свойствам элементов, например для анализа смесей ниобия и тантала, циркония и гафния или редкоземельных элементов.

Обычный спектральный анализ основан на способности атомов элементов излучать при постоянных условиях возбуждения свет определенной длины волны. По положению линий в спектре делается заключение о присутствии данного элемента в исследуемом материале, а по интенсивности линий находят его содержание.

Спектральным методом определяют литий, бериллий, скандий и редкоземельные элементы, галлий, индий, таллий, германий, цирконий, гафний, ниобий и тантал в горных породах, продуктах обогащения и сплавах.

Метод пламенной фотометрии применяют для определения лития, рубидия, цезия, стронция в породах, рудах и минералах, тантала, европия, иттербия и иттрия в сумме окислов редкоземельных элементов; индия, галлия и таллия в концентратах и полупrodukтах производства.

Атомно-абсорбционный метод (абсорбционная фотометрия пламени) состоит в том, что анализируемый раствор вводят с помощью распылителя в пламя в виде аэрозоля и измеряют поглощение излучения от стандартного источника атомами определяемого элемента. Метод позволяет определять элементы, находящиеся в пламени в виде свободных атомов. Чувствительность определения ряда элементов атомно-абсорбционным методом выше, чем методом фотометрии пламени. Кроме того, атомно-абсорбционный метод позволяет определять элементы, которые не удается определять методом фотометрии пламени (например, селен, теллур, висмут). Метод получил широкое распространение после 1955 г.

Методами, основанными на измерении радиоактивности элементов, обладающих естественной радиоактивностью (радий, радон, уран, торий, калий, рубидий, самарий и др.), можно количественно определять эти элементы или находящиеся с ними в равновесии

продукты радиоактивного распада (после выделения). Таким путем успешно определяют торий в рудах, минералах, породах и почвах. Искусственно полученные радиоактивные изотопы (меченые атомы) различных элементов используют при контроле разделения осаждением, экстрагированием (извлечением), адсорбцией (поглощением), электролизом и другими способами, а также для определения растворимости солей, выяснения полноты осаждения, изучения адсорбции и соосаждения, экстрагирования, определения устойчивости комплексных соединений. Применяют также метод изотопного разбавления (с использованием радиоактивных изотопов). Так, методом изотопного разбавления определяют 0,001—0,3% лития в горных породах, 0,002—0,02% рубидия в граните, диабазе и морской воде.

Примеси в различных материалах можно обнаружить по образованию радиоактивных изотопов при бомбардировке их главным образом нейтронами (радиоаквационный метод). В этом методе отсутствует опасность загрязнения посторонними элементами. Метод позволяет определять с погрешностью меньше 10% элементы, для которых могут быть получены искусственные радиоизотопы.

Радиоаквационный метод применяется для определения примесей в чистых химических соединениях, металлах и сплавах, для контроля степени чистоты материалов, используемых в атомном котле, для определения лития и рубидия в горных породах, бериллия в минеральном сырье и продуктах гидрометаллургии, для определения редкоземельных элементов. Чувствительность определения элементов методом радиоаквационного анализа увеличивается с возрастанием интенсивности активирующего потока нейтронов. При облучении в ядерном реакторе потоком $5 \cdot 10^{11}$ нейтронов на $1 \text{ см}^2/\text{с}$ удастся определить $1 \cdot 10^{-4}$ мкг марганца, рения, иридия, индия, самария, европия, гольмия и лютеция.

Как правило, активационный анализ превосходит по чувствительности спектрографические, спектрофотометрические, амперометрические и химические методы, основанные на применении цветных реакций. Для иллюстрации приведены данные по пределу определения индия различными методами:

Метод	Предел определения индия, мкг/мл
Радиоаквационный	
поток нейтронов $10^{13} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$5 \cdot 10^{-6}$
поток нейтронов $10^{11} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Спектральный (возбуждение в искре с медным электродом)	1
Фотометрия пламени	1
Наиболее чувствительные химические реакции (с 8-оксихинолином)	0,2
Амперометрическое титрование	100

В связи с недостаточной селективностью многих реагентов в аналитической химии редких элементов большое значение имеют ме-

тоды разделения, основанные на различии свойств соединений этих элементов. Большое значение имеют методы группового разделения и методы выделения отдельных элементов. Методы разделения основаны на различии свойств соединений и связаны с переводом элемента в другую фазу осаждением, перегонкой, экстракцией. Выделение элемента (или группы сходных элементов) осаждением в форме малорастворимых соединений является одним из наиболее старых и часто применяемых методов. Осаждение многих сопутствующих ионов можно предупредить переводением их в устойчивые комплексные ионы.

При выполнении разделений методом осаждения нередко осадок захватывает и прочно удерживает вещества, которые сами по себе не осаждаются при добавлении реагента. Это явление, называемое сопряженным осаждением, или соосаждением, затрудняет количественное разделение элементов. Растворение промытого осадка с последующим осаждением не всегда дает чистый осадок. Однако для выделения следов определяемых элементов используют именно метод соосаждения. Разработан эффективный метод выделения следов некоторых элементов соосаждением с органическими веществами.

Селективно выделить из раствора определяемый элемент в свободном виде или в форме окиси можно также электролизом. Для выделения небольших количеств некоторых металлов применяется метод внутреннего электролиза.

При разделении элементов методом экстракции водный раствор анализируемого вещества встряхивают с подходящим органическим растворителем, не смешивающимся с водой. Если одно из веществ хорошо растворимо в органическом растворителе, то оно переходит в органическую фазу. Однако некоторая часть его остается в водном растворе. Повторение экстракции приводит к более полному разделению. Таким путем, например, отделяют ионы железа (III) от ионов алюминия, висмута, кальция, кадмия, хрома, кобальта, свинца, марганца, никеля, осмия, палладия, титана, урана (экстракция эфиром из солянокислого раствора). Экстракционный метод — не только быстрый прием разделения, но и эффективный способ концентрирования малых количеств определяемых элементов.

Нередко для разделения используют метод дистилляции или отгонки, например фтор отгоняют в виде фтористого водорода или кремнефтористоводородной кислоты, германий — в виде тетрахло-рида.

Одним из наиболее эффективных методов разделения является хроматографический метод. Различают адсорбционную, распределительную, ионообменную и осадочную хроматографию.

В адсорбционной хроматографии разделение смеси основано на различной адсорбируемости веществ. Растворитель должен адсорбироваться значительно слабее компонентов анализируемой смеси.

Это обеспечивает наиболее полное использование разделяющей способности адсорбента.

Распределительная хроматография основана на различии коэффициентов распределения разделяемых веществ между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых (неподвижная фаза) находится в порах сорбента, а вторая представляет собой промывающий раствор (подвижная фаза). Сорбент, удерживающий жидкую фазу, представляет собой гидрофильное вещество типа силикагеля (крупнопористого, чтобы уменьшить влияние адсорбции) или крахмала. В качестве неподвижной фазы обычно берут воду, метиловый спирт или нитрометан. Распределительную хроматографию используют, например, для отделения ниобия и тантала от титана.

Большое значение приобрел вариант распределительной хроматографии, в котором в качестве сорбента применяют бумажную пульпу или бумажные листы (хроматография на бумаге). Успех разделения зависит от различия скорости движения отдельных компонентов анализируемой смеси и скорости движения растворителя. Хроматографию на бумаге применяют, например, для разделения редкоземельных элементов.

В ионообменной хроматографии разделение смесей обусловливается различной способностью ионов веществ к обмену с подвижными ионами сорбента. Обычно используют синтетические органические ионообменивающие вещества (катиониты и аниониты), реже применяют сорбенты — глинозем, силикагель и др. Ионообменная хроматография дает возможность отделять цирконий от гафния и других элементов, рений от молибдена, титан от молибдена, торий от редкоземельных элементов и т. п. Разработаны методы разделения элементов с применением сильноосновных анионитов. Например, индий можно успешно отделить от алюминия, железа и мышьяка, пропуская солянокислый анализируемый раствор через колонку с сильноосновным анионитом.

* * *

Дальнейшее развитие аналитической химии редких элементов во многом зависит от успешной разработки теоретических основ аналитических методов. Необходимо систематическое изучение химических реакций отдельных редких элементов современными методами с точки зрения требований, которые предъявляет к ним аналитическая химия.

Следует также отметить актуальность разработки вещественного неорганического анализа. Вещественный неорганический анализ принадлежит к числу наименее разработанных разделов аналитической химии. Между тем вещественный анализ имеет большое значение для минералогии, металлургии, металловедения, силикатной промышленности, технологии отдельных производств, для которых нужны количественные данные о реальных формах соединений в природных и технических материалах.

Важнейшая литература по аналитической химии редких элементов

Аналитическая химия редких элементов быстро развивается. В каждом номере любого журнала по аналитической химии имеются статьи по аналитической химии редких элементов. Издается много сборников, трудов, ученых записок, в которых также содержатся ценные материалы.

Важнейшие журналы по аналитической химии: «Журнал аналитической химии», «Заводская лаборатория», «Analytical Chemistry», «The Analyst», «Zeitschrift für analytische Chemie», «Analytica Chimica Acta», «Talanta», «Analytical Letters» и др.

Ценные сведения по редким элементам содержатся в фундаментальном справочнике по неорганической химии Гмелина (Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., издается с 1924 г.), в монографиях по аналитической химии отдельных и редких элементов, издаваемых Академией Наук СССР с 1953 г., и многотомном справочнике В. Фрезениуса и Г. Яндера (Handbuch der analytischen Chemie, Herausgegeben von W. Fresenius, G. Jander, Teil II; Qualitative Nachweisverfahren; Teil III. Quantitative Bestimmungs- und Trennungsmethoden, Berlin — Göttingen — Heidelberg, Springer-Verlag), а также в руководстве «Treatise on Analytical Chemistry. Part II. Analytical Chemistry of the Elements», Ed. by I. M. Kolthoff, P. J. Elving with the assist. of E. B. Sandall, New York.

Литература на русском языке за 1941—1952 гг. (8495 названий) по всем вопросам теории и практики аналитической химии, в том числе и по аналитической химии редких элементов, систематизирована в библиографическом справочнике А. И. Бусева «Аналитическая химия. Литература на русском языке (1941—1952 гг.)» Изд. АН СССР, 1956, 403 с. Имеющийся в книге предметный указатель дает возможность быстро найти литературу по любому вопросу за указанный период.

Много систематизированных литературных ссылок имеется и в ежегодно публикуемых обзорах в журналах «Analytical Chemistry» и «Заводская лаборатория» и в специальных монографиях.

Изданы указатели литературы по полярографии, микрохимическим методам анализа, люминесценции и др., где имеется материал и по аналитической химии редких элементов.

Ниже приводятся краткие сведения о важнейших справочниках, руководствах и некоторых других изданиях по аналитической химии редких элементов.

Морачевский Ю. В., Церковницкая И. А. Основы аналитической химии редких элементов. Л., Изд. ЛГУ, 1964. 183 с.

Книга представляет учебное пособие для университетов. Дан обзор важнейших химических свойств и химических реакций редких элементов, на которых основаны химические методы. Имеются указания относительно составления схем анализа. Кратко описаны природные соединения и области применения редких элементов.

Сонгина О. А. Редкие металлы, изд. 3-е. М. «Металлургия», 1964, 568 с.

Дана краткая характеристика аналитической химии редких элементов.

Патровский В. Аналитическая химия редких элементов. Пер. с чешск., под ред. Н. П. Попова. М., Госгеолтехиздат, 1960. 176 с.

Описаны приготовление проб для анализа, методы обнаружения редких металлов, методы их концентрирования и количественного определения в минеральном сырье и некоторых продуктах металлургического производства титриметрическими, гравиметрическими, фотометрическими и другими методами.

Методы определения и анализа редких элементов (институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР), Изд. АН СССР, 1961, 668 с.

Практическое руководство по определению и анализу редких элементов. В книгу включены методы, проверенные в аналитических лабораториях заводов, отраслевых и научно-исследовательских институтов. Широко использованы работы отечественных химиков-аналитиков, в том числе опубликованные в ведомственных изданиях. В обзорных статьях отражено современное состояние аналитической химии большинства редких элементов. В них обобщен отечественный и зарубежный опыт. Приведено большое число библиографических ссылок. Для каждого элемента подробно описаны проверенные практикой физические, физико-химические и химические методы анализа сырья, полупродуктов и чистых металлов.

Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М., Изд. АН СССР, 1953. 382 с.

Бусев А. И. Аналитическая химия индия. М., Изд. АН СССР, 1958. 243 с.

Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М., Изд. АН СССР, 1962. 302 с.

Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К. Аналитическая химия тория. М., Изд. АН СССР, 1960. 296 с.

Коренман И. М. Аналитическая химия таллия. М., Изд. АН СССР, 1960. 172 с.

Автократова Т. Д. Аналитическая химия рутения. М., Изд. АН СССР, 1962. 264 с.

Палей П. Н., Удальцова Н. И., Саввин С. Б., Немодрук А. А. и др. Аналитическая химия урана. М., Изд. АН СССР, 1962. 431 с.

Немодрук А. А., Каралова З. К. Аналитическая химия бора. М., «Наука», 1964. 283 с.

Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния. М., «Наука», 1965. 240 с.

Милюкова М. С., Гусев Н. И., Сентюрина И. Г., Скляренко И. С. Аналитическая химия плутония. М., «Наука», 1965. 454 с.

Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия. М., «Наука», 1966. 223 с.

Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., «Наука», 1966. 380 с.

Лаврухина А. К., Позднякова А. А. Аналитическая химия технеция, прометия, астатина и франция. М., «Наука», 1966. 307 с.

Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М., «Наука», 1967. 352 с.

Пальшин Е. С., Мясоедов Б. Ф., Давыдов А. В. Аналитическая химия протактиния. М., «Наука», 1968. 240 с.

Дымов А. М., Савостин А. П. Аналитическая химия галлия. М., «Наука», 1968. 256 с.

Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М., «Наука», 1971. 251 с.

Гинзбург С. И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М., «Наука», 1972. 616 с.

Бусев А. И., Иванов В. М. Аналитическая химия золота. М., «Наука», 1973. 264 с.

Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М., «Наука», 1973. 264 с.

Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974. 319 с.

Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Полуэктова Е. Н. Аналитическая химия лития. М., «Наука», 1975. 204 с.

Плющев В. Е., Степин Б. Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. М., «Наука», 1975. 224 с.

Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. М., «Наука», 1975. 264 с.

Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. М., «Наука», 1976. 240 с.

В указанных монографиях описаны гравиметрические, титриметрические, фотометрические, спектральные и другие методы обнаружения и определения соответствующих элементов, а также методы их выделения. Приведена обширная библиография (для некоторых элементов исчерпывающая).

Марков В. К. и др. Уран, методы его определения. Изд. 2-е. М., Атомиздат, 1964. 503 с.

Описаны гравиметрические, титриметрические, фотометрические, люминесцентные, электрохимические и радиохимические методы определения урана.

Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ минералов и руд редких элементов. Пер. с доп. с 3-го англ. изд., под ред. Ю. Н. Книпович и Н. П. Попова. М., Госгеолиздат, 1962. 447 с.

Описаны химические и некоторые другие методы анализа руд и минералов 22 редких элементов, а также лантаноидов в платиновых металлах; свойства и методы получения аналитически важных соединений редких элементов, их идентификация, выделение и определение. Приведены схемы полного анализа руд и минералов. В начале каждой главы сообщаются краткие сведения о важнейших минералах редких элементов.

Гиллебранд В. Ф. и др. Практическое руководство по неорганическому анализу. Пер. с англ., под ред. Ю. Ю. Лурье. М., Госхимиздат, 1960. 1016 с.

Описаны важнейшие методы выделения и количественного определения редких и обычных элементов. Рассмотрены методы разложения анализируемого материала, отделения данного элемента от других и методы количественного определения (гравиметрические, титриметрические, фотометрические и др.). Обсуждаются условия определения каждого элемента в присутствии всех остальных. Приведена библиография.

Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. Изд. 2-е. Пер. с франц., под ред. Ю. Ю. Лурье. М., «Химия», 1969. 667 с.

Даны методы определения почти всех элементов. Имеется указатель литературы.

Standard Methods of the Chemical Analysis, Vol. I. The Elements, Sixth Ed., Ed. N. H. Furman, Princeton, Toronto — London, New York, 1962.

Описаны рекомендуемые аналитические методы для редких и других элементов.

Анализ минерального сырья. Изд. 3-е, под ред. Ю. Н. Клипович, Ю. В. Морачевского. М., Госхимиздат, 1959. 1055 с.

Описаны методы отбора проб горных пород и минералов. Приведена краткая характеристика природных соединений каждого элемента. Описаны методы разложения руд редких элементов, разделения элементов, определения отдельных компонентов и методы полного анализа. Приведена библиография.

Файнберг С. Ю., Филиппова Н. А. Анализ руд цветных металлов. Изд. 3-е. М., Металлургиздат, 1963. 871 с.

Описаны методы выделения и определения редких элементов: висмута, молибдена, вольфрама, селена, теллура, таллия, индия, галлия, германия, рения в различных технических материалах; анализ полиметаллических руд, концентратов и некоторых других материалов.

Назаренко В. А., Полуэктов Н. С. Полумикрохимический анализ минералов и руд. М., Госхимиздат, 1950. 191 с.

Изложена методика и техника количественного полумикроопределения редких и обычных элементов в минералах и рудах. Имеются указания по организации походных лабораторий для работы в полевых условиях.

Железнова Е. И., Сочеванов В. Г., Титов В. И. Методы определения радиоактивных элементов в минеральном сырье. Изд. 2-е. М., Госгеолтехиздат, 1961.

Описаны количественные методы определения урана, тория, йодия, радия в минералах, горных породах, рудах, водах химико-аналитическими методами, измерением радиоактивности, спектральным методом.

Методы химического анализа минерального сырья (Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья Министерства геологии и охраны недр), Госгеолтехиздат (вып. 1—7), «Недра» (вып. 8, 10—12).

Вып. 1. 1955. [Аналитические методы для вольфрама, ванадия, молибдена, титана, циркония]. 78 с.

Вып. 2. 1956. [Полярографические методы для молибдена, сурьмы, индия и таллия]. 100 с.

Вып. 3. 1957. [Аналитические методы для бериллия, лития, ниобия и тантала, титана]. 92 с.

Вып. 4. 1958. [Аналитические методы для бериллия, галлия, гафния, германия, индия, лития, редкоземельных элементов, селена, теллура, таллия, циркония]. 60 с.

Вып. 5. 1959. [Аналитические методы для бериллия, галлия, индия, молибдена, ниобия, стронция, редкоземельных элементов, рения, тантала, циркония]. 73 с.

Вып. 6. 1960. [Аналитические методы для редкоземельных элементов]. 40 с.

Вып. 7. 1963. [Аналитические методы для бериллия, германия, рения, скандия, тантала]. 72 с.

Вып. 8. 1965. [Методы определения бора, бериллия, ванадия, висмута, вольфрама, галлия, гафния, германия, индия, молибдена, ниобия и тантала, редкоземельных элементов, рения, ртути, селена и теллура, сурьмы, таллия, титана, церия, циркония]. 287 с.

Вып. 10. 1966. [Полярографические методы определения висмута, молибдена, рения, ртути, селена и теллура]. 112 с.

Вып. 11. 1968. [Методы определения бериллия, золота, молибдена и вольфрама, ниобия и тантала, селена, серебра, таллия, теллура]. 63 с.

Вып. 12. 1970. [Фазовый (вещественный) анализ руд бериллия, вольфрама, молибдена, олова, сурьмы, ниобия и тантала]. 64 с.

Издания Государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов: 1) Сборник научных трудов (1931—1956 гг.) Государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ), т. 2. Аналитические методы. М., Metallургиздат, 1959. 2) Научные труды (1959 г.) Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности, т. 3. Методы анализа материалов редкометаллической промышленности. М., Metallургиздат, 1961. 3) т. 10. Аналитические методы. М., Metallургиздат, 1963. 4) т. 13. Аналитические методы. М., Metallургиздат, 1964. 5) т. 71. Методы аналитического контроля в промышленности редких металлов и полупроводниковых материалов. М., ОНТИ, 1976.

Мухина З. С. и др. Методы анализа металлов и сплавов. М., Оборонгиз, 1959.

Описаны методы анализа сталей, чугунов, жаропрочных сплавов, ферросплавов, шлаков, сплавов на основе алюминия, магния

и меди. Приведены методики определения большого числа легирующих элементов в этих материалах.

Самсонов Г. В. и др. Анализ тугоплавких соединений. М., Металлургиздат, 1962. 256 с.

Приведены подробные методики химического анализа всех известных тугоплавких соединений (карбиды, нитриды, бориды, силициды, фосфиды) переходных элементов.

Яковлев П. Я., Федоров А. А., Буянов Н. В. Анализ материалов металлургического производства (Определение микропримесей). М., Металлургиздат, 1961. 316 с.

Описаны методы определения висмута, церия, ниобия, ванадия и титана.

Мухина З. С., Никитина Е. Н. Ускоренные методы анализа титана и его сплавов. М., Оборонгиз, 1961. 124 с.

Описаны методы определения молибдена, титана, ниобия, циркония, бериллия, церия, ванадия, вольфрама, рения, висмута в титане и его сплавах.

Ляликов Ю. С. и др. Аналитическая химия полупроводников. Кишинев, Изд. «Штиинца», 1975.

Обзор методов контроля чистоты элементов и сложных полупроводников, обзор методов концентрирования и определения примесей.

Методы анализа веществ высокой чистоты. Отв. редактор И. П. Алимарин. М., «Наука», 1965. 528 с.

Описаны методы определения следов редких и других элементов в кремнии, германии, галлии, индии, таллии, мышьяке, сурьме, фосфоре, алюминии, свинце, висмуте, цинке, кадмии, сере, селене, теллуре, иоде, боре, графите, реактивах и других материалах.

Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. Пер. с нем. М., «Мир», 1975. 531 с.

Золотов Ю. А., Кузьмин Н. М. Экстракционное концентрирование. М., «Химия», 1971. 271 с.

Групповое концентрирование микропримесей, в том числе редких элементов, при анализе различных материалов.

Моррисон Дж., Фрейзер Г. Экстракция в аналитической химии. Пер. с англ., под ред. В. М. Вдовенко. М., Госхимиздат, 1960. 311 с.

Описаны экстракционные методы разделения редких и обычных элементов; основы теории экстракции, аппаратура и общие приемы работы.

Самуэльсон О. Ионообменные разделения в аналитической химии. Пер. с англ., под ред. С. М. Черноброва. М. — Л., «Химия», 1966. 416 с.

Описаны примеры разделения некоторых редких элементов. Приведена подробная библиография.

Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. Пер. с нем. М., «Химия», 1970. 360 с.

Комплексонометрические методы определения редких и обычных элементов.

Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Изд. 2-е, перераб. Пер. с чешс. М., Издательство, 1960. 580 с.

Комплексонометрические методы определения редких и обычных элементов. Применение комплексонов для маскирования при гравиметрических, фотометрических, полярографических методах определения ряда редких элементов.

Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. Пер. с англ. М., «Мир», 1975. 533 с.

Гравиметрические, титриметрические и фотометрические методы определения редких и обычных элементов с применением комплексонов для маскировки.

Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. М., «Химия», 1970. 417 с.

Краткие сведения о применении комплексонов в аналитической химии ряда редких элементов.

Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Фотометрический анализ. М., «Химия», 1969. 386 с.

Описаны некоторые фотометрические методы определения редких элементов.

Сендел Е. Б. Колориметрическое определение следов металлов. М., «Мир», 1964. 902 с.

Описаны методы фотометрического определения ряда редких элементов.

Колориметрические (фотометрические) методы определения неметаллов. Пер. с англ., под ред. А. И. Буссва. М., Издательство, 1963. 467 с.

Описаны важнейшие фотометрические методы определения селена и теллура, бора и других элементов.

Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М., Атомиздат, 1971. 349 с.

Описано применение арсеназо III и различных его структурных аналогов для фотометрического определения тория, урана, циркония, гафния, скандия, редкоземельных элементов, плутония, нептуния, протактиния, ниобия, молибдена, ванадия, палладия.

Божевольнов Е. А. Люминесцентный анализ неорганических веществ. М., «Химия», 1966. 415 с.

Теория и аппаратура люминесцентного анализа. Обнаружение и количественное определение редких и обычных элементов люминесцентным методом.

Люминесцентный анализ. «Физика и техника спектрального анализа». Под ред. М. А. Константиновой-Шлезингер. М., Физматгиз, 1961. 399 с.

Описаны методы люминесцентного определения многих редких элементов, аппаратура и методика работы с ней,

Щербов Д. П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья. Краткое методическое и справочное руководство. М., «Недра», 1965. 260 с.

Описаны методы количественного флуориметрического определения бериллия, галлия, индия, таллия, рения, циркония, селена в минеральном сырье. Кроме того описаны флуоресцентные методы обнаружения и определения ванадия, вольфрама, германия, иттрия, лития, молибдена, ниобия, скандия, тантала, теллура, титана, тория, урана, циркония, редкоземельных элементов.

Сонгина О. А. Амперометрическое (полярометрическое) титрование. Изд. 2-е. М., «Химия», 1967. 287 с.

Описаны методы амперометрического определения редких и обычных элементов; теория и аппаратура амперометрического титрования.

Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959. 772 с.

Имеется обзор полярографических методов определения многих редких элементов.

Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. Изд. 2-е. М., «Химия», 1967. 307 с.

Описаны аппаратура и методы количественного определения щелочных, щелочноземельных и некоторых других элементов по интенсивности их излучения в пламени.

Славин У. Атомно-абсорбционная спектроскопия. Пер. с англ. М. — Л., «Химия», 1971. 295 с.

Приведены методики определения более 60 элементов атомно-абсорбционным методом. Излагаются физические основы атомно-абсорбционной спектроскопии.

Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М., Госгеолыздат, 1948. 259 с.

Описаны аппаратура и методы спектрального анализа. Даны практические указания по определению более 50 элементов в рудах. Приложены таблицы спектральных линий и атлас дуговых спектров элементов.

Боуэн Г., Гиббонс Д. Радиоактивационный анализ. Пер. с англ. М., Атомиздат, 1968. 360 с.

Методики радиохимического выделения редких и обычных элементов. Основы радиоактивационного анализа.

ЛИТИЙ Li

Литий проявляет положительную валентность I. Стандартный электродный потенциал в водной среде при 25 °С для процесса $\text{Li} = \text{Li}^+ + e^-$ составляет $-3,045$ В (относительно стандартного водородного электрода). Такое низкое значение потенциала, вероятно, связано с сильной гидратацией ионов лития в водных растворах. Выделить литий электролизом водных растворов невозможно.

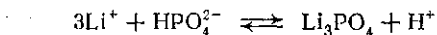
Литий по некоторым свойствам напоминает магний и щелочно-земельные металлы и заметно отличается от натрия, калия и других щелочных металлов. Так, гидроокись LiOH представляет значительно менее сильное основание ($pK = 13,7$), чем гидроокиси других щелочных металлов.

Фосфат (Li_3PO_4), карбонат (Li_2CO_3), фторид (LiF), оксалат ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$) лития сравнительно мало растворимы в воде*. Карбонат и фосфат лития растворимы в присутствии солей аммония.

Хлорид лития в отличие от хлоридов других щелочных металлов растворим в безводных органических растворителях (этиловый, *n*-пропиловый, изоамиловый спирты, ацетон, пиридин, смесь равных объемов этилового спирта и диэтилового эфира). Нитрат лития растворим в этиловом спирте и диэтиловом эфире (аналогично нитрату кальция).

Органические растворители применяют для отделения ионов лития от ионов натрия и калия. Ионы Li , Na и K удается количественно разделять также хроматографическим методом с использованием катионитов [1, 2].

Литий осаждают в виде фосфата Li_3PO_4 добавлением двузамещенного фосфата натрия:



Белый кристаллический осадок Li_3PO_4 растворим в кислотах, поэтому необходимо выделяющиеся при реакции ионы H^+ устранить

* Растворимость (в г) солей лития в 100 г воды:

Температура, °С	0	18	20	25	35	50	75	100
Li_3PO_4	0,022	—	0,030	—	—	—	—	—
Li_2CO_3	1,53	—	—	1,27	—	1,01	0,85	0,72
LiF	0,120	0,27	—	0,133	0,135	—	—	—

добавлением аммиака. На образовании фосфата Li_3PO_4 основаны методы обнаружения лития и методы его гравиметрического, а также фотометрического определения. При гравиметрическом определении литий взвешивают в форме Li_2SO_4 , который получают выпариванием раствора LiCl или осадка LiF с H_2SO_4 [3, 4]. Периодат железа (III) — калия $\text{K}_2\text{Fe}(\text{IO}_6)$ практически количественно осаждает ионы лития в виде $\text{LiKFe}(\text{IO}_6)$. На образовании этого соединения основаны методы обнаружения лития, а также гравиметрического, титриметрического и фотометрического определения его [5]. Титриметрический феррипериодатный метод применяют для определения лития в силикатных минералах и рудах при его содержании от нескольких сотых процента до нескольких процентов [6]. После выделения лития в форме феррипериодата определение заканчивают иодометрическим методом. При правильном выполнении метод дает удовлетворительные результаты.

Цинкуранилацетат осаждает зеленовато-желтый кристаллический осадок $\text{LiZn}(\text{UO}_2)_3(\text{CH}_3\text{COO})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Это соединение используют для обнаружения и гравиметрического определения лития.

Хиназолиназо применяют для фотометрического определения лития в присутствии больших количеств ионов Rb , Cs , Na , Ba , Al , Fe , Ca , Sr , Mg [7].

Торон образует с ионами Li в 2%-ном растворе NaOH ($\text{pH} = 13,5$) окрашенное в оранжевый цвет соединение [8]. Реагент взаимодействует с ионами Li в молярном отношении 1 : 1 [9]. Константа нестойкости комплекса $(2,4 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$. Молярный коэффициент поглощения составляет $1,07 \cdot 10^4$ при 470 нм. Растворы торона и его соединения [9] с Li имеют близкие максимумы светопоглощения (при 470 нм и при 458 нм соответственно) [10]. Наибольшая разность оптических плотностей для торона и его соединения с Li в водных растворах наблюдается при $\text{pH} = 13,5$ [9]. В среде 70%-ного ацетона максимум светопоглощения соединения лития с торонем смещается к 480—490 нм и, кроме того, повышается оптическая плотность растворов [10]. Образование окрашенного соединения в этом случае заканчивается через 30 мин. Торон применяют для обнаружения и фотометрического определения лития [10, 11].

Дипивалоилметан $(\text{CH}_3)_3\text{CCOCH}_2\text{COC}(\text{CH}_3)_3$ количественно образует с ионами Li в щелочной среде внутрикомплексное соединение, растворимое в органических растворителях, но сравнительно мало растворимое в воде [12]. Применяя эфирный раствор реагента, можно отделять литий от ионов других щелочных металлов экстракционным методом. Если присутствуют очень большие количества ионов натрия, то нужно в результате определения вносить небольшую поправку, ионы K не мешают определению.

8-Оксихинолилат лития флуоресцирует (зеленая окраска) в слабощелочных растворах 95%-ного этанола [13]. Предел обнаружения — 5 мкг Li в 25 мл. Не мешают определению ионы Na и K , мешают Mg , Ca , Zn . Несколько выше селективность флуориметри-

ческого определения лития с помощью 5,7-дибром-8-оксихинолина [14].

Соли лития окрашивают пламя в характерный малиновый цвет (спектральная линия находится при 670,0 нм). Такое же окрашивание дают летучие соли стронция. Наиболее надежные результаты при определении лития дают пламенно-фотометрический [15, 16] и спектрографический методы. Химические методы имеют вспомогательное значение. Возможно полярографическое определение лития [17, 18]. Обзор методов обнаружения и определения лития приведен в литературе [19, 20].

Хроматографическое отделение лития от калия и натрия

Катионы лития, калия и натрия сорбируются катионитом СДВ-3 в H^+ -форме; вымывают ионы лития 0,12 н. раствором соляной кислоты в 80%-ом метаноле, затем вымывают ионы натрия 0,24 н. раствором соляной кислоты в 80%-ом метаноле, после чего вымывают ионы калия 0,6 н. водным раствором соляной кислоты. Если применить водные растворы соляной кислоты, то зоны каждого из этих ионов перекрываются и они количественно не разделяются. Для полного вымывания ионов лития достаточно 660 мл 0,12 н. раствора соляной кислоты в 80%-ом метаноле; ионы натрия начинают вымываться после прибавления еще 120 мл 0,12 н. раствора соляной кислоты в 80%-ом метаноле; для вымывания ионов натрия требуется 1450 мл 0,24 н. раствора соляной кислоты в 80%-ом метаноле. В этих условиях ионы лития, калия и натрия разделяются количественно.

Вследствие ядовитости метанола аликвотную часть анализируемого раствора следует отбирать обязательно с помощью шприца.

Реактивы

Катионит СДВ-3 в H^+ -форме, диаметр частиц 0,10—0,25 мм.

Соляная кислота, 0,12 н. и 0,24 н. растворы в 80%-ном метаноле, 2 н. и 0,6 н. водные растворы.

Выполнение отделения. Хроматографическую колонку высотой 170 мм и диаметром 15 мм заполняют 10 г катионита СДВ-3 в H^+ -форме. Колонку промывают 50 мл 0,12 н. соляной кислоты в 80%-ом метаноле, следя за тем, чтобы слой жидкости над ионитом не был меньше 1 см. Скорость вытекания раствора устанавливают в пределах 5—6 мл/мин.

Анализируемый раствор, содержащий ионы лития (не более 30 мг), натрия (не более 100 мг) и калия (не более 200 мг), в мерной колбе емкостью 50 мл разбавляют до метки 0,12 н. соляной кислоты в 80%-ом метаноле. Переносят 10 мл полученного раствора в хроматографическую колонку. Промывают колонку 0,12 н.

соляной кислотой в 80%-ом метаноле, собирая элюат в мерную колбу емкостью 500 мл. После заполнения колбы раствор перемешивают и определяют в нем содержание лития фотометрическим методом.

Далее колонку промывают 50 мл 2 н. соляной кислоты, а затем водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому. Элюат, содержащий ионы натрия и калия, отбрасывают.

Гравиметрическое определение лития в силикатных породах

Пробу обрабатывают фтористоводородной кислотой, затем прибавляют окись кальция; при этом ионы щелочных металлов остаются в растворе, ионы других металлов осаждаются. Осадок отфильтровывают и промывают, фильтрат выпаривают с соляной кислотой, остаток прокаливают и взвешивают сумму хлоридов щелочных металлов. Хлорид лития отделяют от хлоридов других щелочных элементов растворением в безводном ацетоне (в 100 г ацетона растворяется 3,94 г LiCl при 25 °C). Хлориды натрия и калия практически не растворимы в ацетоне. Раствор LiCl в ацетоне выпаривают, остаток прокаливают и взвешивают (весовая форма Li_2SO_4).

Реактивы

Фтористоводородная кислота, концентрированная.

Окись кальция, свежепрокаленная. Получают прокаливанием CaCO_3 , не содержащего щелочных металлов, в платиновом тигле на паяльной горелке.

Фенолфталеин 1%-й этанольный раствор.

Гидроокись кальция, свежеприготовленный 0,05%-й раствор.

Карбонат аммония, насыщенный (при комнатной температуре) раствор.

Оксалат аммония, насыщенный раствор.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Ацетон обезвоженный (выдерживают над хлоридом кальция и перегоняют при 56—57 °C).

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Выполнение определения. Выделение суммы хлоридов щелочных металлов. Навеску тщательно растертого силиката 0,5 г смачивают водой в платиновой чашке, прибавляют 5—10 мл фтористоводородной кислоты, перемешивают платиновой палочкой и нагревают на водяной бане до полного разложения силиката. Полученный раствор выпаривают досуха на песочной бане, к сухому остатку прибавляют 30—40 мл горячей воды, 5—8 капель раствора фенолфталеина и небольшими порциями, при постоянном перемешивании, окись кальция до появления устойчивой розовой окраски (каждую новую порцию окиси кальция прибавляют только после растворения предыдущей). К раствору прибавляют еще 0,4—0,5 г окиси кальция, чашку накрывают часовым стеклом, помещают на водяную баню и выдерживают около 2 ч, часто переме-

шивая и поддерживая постоянным объем раствора добавлением воды.

В чашку прибавляют фильтрбумажную массу, перемешивают и отделяют осадок на фильтре «белая лента», следя за тем, чтобы фильтрат был прозрачным. Осадок на фильтре промывают 7—8 раз горячим раствором гидроокиси кальция. Фильтрат и промывные воды объединяют, нагревают и прибавляют 3—4 мл раствора карбоната аммония для осаждения ионов кальция. Смесь кипятят 5 мин, раствор фильтруют через фильтр «синяя лента» в платиновую чашку, фильтрат выпаривают досуха на песочной бане и прокаливают остаток для удаления аммонийных солей. Остаток растворяют в 1—3 мл горячей воды, прибавляют к раствору 0,5—1 мл раствора оксалата аммония и выдерживают 1 ч на водяной бане при 50—60 °C. Осадок отделяют на фильтре «синяя лента», промывают горячей водой; фильтрат и промывные воды объединяют и выпаривают в платиновой чашке досуха. Сухой остаток обрабатывают несколькими каплями соляной кислоты, выпаривают досуха и осторожно оплавливают. Обработку соляной кислотой с последующим выпариванием повторяют еще 2—3 раза. Остаток взвешивают (сумма хлоридов щелочных металлов).

Примечания. 1. Правильность определения суммы хлоридов щелочных металлов зависит от тщательности обработки раствора силиката окисью кальция. 2. При выполнении определения необходимо проводить параллельно холостой опыт со всеми примененными реактивами.

Отделение хлорида лития от хлоридов калия и натрия. Прокаленные хлориды щелочных металлов растирают стеклянной палочкой или пестиком, прибавляют 25 мл обезвоженного ацетона, перемешивают, дают осесть нерастворимым веществам и декантируют раствор на фильтр «синяя лента», собирая фильтрат в платиновую чашку. Обработку ацетоном и декантацию повторяют еще 2—3 раза для полноты извлечения хлорида лития.

Фильтраты объединяют, удаляют ацетон выпариванием на тепловой водяной бане, остаток осторожно прокаливают, прибавляют к нему несколько капель серной кислоты, выпаривают и прокаливают до оплавления. Остаток (Li_2SO_4) взвешивают.

Фотометрическое определение лития в рудах и минералах феррипериодатным методом

Анализируемый материал сплавляют с щелочами, затем отделяют литий от мешающих ионов прокаливанием с щавелевой кислотой. При этом образуются растворимые в воде карбонаты щелочных металлов и нерастворимые карбонаты и окиси других элементов, сопутствующих литию.

Определение лития заканчивают феррипериодатным методом, ионы лития осаждают в присутствии ионов железа(III) и ионов периодата в форме $\text{LiKFe}(\text{IO}_6)$; количество лития в осадке находят косвенно, определив железо роданидным методом.

Феррипернатный метод позволяет определять литий в присутствии других щелочных металлов, однако большие количества натрия завышают результаты. Поэтому литий следует отделить от других щелочных металлов обработкой смесью концентрированной соляной кислоты и этилового спирта. При этом литий осаждается в виде LiCl (растворимость LiCl сильно понижается в присутствии спирта).

Ошибка определения лития этим методом $\pm 10\%$.

Реактивы

Стандартный раствор сульфата лития, 1 мл соответствует 20 мкг лития.

Едкое кали, кристаллическое и 1 н. раствор.

Щавелевая кислота, растертая.

Карбонат аммония, 5%-й раствор.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см, 1 н. раствор и разбавленная 1:1.

Этанол, 96%-й.

Периодат калия, 2,3 г KIO_4 растворяют в 50 мл 0,5 н. раствора едкого кали, прибавляют при перемешивании 12 мл 0,1 н. раствора хлорида железа (III) в 0,2 н. соляной кислоте и разбавляют раствор до объема 100 мл 2 н. раствором едкого кали.

Роданид калия, 20% и 2%-е растворы.

Раствор для промывания, смесь 1:2 концентрированной соляной кислоты и 96%-го этанола.

Построение калибровочного графика. В пять стаканов емкостью 20—25 мл вводят от 1 до 5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора сульфата лития и упаривают растворы на песочной бане до объема 0,1—0,2 мл. К остаткам прибавляют 1 мл 1 н. раствора едкого кали, нагревают до кипения и вводят по 2 мл нагретого до 90 °С раствора периодата калия. Нагревают растворы еще 5 мин, охлаждают, осадки отделяют на маленьких фильтрах «синяя лента» при отсасывании. Осадки 4 раза промывают раствором едкого кали порциями по 0,5—0,7 мл и растворяют в 10 мл 1 н. соляной кислоты. Фильтраты, полученные при растворении осадков, собирают в мерные колбы емкостью по 25 мл и разбавляют водой до метки.

В калибровочные пробирки емкостью по 10 мл отбирают пипеткой по 2,0 мл полученных растворов, прибавляют по 5 мл воды, по 3 мл 20%-го раствора роданида калия, разбавляют до 10 мл 2%-м раствором роданида калия и перемешивают.

Измеряют оптическую плотность приготовленной серии растворов на фотоэлектроколориметре относительно воды. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску тщательно растертого анализируемого материала 25—50 мг (при содержании 0,05—3,5% Li) сплавляют в маленьком серебряном тигле с 100—150 мг едкого кали. К плаву прибавляют 6—10 капель воды, раствор с осадком переносят в фарфоровый тигель емкостью 3 мл, прибавляют 0,5—0,6 г щавелевой кислоты, осторожно выпаривают раствор и прокаливают на пламени микрогорелки до полного разложения щавелевой кислоты.

Остаток смачивают раствором карбоната аммония, переносят раствор в центрифужную калиброванную пробирку, разбавляют водой до объема 2 мл и центрифугируют. Сухой пипеткой отбирают

1,0 мл центрифугата, переносят в фарфоровый тигель емкостью 3 мл, выпаривают досуха, остаток смачивают 2—3 каплями соляной кислоты (плотностью 1,19 г/см³), выпаривают и слегка прокалывают. Далее к остатку прибавляют 0,2 мл той же соляной кислоты и 0,5 мл этанола, оставляют смесь на 5 мин, периодически перемешивая, и фильтруют через маленький фильтр «синяя лента» в другой фарфоровый тигель емкостью 3 мл. Остаток в фарфоровом тигле и на фильтре промывают смесью этанола и соляной кислоты. Фильтрат выпаривают досуха, остаток слегка прокалывают и растворяют в 1—2 каплях воды. Затем в тигель прибавляют 1 мл раствора едкого кали, нагревают почти до кипения и прибавляют 2 мл нагретого до кипения раствора периодата калия. Нагревают еще 5 мин и охлаждают; отделяют осадок на маленьком фильтре «синяя лента» при отсасывании, промывают 4 раза раствором едкого кали порциями по 0,75 мл и растворяют в 10 мл 1 н. соляной кислоты. Раствор собирают в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки водой.

Отбирают пипеткой 5,0 мл полученного раствора в калиброванную пробирку емкостью 10 мл, прибавляют 3 мл 20%-ного раствора роданида калия, доводят объем до 10 мл 2%-ным раствором роданида калия, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре при тех же условиях, как при построении калибровочного графика.

Содержание лития в аликвотной части находят по калибровочному графику. По полученным данным вычисляют содержание лития в образце, учитывая, что в феррипериодате отношение Li/Fe составляет 0,124.

Примечания. 1. Рекомендуется отбирать, в зависимости от содержания лития в образце, следующие аликвотные части раствора:

Содержание лития, %	0,05—0,3	0,3—1,0	1,0—3,5
Навеска, мг	50	25	25
Аликвотная часть, мл	5,0	3,0	1,0—2,0

2. Метод пригоден для анализа силикатных пород. При анализе фосфатных минералов лития навеску образца сплавляют, как указано, с едким кали, плав растворяют в 8—10 каплях воды, прибавляют раствор соляной кислоты (1:1) до сильноокислой реакции и 0,5 мл 5%-ного раствора хлорокиси циркония. Смесь выпаривают досуха и слегка прокалывают. Остаток смачивают 3—5 каплями воды, прибавляют щавелевую кислоту и поступают, как при анализе силикатных пород.

Фотометрическое определение лития с помощью хиनाзолиназо

Хиназолиназо [2-(4'',5''-диметилимидазол-2''-азо-2'-фенил)-8-окси-4,5,7-триметилхиназолин] образует окрашенные соединения с ионами Li, Cu, Pd, Te, Ag, Pb, Co, Mg, Zn. В присутствии диметилформамида в щелочной среде реагент избирателен по отношению к ионам лития. Растворы соединения с литием имеют максимум

светопоглощения при 480 нм, оптическую плотность рекомендуется измерять при 530 нм. Литий и хиназолиназо взаимодействуют в соотношении 1 : 1, молярный коэффициент поглощения $1,28 \cdot 10^4$. Оптимальное соотношение вода — диметилформамид 1 : 4,5, оптическая плотность максимальна и постоянна при концентрации КОН 0,007—0,1 н. в течение 15 мин. Определению лития не мешают 50-кратные количества Са, Sr и Mg, 100-кратные количества Na, Ba, Al и Fe, 200-кратные количества Pb и Cs. Реагент применяют для определения 0,0004—0,06% Li в альбитовой руде и в минеральной воде «Боржоми».

Реактивы

Стандартный раствор хлорида лития, 1 мл соответствует 4 мкг лития.

Хиназолиназо, 0,004 М раствор в хлороформе.

Едкое кали, 0,2 н. раствор.

Диметилформамид.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Соляная кислота плотностью 1,17 г/см³.

Аммиак, 2 н. раствор.

Ацетон.

Построение калибровочного графика. В калиброванные пробирки вводят 0—1 мл, с интервалом 0,2 мл, стандартного раствора хлорида лития, разбавляют водой до объема 1 мл, вводят 4,5 мл диметилформамида, 0,1 мл раствора хиназолиназо и 0,15 мл раствора едкого кали. После перемешивания измеряют оптическую плотность при 530 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Определение лития в альбитовой руде. К 0,5 г руды прибавляют 10 мл фтористоводородной кислоты, выпаривают досуха, остаток дважды обрабатывают соляной кислотой, раствор упаривают на песочной бане до состояния влажных солей. Остаток растворяют в воде, переносят в мерную колбу емкостью 10—100 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную часть раствора отфильтровывают и выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток трижды обрабатывают ацетоном, ацетон отбрасывают, остаток переносят в стакан, нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 5-6$, осадок гидроокиси железа отфильтровывают, фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую 0,3—3 мкг лития (объем не более 1 мл), переносят в калиброванную пробирку и поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Определение лития в минеральной воде «Боржоми». Выпаривают досуха 25 мл минеральной воды, остаток трижды обрабатывают ацетоном, ацетон отбрасывают, остаток переносят в мерную колбу соответствующей емкости и прибавляют до метки воду. В аликвотной части раствора (не более 1 мл) определяют литий, как описано при построении калибровочного графика.

Флуориметрическое определение лития с помощью 5,7-дибром-8-оксихинолина

5,7-Дибром-8-оксихинолин образует с ионами лития соединение, растворы которого имеют максимум светопоглощения при 345 нм и 385 нм. При облучении ультрафиолетовым светом ртутной лампы соединение флуоресцирует зеленым светом, спектр флуоресценции имеет максимум светопоглощения при 530 нм. Компоненты взаимодействуют в молярном отношении 1:1, кажущаяся константа образования комплекса равна $3,6 \cdot 10^5$. Предел определения лития 0,1 мкг/мл. Оптимальные условия: концентрация этанола 92,5—93,5%, pH = 9,0—9,5. Соединение образуется за 5—10 мин, интенсивность флуоресценции постоянна 1—2 ч.

Определению 1—100 мкг лития не мешают до 1,5 мг Rb, Cs, K, Na, до 1 мкг Ca, Sc, Ba, Mg, Al. Сильно мешают ионы Fe^{III} .

Реактивы

Стандартный раствор хлорида лития, 1 мл соответствует 1000 мкг лития.

5,7-Дибром-8-оксихинолин, $2 \cdot 10^{-3}$ М этанольный раствор.

Аммиак, 5 М раствор.

Этанол.

Построение калибровочного графика. В сухие пробирки вводят 0—0,1 мл стандартного раствора хлорида лития (0—100 мкг лития), разбавляют водой до объема 0,1 мл, вводят 1 мл раствора реагента, 0,05 мл раствора аммиака и разбавляют этанолом до объема 4 мл. Через 10 мин измеряют интенсивность флуоресценции растворов при 530 нм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В аликвотной части анализируемого раствора, содержащей ≤ 100 мкг лития, определяют содержание лития, как указано при построении калибровочного графика.

Пламенно-фотометрическое определение лития в минералах

Литий определяют эмиссионным методом по красной резонансной линии с длиной волны 670,8 нм. Определению мешает стронций и другие щелочноземельные элементы. Для устранения влияния щелочноземельных элементов и фосфатов в растворы вводят 0,1 моль нитрата алюминия и 0,7 г-экв/л серной кислоты. Минералы разлагают сплавлением с щелочью или нагреванием с кислотами.

Определение лития в минералах при разложении их сплавлением со щелочью

Литий определяют методом ограничивающих растворов, расчет проводят графическим путем. Метод удобен для быстрого анализа минералов и руд, содержащих 0,1—10% окиси лития. При учете

фона можно определять до 0,002% Li_2O . Определению не мешает алюминий, фосфор, кремний (в расчете на окислы) и щелочноземельные элементы при содержании их до 2,5 мг/мл.

Реактивы

Стандартный раствор сульфата лития, 1 мл соответствует 2 мг Li_2O .

Едкое кали, кристаллическое и 15%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску 3 г едкого кали обезвоживают в серебряном тигле, на остывший плав помещают около 0,5 г анализируемого образца и сплавляют 15 мин на пламени горелки или в муфельной печи при 700 °С. После охлаждения выщелачивают плав 50—60 мл воды и кипятят раствор с осадком 15 мин при перемешивании. Раствор охлаждают, переносят с осадком в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Фильтруют через сухой фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата, а затем фотометрируют фильтрат в ацетиленовом пламени (щель монохроматора 0,1 мм), сравнивая раствор пробы с серией стандартных растворов, содержащих до 200 мкг/мл Li_2O в 3%-ном растворе едкого кали (интервал концентраций Li_2O в серии стандартных растворов 20 мкг/мл).

Так как концентрация раствора пробы составляет 5 мг/мл, содержание окиси лития (x) в процентах равно:

$$x = a \cdot 100 / (1000 \cdot 5) = 0,02a$$

где a — найденная концентрация окиси лития в растворе пробы, мкг/мл.

Примечания. 1. Для сплавления образца с щелочью можно использовать железные тигли, однако это может вызвать потери до 3—5% лития.

2. При анализе минералов, содержащих много лития и фосфатов, берут навески анализируемого вещества около 0,2 г или минерал разлагают нагреванием с кислотами.

Определение лития в минералах при разложении их кислотами

Метод рекомендуется применять при анализе силикатных пород. Литий определяют методом ограничивающих растворов. Можно использовать фотометр со светофильтрами. Вместо серной кислоты для разложения можно использовать также хлорную кислоту, остаток после удаления кислот обрабатывают соляной кислотой. Концентрация соляной кислоты в фотометрируемом растворе не должна превышать 0,02 М.

Реактивы

Стандартный раствор сульфата лития, 1 мл соответствует 2,5 мг лития.

Сульфат алюминия, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, 1 мл раствора соответствует 13,5 мг алюминия.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³, и 7 н. раствор.

Фтористоводородная кислота, 48%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 250 мл вводят 1—7 мл стандартного раствора сульфата лития с интервалом 1 мл, 5 мл раствора сульфата алюминия и 25 мл 7 н. серной кислоты. Растворы разбавляют до метки водой и фотометрируют при 670,8 нм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В платиновой чашке прокаливают при 1000 °С в течение полчаса 0,5 г анализируемого образца. После охлаждения вводят 1—2 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и осторожно, по каплям, фтористоводородную кислоту, выжидая каждый раз, пока не прекратится бурная реакция. Если при добавлении новой порции фтористоводородной кислоты нет бурной реакции, добавляют еще 5 мл кислоты и упаривают почти досуха. К остатку прибавляют 5 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и нагревают на плитке до появления ее паров. После охлаждения остаток смывают водой в стакан емкостью 250 мл, разбавляют водой примерно до 100 мл, нагревают до кипения и кипятят до получения прозрачного раствора. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл, промывают остаток несколько раз водой, фильтр с осадком сжигают и золу прокаливают в платиновом тигле при красном калении. Остаток смачивают фтористоводородной кислотой, выпаривают досуха, вводят 1—2 капли серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и выпаривают досуха на песочной бане.

Остаток растворяют при нагревании в 10 мл воды, раствор фильтруют в ту же мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и фотометрируют при 670,8 нм.

Примечание. Селективность определения лития зависит от прибора. Ниже приведены факторы селективности при определении лития с помощью различных приборов. Фактор селективности — это отношение по массе сопутствующего и определяемого ионов, дающее ошибку определения $\leq 5\%$.

Факторы селективности при определении лития в присутствии калия, натрия и кальция

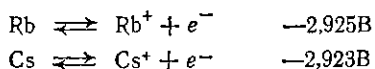
Тип прибора	Факторы селективности при определении лития в присутствии		
	К	Na	Ca
Фотометр с интерференционными светофильтрами	2 000—7 800	640—5 200	100—100
Спектрофотометр на основе монохроматора УМ-2	150 000	77 000	1 600
Спектрофотометр Бекмана	3 300	4 500	—

Литература

1. Горшков В. И., Кузнецов И. А., Панченков Г. М. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 417—421.
2. Holzapfel H., Ehrhardt H., Tischner W. J. prakt. Chem., 1962, 4, v. 18, p. 62—71.
3. Васильев П. И. Методы ускоренного анализа силикатов. М., Гостеол-издат, 1951, с. 25—28.
4. Анализ минерального сырья. Под ред. Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского. М., Госхимиздат, 1959, с. 114—117.
5. Назаренко В. А., Филатова В. Я. ЖАХ, 1950, т. 5, с. 234—237.
6. Назаренко В. А. и др. Сборник научных трудов Государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ). Т. 2. М., Металлургиздат, 1959, с. 177—188.
7. Дзиомко В. М., Зеличенко С. Л., Маркович И. С. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 937—941.
8. Кузнецов В. И. ЖАХ, 1948, т. 3, с. 295—302.
9. Адамович Л. П., Алексеева Т. Т. Ученые записки Харьковского университета, т. 54, Труды химического факультета и научно-исследовательского института химии, ХГУ, 1954, т. 12, с. 209—214.
10. Thomason P. F. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 1527—1530.
11. Николаев А. В., Сорокина А. А. ДАН СССР, 1951, т. 77, с. 427—428.
12. Guter G. A., Hammond G. S. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 5166—5167.
13. White C. E., Fletcher M., Parks J. Anal. Chem., 1951, v. 23, p. 478—481.
14. Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Мелентьева Е. В. ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1314—1316.
15. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Госхимиздат, 1959, с. 131—136.
16. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., «Химия», 1967, с. 200—201.
17. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ. М., Госхимиздат, 1959, с. 187—190.
18. Панченков Г. М., Кузнецова Е. М., Акшинская Н. В. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 424—426.
19. Полуэктов Н. С., Мешкова С. Б., Полуэктова Е. Н. Аналитическая химия литья. М., «Наука», 1975. 204 с.
20. Панченков Г. М., Горшков В. И., Кукланова М. В. ЖФХ, 1958, т. 32, с. 361—367, 616—619.

РУБИДИЙ Rb И ЦЕЗИЙ Cs

Рубидий и цезий проявляют положительную валентность 1. Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °С (относительно стандартного водородного электрода) имеют следующие значения:



Металлические рубидий и цезий — чрезвычайно сильные восстановители. Ионы этих металлов могут быть восстановлены в растворе только электролизом.

Гидроокиси RbOH и CsOH очень хорошо растворимы в воде и являются сильными основаниями.

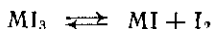
Возможности разработки химических методов количественного определения ионов Rb и Cs при их совместном присутствии и в присутствии ионов других щелочных металлов ограничены. Ионы Rb и Cs образуют сравнительно немного малорастворимых соединений, не дают устойчивых комплексных соединений (известны только двойные соли), для них отсутствуют реакции окисления — восстановления.

Ионы рубидия и цезия бесцветны и по химическим свойствам аналогичны ионам калия; все они осаждаются хлорной кислотой, платинохлористоводородной кислотой, гексанитрокобальтатом (III) натрия, тетрафенилборнатрием, гексанитродифениламином и другими реагентами. Соединения рубидия по растворимости занимают промежуточное положение между соответствующими соединениями калия и цезия. Для цезия имеются реагенты, которые позволяют обнаружить его достаточно уверенно в присутствии рубидия и калия. Некоторые соли рубидия и цезия представляют собой хорошо сформированные кристаллы, что используют для их микрорентгеновского обнаружения.

Трудности разделения калия, рубидия и цезия связаны с большим сходством свойств их соединений. Наиболее удовлетворительное разделение рубидия и цезия достигается различными хроматографическими методами. Для разделения применяют органические и неорганические катиониты (например, фосфат циркония, молибдофосфат аммония). Ионы Fr, Cs и Rb разделяют [1] на катионите КУ-1, ионы Li, Na, K, Rb и Cs также удается разделять на катионитах [2, 3].

Осадки хлороплатинатов калия, рубидия и цезия $M_2[PtCl_6]$ имеют желтый или оранжевый цвет. Хлороплатинаты рубидия и цезия менее растворимы, чем хлороплатинат калия. Насыщенным водным раствором хлороплатината калия обнаруживают ионы рубидия и цезия в присутствии ионов калия.

Рубидий и цезий образуют триоидиды MI_3 . Они диссоциируют по уравнению



Триоидид CsI_3 значительно более устойчив, чем триоидид RbI_3 . Это дает возможность отдельно определять цезий и рубидий титриметрическим методом.

Тетраиодовисмутит калия осаждает ионы цезия из водных растворов и из растворов в концентрированной уксусной кислоте в форме $Cs_3Bi_2I_9$. На образовании этого соединения основаны гравиметрические, титриметрические, а также фотометрические методы определения цезия. Определению не мешают ионы Rb (не более чем трехкратные количества), а также ионы Li, Na, K, Mg, Ca и Al.

Ионы рубидия и цезия осаждаются растворами галогенидных комплексов олова(IV) в виде соединений M_2SnX_6 ($X=Cl, Br, I$). Эти комплексы применяют для отделения рубидия и цезия от калия. Ионы рубидия и цезия образуют характерные кристаллы с галогенидами других элементов (хлориды золота и палладия, хлориды золота и серебра). Гексахлортеллуристая кислота H_2TeCl_6 осаждает ионы цезия из растворов в 11—12 н. соляной кислоте, при этом не мешают небольшие количества ионов калия [4].

Вольфрамокремневая кислота осаждает из раствора в 6 н. соляной кислоте только ионы цезия в виде $Cs_4[Si(W_3O_{10})_4] \cdot xH_2O$ [5], аналогичная соль рубидия более растворима. Удастся отделить 0,01—0,02 г CsCl от 0,02—0,03 г RbCl. Мешает определению NH_4^+ не мешают ионы лития и щелочноземельных металлов.

Молибдокремневая кислота образует с ионами Rb, Cs, NH_4 , K и Ti^{IV} при определенных условиях кристаллы, что используют для их микрокристаллоскопического обнаружения.

Ионы Cs из растворов в H_2SO_4 практически количественно осаждаются с молибдосиликатом аммония [6]. Это было использовано для выделения Cs из растворов солей калия, ионы которого не осаждаются. Молибдофосфаты рубидия и цезия менее растворимы, чем молибдофосфат калия. В виде этих соединений иногда выделяют рубидий и цезий при выполнении анализа.

При добавлении к $Cd_2[Fe(CN)_6]$ в 5%-ном растворе иодида калия раствора соли цезия образуется осадок $Cs_2Cd[Fe(CN)_6]$ белого цвета [7, 8]. В виде этого соединения возможно обнаружение и нефелометрическое определение 0,02—0,2 мг цезия в 10 мл конечного раствора. Не мешают определению ионы Li, Na и 100-кратные количества ионов K, мешают 10-кратные количества ионов NH_4^+ и

Rb и ионы тяжелых металлов, образующие осадки с ионами $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Гексанитровисмутит серебра — натрия $\text{Na}_2\text{AgBi}(\text{NO}_2)_6$ количественно осаждает ионы Rb и Cs. Образующиеся желтые кристаллические осадки непостоянного состава отличаются малой растворимостью. Реагент применяют для отделения рубидия и цезия от калия.

Для выделения рубидия и цезия из разбавленных водных растворов их соосаждают с гексанитрокобальтатом(III) калия. Для этого к анализируемому раствору при температуре ниже 10°C прибавляют $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Гексанитрокобальтаты(III) рубидия и цезия менее растворимы, чем гексанитрокобальтат(III) калия. Метод позволяет выделять 1—10 мг рубидия и цезия из 10 л раствора. Он был применен при определении рубидия в морской воде.

Тетрафенилборат натрия $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Na}$ при определенных условиях количественно осаждает ионы K, Rb и Cs, его применяют для гравиметрического, а также титриметрического определения этих элементов [9, 10].

Трифенилцианоборат натрия $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]\text{Na}$ почти количественно осаждает ионы Cs^+ [11]. Белый, сравнительно крупнокристаллический осадок выделяется тотчас при добавлении к 0,005 М раствору Cs_2SO_4 профильтрованного 3%-ного раствора реагента. Произведение растворимости трифенилцианборцезия составляет $3 \cdot 10^{-6}$. Соль $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]\text{Cs}$ приблизительно в 100 раз более растворима, чем соль $[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]\text{Cs}$. Реагент не осаждает ионы Rb из $1,4 \cdot 10^{-2}$ М раствора Rb_2SO_4 . Но ионы Rb соосаждаются с $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]\text{Cs}$. Ионы K не осаждаются из 5%-ного раствора KNO_3 . Не осаждаются ионы Ca, Sr, Ba, Mg, Ni, Co, Mn^{II} , Zn, Fe^{II}, ^{III}, Cd, Pb, Cu^{II} , U^{VI}, Al, Ce^{III} , Cr^{III} , Bi. Осаждаются ионы Ti^{II} , Ag, Cu^{I} . Осадок $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{B}(\text{CN})]\text{Cs}$ легко растворим в ацетоне и смеси воды и ацетона (1 : 1), практически нерастворим в бензоле, сравнительно мало растворим в диоксане. Трифенилцианоборат натрия применяют для обнаружения и гравиметрического определения цезия; при этом всегда получают заниженные результаты. Определение цезия можно заканчивать аргентометрическим или таллометрическим титрованием.

Гексанитродифениламин (дипикриламин) в виде натриевой соли дает характерные осадки с ионами калия, рубидия, цезия и таллия(I). Ионы Na, Li, Mg и щелочноземельных металлов не осаждаются. Ионы Al, Fe^{III} , Cr^{III} , Ni, Co, Bi и Hg дают аморфные осадки. Реагент используют для обнаружения и фотометрического определения рубидия и цезия.

Ионы цезия изоморфно соосаждаются [12] с малорастворимыми дипикриламинатами NH_4^+ , K, Rb и Ti^{II} . Дипикриламинаты таллия и аммония можно применять как носители для выделения следов цезия (12 мкг) из очень разбавленных растворов. Дипикриламинат цезия экстрагируют нитробензолом из водных щелочных растворов [13]. Это позволяет отделять небольшие количества радиоактивного

цезия от многочисленных долгоживущих продуктов деления и больших количеств урана. Большие количества ионов натрия в растворе уменьшают экстрагируемость цезия.

Гексанитрогидразобензол в виде мононатриевой соли (насыщенный водный раствор) осаждает ионы Rb, Cs и K, его используют для фотометрического определения этих элементов [14]. Отфильтрованные осадки растворяют в ацетоне и измеряют оптическую плотность полученных растворов. Можно определять 10—130 мкг Rb или Cs. Определению не мешают небольшие количества ионов Na и сравнительно большие количества ионов Li, Ca, Sr, Ba и Mg.

Пикриновую и пикролоновую (в виде этанольных растворов) кислоты применяют для микрокристаллоскопического обнаружения ионов рубидия и цезия. Однако ионы натрия, аммония и калия образуют аналогичные кристаллы.

Дилитуровая кислота (5-нитробарбитуровая кислота), 2,4-динитрофенол, 2,4,6-трипнито-*m*-крезол, 2,4,6-тринитрорезорцин, динитробензофуросан применяют для микрокристаллоскопического или капельного обнаружения ионов рубидия и цезия. Все эти реагенты мало селективны. Определению мешают ионы многих элементов.

Винная кислота или гидротартрат натрия выделяют из нейтральных растворов солей рубидия или цезия белый кристаллический осадок гидротартрата $\text{RbHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ или $\text{CsHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$. Они легко растворяются в минеральных кислотах, но мало растворимы в воде или уксусной кислоте. Аналогично осаждаются ионы K и NH_4^+ . Гидротартраты всех этих элементов легко образуют пересыщенные растворы.

Ионы рубидия и цезия восстанавливаются на ртутном капельном электроде в водных растворах при очень низких потенциалах. Полярграфическое определение рубидия и цезия в водных растворах оказывается невозможным. В среде 80%-ного изопропанола на фоне 0,1 *M* раствора гидроокиси лития потенциал полуволны для ионов цезия находится при $-2,03$ В, а для ионов рубидия при $-1,97$ В (20—30 °C) относительно насыщенного каломельного электрода [15] и полярграфическое определение рубидия или цезия возможно. Когда они находятся в растворе одновременно, то полярграфически определяется их сумма.

Соли рубидия окрашивают пламя в красно-фиолетовый цвет, визуальную окраску невозможно отличить от окраски пламени солями калия. В спектре имеются характерные для рубидия линии при 421,6 и 420,2 нм. Соли цезия окрашивают пламя в фиолетово-голубой цвет, в спектре имеются характерные линии при 459,3 и 455,5 нм. Определение рубидия и цезия пламенно-фотометрическим [16] и спектральными методами принадлежит к наиболее надежным аналитическим методам, их широко используют при анализе различных материалов.

Пламенно-фотометрический метод позволяет определять рубидий и цезий в присутствии других щелочных и щелочноземельных металлов. Этот метод был успешно применен для определения небольших количеств цезия в различных горных породах [17, 18]. Надежные химические методы обнаружения и количественного определения рубидия в присутствии других щелочных металлов отсутствуют. Химические методы обнаружения и определения цезия имеют вспомогательное значение.

Рубидий и цезий определяют нейтронно-активационным методом в горных породах, минералах и метеоритах [19].

Аналитической химии рубидия и цезия посвящена монография [20]. 2-Теноилтрифторацетон селективно экстрагирует ионы Cs [21].

Селективная экстракция цезия 2-теноилтрифторацетоном

Цезий и другие щелочные металлы экстрагируются растворами 2-теноилтрифторацетона в нитрометане или нитробензоле при кислотности водной фазы $\text{pH} = 8,7-9,0$. При $\text{pH} > 9$ реагент разлагается. В присутствии ЭДТА цезий (щелочные металлы) можно отделить от многих ионов, образующих устойчивые комплексонаты и остающихся в водной фазе. Отделению цезия не мешают хлориды, сульфаты и нитраты в концентрации ≤ 1 М. Из органической фазы цезий реэкстрагируют кислотой. В оптимальных условиях щелочные элементы экстрагируются (в скобках указаны количества элементов, взятых для отделения): литий — 94,4% (13,6 мг), натрий — 44,8% (112 мг), калий — 82,1% (10,8 мг), рубидий — 92,2% (6,2 мг), цезий — 99,5% (7,4 мг). Метод рекомендован для отделения цезия от продуктов деления урана для получения высокоактивных препаратов ^{137}Cs и для выделения цезия из сточных вод переработки ядерного горючего перед их захоронением.

Реактивы

Гидроокись лития, 1 н. раствор.

Карбонат натрия, 2 н. раствор.

2-Теноилтрифторацетон, 0,5 М раствор в нитрометане или нитробензоле.

Выполнение отделения. К анализируемому раствору прибавляют 5 мл раствора гидроокиси лития, разбавляют раствором карбоната натрия до объема 10 мл и экстрагируют 3 мин равным объемом экстрагента. Равновесное pH водной фазы должно быть 8,7—9,0.

Примечание. В присутствии посторонних (не щелочных) ионов перед введением экстрагента вводят ЭДТА в количестве, достаточном для маскирования сопутствующих ионов. Органическую фазу отделяют центрифугированием.

Гравиметрическое определение рубидия в сцинтилляторах с помощью тетрафенилбората натрия

Тетрафенилборат натрия при $pH = 3-6$ осаждает рубидий в виде малорастворимого соединения $[B(C_6H_5)_4]Rb$. Осадок устойчив при нагревании до $240^\circ C$, обычно его высушивают до постоянной массы при $105-130^\circ C$. Фактор пересчета на рубидий 0,2112. Определению в присутствии ЭДТА не мешают ионы лития, натрия, магния, кальция, бария, кадмия, меди, марганца(II), свинца, кобальта, никеля, цинка, железа, хрома(III), алюминия, мышьяка(III), сурьмы(III), олова(IV), титана, урана(VI). Определению мешают ионы аммония, ртути(I), таллия(I), тория, калия, цезия. В присутствии ионов аммония рубидий осаждают в щелочном растворе с добавлением формалина и при нагревании.

Предлагаемый метод определения рубидия в сцинтилляторах предусматривает отделение таллия ионообменной хроматографией и удаление ионов аммония щелочью.

Реактивы

Азотная кислота плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$.

Соляная кислота плотностью $1,17 \text{ г/см}^3$.

Бромат натрия, $0,001 \text{ M}$ раствор в 2 M соляной кислоте.

Анионит AG1X8 в Cl-форме.

Уксусная кислота, $0,1 \text{ M}$ раствор.

Бромкрезоловый пурпурный, $0,01\%$ -ный этанольный раствор.

Едкий натр, $0,1 \text{ M}$ раствор.

Тетрафенилборат натрия, $0,1 \text{ M}$ раствор.

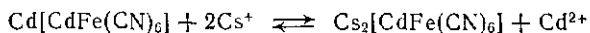
Тетрафенилборат рубидия, насыщенный водный раствор.

Выполнение определения. Навеску кристаллов, содержащую $1-10 \text{ мг}$ рубидия, растворяют в 100 мл горячей воды, вводят азотную кислоту в количестве, достаточном для перевода иодида натрия в нитрат и выделения иода, и нагревают раствор до удаления иода. Раствор упаривают досуха, вводят $1-2 \text{ мл}$ соляной кислоты и вновь упаривают досуха. Остаток растворяют в 75 мл раствора бромата натрия в соляной кислоте и пропускают через колонку с анионитом. Смола промывают раствором бромата натрия в соляной кислоте, элюат собирают и упаривают досуха.

Остаток растворяют в 90 мл воды, прибавляют 3 капли уксусной кислоты, 3 капли раствора индикатора и раствор едкого натра до $pH = 6,5$. К раствору прибавляют 8 мл раствора тетрафенилбората натрия по каплям при постоянном перемешивании. Осадок оставляют на 30 мин , отфильтровывают в стеклянный тигель с плотным пористым дном, промывают насыщенным раствором тетрафенилбората рубидия (не больше 50 мл), затем примерно 1 мл воды и высушивают при $110^\circ C$ до постоянной массы. С использованием фактора пересчета вычисляют содержание рубидия в осадке.

Титриметрическое определение цезия в поллуците

Метод основан на способности гексацианоферрата кадмия $\text{Cd}[\text{CdFe}(\text{CN})_6]$ количественно обменивать ионы кадмия, находящиеся во внешней сфере комплекса, на ионы цезия с образованием менее растворимой соли:



При этом в раствор переходят ионы кадмия в количестве, эквивалентном количеству ионов цезия. Определение заканчивают титрованием ионов кадмия раствором $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Можно также осадить кадмий сероводородом, промытый осадок растворить в соляной кислоте и затем определить кадмий комплексонометрическим титрованием.

Метод пригоден для определения цезия в поллуците — силикате алюминия — цезия $\text{H}_2\text{Cs}_4\text{Al}_4(\text{SiO}_3)_9$. Определению мешают ионы Rb, 4-кратные количества ионов K, ионы Cu, Zn, Fe и другие, образующие малорастворимые ферроцианиды, не мешают ионы Na, Mg, Ca и Al.

Реакцию ионного обмена проводят в нейтральной или сернокислой среде, пропуская анализируемый раствор через порошкообразный гексацианоферрат(II) кадмия.

Реактивы

Фтористоводородная кислота, концентрированная.

Серная кислота, разбавленная 1:3.

Гексацианоферрат(II) кадмия, кристаллический. В стакан емкостью 2 л помещают 300 мл раствора, содержащего 40,69 г сульфата кадмия и 48 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³. К раствору прибавляют небольшими порциями при постоянном перемешивании механической мешалкой 300 мл раствора, содержащего 38,50 г гексацианоферрата(II) натрия. Смесь разбавляют водой до 1 л, тщательно перемешивают и оставляют на ночь. Осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера с фильтром «синяя лента», промывают дистиллированной водой до удаления ионов SO_4^{2-} и высушивают на воздухе. Препарат хранят в склянке с притертой пробкой; он не гигроскопичен и не изменяется при хранении.

Сульфат аммония, 50%-ный раствор.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Гексацианоферрат(II) калия, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 0,05 М раствор.

Гексацианоферрат(III) калия, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 1%-ный раствор.

Дифениламин, 1%-ный раствор в концентрированной серной кислоте.

Сульфат цинка, 0,075 М раствор.

Выполнение определения. Выделение цезия из поллуцита. Навеску тонкоизмельченного и высушенного до постоянной массы при 105—110 °С поллуцита 0,2—0,3 г обрабатывают в платиновой чашке, при нагревании на песочной бане, четырьмя порциями по 5 мл фтористоводородной кислоты, добавляют 3 мл серной

кислоты и выпаривают содержимое чашки до появления паров H_2SO_4 . Остаток охлаждают, растворяют в 10 мл воды, нерастворимые вещества отделяют на фильтре «синяя лента» и промывают водой. Общий объем фильтрата и промывных вод должен составлять 50 мл.

В стеклянный тигель с пористым дном № 3 или № 4, вставленный в колбу Бюхнера, помещают 10 г гексацианоферрата(II) кадмия, смачивают его небольшим количеством воды и при слабом отсасывании уплотняют соль на дне фильтра. Анализируемый раствор нагревают до 60—70 °С и пропускают через слой гексацианоферрата(II) кадмия на фильтре со скоростью 1 капля за 4—5 с, регулируя скорость с помощью водоструйного насоса. Промывают 3—4 порциями по 5—6 мл горячей воды. Промывные воды присоединяют к фильтрату, общий объем раствора должен составлять 70—80 мл.

Титрование кадмия. К полученному раствору в конической колбе емкостью 300 мл прибавляют 10 мл раствора сульфата аммония, 10 мл соляной кислоты и при энергичном перемешивании приливают из бюретки около 20 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Раствор с осадком $5\text{Cd}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot (\text{NH}_4)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ оставляют на 5—10 мин, прибавляют 0,5 мл раствора $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 3—4 капли раствора дифениламина и оттитровывают избыток ионов $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ раствором сульфата цинка до появления сиреневой окраски, после чего добавляют избыток реактива 4—5 капель. Вновь приливают из бюретки раствор $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ до перехода сиреневой окраски раствора в зеленоватую, переходящую в сиреневую от одной капли раствора сульфата цинка.

В тех же условиях устанавливают соотношение объемов растворов гексацианоферрата(II) калия и сульфата цинка. Концентрацию раствора гексацианоферрата калия устанавливают по стандартному раствору сульфата кадмия.

Расчет. Содержание цезия (x , в %) вычисляют по формуле:

$$x = (V_1 - V_2 f) T F \cdot 100 / g$$

где V_1 — объем 0,05 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, израсходованного на титрование, мл; V_2 — объем 0,075 М раствора сульфата цинка, израсходованного на титрование, мл; f — фактор пересчета 1 мл раствора сульфата цинка на 1 мл раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (1 мл 0,075 М раствора ZnSO_4 эквивалентен 1 мл 0,05 М раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в этом случае $f = 1$); T — титр раствора $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ по кадмию, г/мл; F — фактор пересчета кадмия на цезий, равный 2,365; g — навеска поллукита, г.

Пламенно-фотометрическое определение рубидия и цезия

Рубидий и цезий определяют эмиссионным методом по линиям Cs 852,1 нм, Rb — 780,0 нм или 794,8 нм в низкотемпературном пламени (смесь светильного газа с воздухом).

Ниже приведены факторы селективности при определении рубидия и цезия.

Элемент	Длина волны, нм	Факторы селективности при определении рубидия и цезия в присутствии							
		Li	Na	K	Rb	Cs	Ca	Sr	Ba
Rb	794,8	9350	5800	260	—	700	2800	700	78
Cs	852,1	5300	1280	465	200	—	2000	1070	40

Рекомендуемый метод пригоден для определения $\geq 10^{-3}\%$ рубидия и цезия по методу добавок при одновременном учете фона рассеянного света. Добавки цезия и рубидия вносят отдельно для исключения взаимного их влияния; кроме того, измеряют фон у основания аналитических линий и величину его учитывают.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида рубидия, 1 мл соответствует 100 мкг рубидия.

Стандартный раствор хлорида цезия, 1 мл соответствует 100 мкг цезия.

Фтористоводородная кислота, 48%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Выполнение определения. Навеску 1 г измельченного образца нагревают в платиновой чашке с 10 мл фтористоводородной кислоты и 2 мл серной кислоты до разложения образца и удаления кислот. Сухой остаток обрабатывают 15 мл воды, нагревают до кипения, охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 25 мл. Раствор разбавляют водой до метки, фильтруют через сухой фильтр и для фотометрирования отбирают в один стакан 4 мл раствора, в четыре других стакана — по 3 мл раствора. В первый стакан добавляют 4 мл воды (раствор пробы), в следующие два стакана вводят соответственно 2,4 мл и 1,8 мл воды и 0,6 мл и 1,2 мл раствора хлорида рубидия. В оставшиеся два стакана прибавляют 0,3 мл и 0,6 мл раствора хлорида цезия и вводят в них соответственно 2,7 мл и 2,4 мл воды.

Растворы пробы фотометрируют поочередно по линиям Rb 794,8 нм и Cs 852,1 нм, сравнивая отсчеты для них с отсчетами для растворов, содержащих добавки рубидия и цезия. Содержание элементов находят графически или вычисляют.

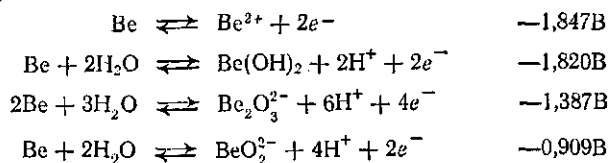
Примечание. При анализе образцов, содержащих 0,1—0,15% рубидия или цезия, раствор пробы разбавляют в 2—5 раз.

Л и т е р а т у р а

1. Поздняков А. А. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 647—648.
2. Старобинец Г. А., Мартинчик Г. С. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 538—543.
3. Holzapfel H., Ehrhardt H. J. prakt. Chem., 1963, 4, v. 21, p. 92—98.
4. Montgomery H. A. Analyst, 1960, v. 85, p. 687—688; пер. в сб. «Цезий», под ред. В. Е. Плюшева. М., Издательский институт, 1963, с. 195—196.
5. O'Leary W. J., Papish J. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1934, v. 6, p. 107—111.
6. Фабрикова Е. А. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 22—24.
7. Козлов А. С. В сб. «Редкие щелочные элементы». Новосибирск, АН СССР, Сибирское отделение. Химико-металлургический институт, 1960, с. 79—83.
8. Мижидийн Ю. Исследование комплексных ферропанидов кадмия и их использование в аналитической химии. Диссертация. МГУ, 1964, с. 112—115.
9. Титов В. Н., Цветков Н. А., Рысев А. П. Ассортимент реактивов на калий, рубидий, цезий. М., ИРЕА, 1967 с. 20—21.
10. Jensen K. J. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 1740—1747.
11. Havir J. Coll. Czech. Chem. Comm., 1961, v. 26, p. 1775—1783.
12. Коренман И. М., Шаталина Г. А. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 299—303.
13. Kyrš M., Pelčík J., Polonsky P. Coll. Czech. Chem. Comm., 1960, v. 25, p. 2642—2650; пер. в сб. «Цезий», под ред. В. Е. Плюшева. М., Издательский институт, 1963, с. 115—122.
14. Черкесов А. И. Ученые записки Саратовского университета, 1955, т. 42, с. 85—88.
15. Schöber G., Gutmann V. Mikrochim. Acta, 1958, № 3, p. 319—320; пер. в сб. «Цезий», под ред. В. Е. Плюшева. М., Издательский институт, 1963, с. 205—206.
16. Полуэктов Н. С. Методы анализа по фотометрии пламени. М., Госхимиздат, 1959, с. 156—161.
17. Фабрикова Е. А. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 41—44; 1961, т. 16, с. 22—24.
18. Лебедев В. И. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 272—274.
19. Cabell M. J., Smales A. A. Analyst, 1957, v. 82, p. 390—406.
20. Плюшев В. Е., Степин Б. Д. Аналитическая химия рубидия и цезия. М., «Наука», 1975. 224 с.
21. Crowter P., Moore F. L. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 2081—2085.

БЕРИЛЛИЙ Be

Бериллий проявляет положительную валентность 2. Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С имеют следующие значения (относительно стандартного водородного электрода):



В кислых растворах находятся ионы Be^{2+} , в слабокислых растворах — ионы BeOH^+ , $\text{Be}_2\text{OH}^{3+}$, Be_2O^{2+} и др. В щелочных растворах образуются бесцветные анионы BeO_2^{2-} , $\text{Be}_2\text{O}_3^{2-}$ и др. (рис. 1).

Гидроокись бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ обладает амфотерными свойствами. Она начинает осаждаться при рН около 6 из 0,01 М растворов солей бериллия и снова растворяется при рН около 13,5.

Ионы бериллия обнаруживают очень большое сходство с ионами алюминия. Долгое время разделение бериллия и алюминия было очень трудной аналитической задачей. После того как в практику аналитической химии была введена ЭДТА, которая образует с алюминием устойчивое комплексное соединение, а с бериллием малоустойчивое, методы разделения обоих элементов существенно упростились. ЭДТА применяют для маскировки ионов Al , а также ионов многих других элементов при обнаружении и количественном определении бериллия. Гидроокись бериллия количественно осаждается [1] аммиаком при $\text{pH} = 8,5$ из растворов, содержащих избыток ЭДТА. Ионы двух-, трех- и четырехвалентных элементов образуют устойчивые комплексы и остаются в растворе. ЭДТА не маскирует ионы Ti^{IV} , Sn^{IV} и Cr^{III} . Промытый осадок гидроокиси бериллия прокаливают и взвешивают в форме BeO .

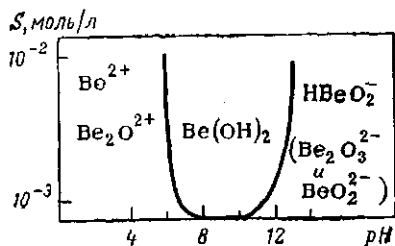
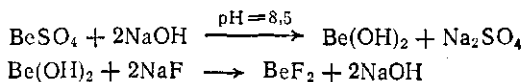


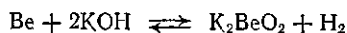
Рис. 1. Зависимость растворимости гидроокиси бериллия $\text{Be}(\text{OH})_2$ от рН.

Гидроокись $\text{Be}(\text{OH})_2$ при добавлении избытка NaF переходит в очень мало диссоциирующий фторид, при этом в эквивалентном количестве образуется NaOH :



Выделившийся NaOH оттитровывают потенциометрически раствором H_2SO_4 . Мешают ионы Al , Zr , U , Th и лантаноидов. Указанные реакции протекают не совсем стехиометрически и метод является эмпирическим. Однако при строгом соблюдении условий метод дает удовлетворительные результаты. Раствор H_2SO_4 стандартизируют по металлическому бериллию.

Металлический бериллий легко растворяется в кислотах или щелочах:



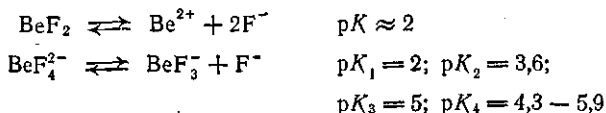
Измеряя объем выделившегося водорода (или измеряя увеличение давления в замкнутом пространстве известного объема), находят количество бериллия. Таким путем определяют количество металлического бериллия в шлаках и осадках. Мешает определению металлический алюминий. Если анализируемый материал содержит карбид или нитрид бериллия (Be_2C , Be_3N_2), то необходимо вводить поправку.

Бериллий количественно осаждается [2] при $\text{pH} = 5,5$ в виде кристаллического фосфата BeNH_4PO_4 из растворов, содержащих ЭДТА. В растворе остаются ионы Mg , Ca , Fe , Al , Cu , Ni и др. Отфильтрованный и промытый осадок прокаливают и взвешивают в форме $\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Гравиметрический фосфатный метод применяют для определения бериллия в концентратах любого состава [3].

Бериллий количественно осаждают в виде кристаллического бериллийаммонийарсената $\text{BeNH}_4\text{AsO}_4$ постоянного состава из ацетатных растворов при $\text{pH} = 5,2$ в присутствии ЭДТА. Титруя арсенат обычным иодометрическим способом (в среде HCl , 1 : 3), находят содержание бериллия [4].

Бериллий образует различные комплексные соединения с неорганическими и органическими лигандами. Довольно устойчивы цитратные и тартратные комплексные соединения. Свежеосажденная гидроокись бериллия растворяется в растворах карбонатов щелочных металлов и снова осаждается при кипячении (отличие от гидроокиси алюминия).

Ионы бериллия образуют фторидные комплексы:



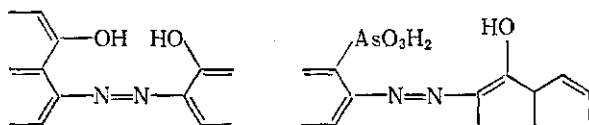
Карбонатный комплекс бериллия осаждается ионами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ в виде $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Be}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Это

соединение используют для гравиметрического определения бериллия [5, 6].

Бериллий взаимодействует с салициловой и сульфосалициловой кислотами, образуя устойчивые комплексные соединения. Эти реагенты применяют для титриметрического определения бериллия [7—9].

Урамил-N,N-диуксусная кислота образует с ионами бериллия два соединения, из которых нормальный комплексонат BeL имеет константу устойчивости $\lg K = 10,36$. Реагент применяют для амперометрического титрования бериллия в присутствии ионов Al , Ca , Mg , $\text{Fe}^{\text{II, III}}$, Mn^{II} , Ni , Co , Zn , Cu [10, 11].

Различные гидроксилсодержащие органические вещества являются реагентами на ионы бериллия, их применяют при определенных условиях для обнаружения и фотометрического определения бериллия. В качестве примера можно назвать II-резорцин и арсеназо I, содержащие следующие атомные группировки:



Арсеназо I образует с ионами бериллия при $\text{pH} = 6-6,5$ (уротропин) красно-фиолетовое соединение [12], сам реагент имеет розовую окраску. Обнаруживаемый минимум составляет $0,02 \text{ мкг Be}$ в 1 мл при разбавлении $1:5 \cdot 10^7$. Не мешают определению ионы Mg , Zn , Mn и щелочных металлов. Ионы Al маскируют тартратом или ЭДТА, ионы Fe^{III} , редкоземельных элементов, Cu — оксалатами, ионы U^{VI} — перекисью водорода. Арсеназо I применяют для обнаружения и фотометрического определения бериллия.

Торон взаимодействует [13] с ионами бериллия в молярном соотношении $3:2$. В реакцию вступают ионы BeOH^+ и пятизарядный анион реагента. Оптимальное значение pH составляет $12,5$. Константа комплексообразования равна $(4,5 \pm 0,4) \cdot 10^{18}$.

Фиолетово-голубая окраска $0,02\%$ -ного водного раствора бериллона II при $\text{pH} = 12-13$ переходит в присутствии ионов бериллия в светло-голубую [14]. Селективность реагента несколько повышается в присутствии ЭДТА. Однако мешают ионы Fe^{III} , которые не удается замаскировать другими веществами. Реагент применяют для обнаружения [14] и фотометрического определения бериллия [15].

По сравнению с бериллоном II его аналог бериллон IV более селективен, так как позволяет определять бериллий фотометрически при $\text{pH} = 5-7$. Определению не мешают ионы Al , Fe^{III} , Mn , Cu и Ni . Реагент применяют для определения $0,01-0,9\%$ Be в алюминиевых сплавах [16, 17].

n-Нитробензолазорцин взаимодействует [18] с ионами бериллия, вероятно BeOH^+ , в среде $0,5 \text{ н.}$ раствора NaOH в молярном

соотношении 1 : 1. Максимум светопоглощения растворов образовавшегося соединения бериллия находится при 490—500 нм, а растворов одного реагента в 0,5 н. растворе NaOH — при 450—460 нм. Окраска развивается быстро и устойчива по крайней мере 48 ч. Молярный коэффициент поглощения равен $3,14 \cdot 10^4$ (при 500 нм). Константа комплексобразования равна $(2,87 \pm 0,06) \cdot 10^{-3}$. Реагент применяют для обнаружения [19] и фотометрического определения бериллия [20—22].

Морин при $pH = 13$ образует с ионами бериллия флуоресцирующее в ультрафиолетовом свете соединение (флуоресценция зеленого цвета). Морин обладает высокой чувствительностью и позволяет определять небольшие количества бериллия в рудах и силикатных породах без его отделения от сопутствующих элементов, ионы которых маскируют [23—25]. Интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации бериллия. Она зависит также от концентрации морина, pH раствора и медленно уменьшается при стоянии раствора. Анализируемый и эталонный растворы необходимо готовить одновременно. Введение аскорбиновой кислоты, цитрат-ионов и ЭДТА позволяет определять микрограммовые количества бериллия в присутствии ионов Al, Ca, Mg, Mn, Mo, Cd и Zn (до 5 мг каждого), Fe (до 0,35 мг), Ti (0,2 мг) и Cr (0,03 мг). Реагент применяют для флуориметрического определения $\geq 10^{-5}\%$ Be в минеральном сырье [26].

Алюминон образует с ионами бериллия окрашенное в красный цвет соединение, которое используют для фотометрического определения этого элемента [27—31].

8-Оксихинолин не осаждает ионы бериллия из уксуснокислого буферного раствора с $pH = 5,7$. Его применяют для разделения бериллия и целого ряда элементов, ионы которых в этих условиях осаждаются (Al, Fe, Mo, W, U, Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Hg, Bi).

Ряд β -дикетон-ов образует с ионами бериллия малорастворимые соединения. 2,2-Диметилгександион-3,5 количественно осаждает ионы бериллия при $pH = 7—8$, его применяют для гравиметрического [32, 33] и титриметрического [34] определения бериллия.

Ацетилацетон образует с ионами бериллия довольно устойчивое соединение. Ацетилацетонат бериллия хорошо экстрагируется хлороформом в присутствии ЭДТА в слабощелочной среде ($pH = 9$). В этих условиях ионы Al, Cr, Co, Fe, Ni, Mn, Zn, Cd, Pb, Cu, Ca и Mg не экстрагируются. Это позволяет отделять бериллий от алюминия и других элементов [35, 36]. При отделении 4—24 мг BeO от 24—4 мг Al_2O_3 получены удовлетворительные результаты.

Для количественного определения бериллия применяют спектральные и радиоактивационные методы.

Обзор количественных методов определения бериллия см. в литературе [37].

Селективная экстракция и экстракционно-фотометрическое определение бериллия с помощью ацетилацетона

Ацетилацетон при $\text{pH} = 6-10$ образует с ионами бериллия комплексное соединение, растворимое в хлороформе и имеющее максимум светопоглощения при 295 нм; молярный коэффициент поглощения $3,16 \cdot 10^4$, молярное соотношение реагирующих компонентов 1 : 1. В присутствии ЭДТА реакция становится селективной на бериллий. Метод позволяет отделять и спектрофотометрически определять $\geq 0,25$ мкг бериллия с ошибкой $\pm 5\%$ в присутствии 1 мг UO_2^{II} , Pb, Ag, Cr, Mn, Fe^{III} , Co, Cu, Na, K, Ca, Sr, Ba, Mo, Zn, Al, фторидов, фосфатов, ацетатов, больших количеств сульфатов, нитратов, хлоридов и перхлоратов. Мешает определению цитрат-ион.

Реактивы

ЭДТА, 10%-ный раствор.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

Ацетилацетон, 5%-ный и 1%-ный водные растворы.

Хлороформ.

Азотная кислота, 16 М и 0,1 н. растворы.

Хлорная кислота, 60%-ный раствор.

Выполнение отделения и определения. К 50 мл анализируемого раствора, содержащего не более 10 мкг бериллия, прибавляют азотную кислоту до $\text{pH} = 0,5-1,0$, 2 мл раствора ЭДТА и 0,1 н. раствор едкого натра до $\text{pH} = 7-8$ по индикатору бромтимоловому синему. К раствору прибавляют 5 мл 5%-ного раствора ацетилацетона и создают $\text{pH} = 7-8$. Через 5 мин бериллий экстрагируют тремя порциями по 10 мл хлороформа, экстракты объединяют в платиновой чашке. К экстрактам прибавляют 15 мл воды, 2,0 мл 16 М азотной кислоты и 2,0 мл хлорной кислоты, выпаривают хлороформ на водяной бане и затем смесь кислот выпаривают досуха на плитке. Сухой остаток обрабатывают 2,0 мл смеси азотной и хлорной кислот и вновь упаривают досуха.

Для спектрофотометрического определения бериллия к сухому остатку прибавляют 15 мл 0,1 н. азотной кислоты и переносят в делительную воронку, вводят 1 мл раствора ЭДТА и нейтрализуют до $\text{pH} = 7$ раствором едкого натра. Вводят 2 мл 1%-ного раствора ацетилацетона и нейтрализуют до $\text{pH} = 7$. Через 5 мин экстрагируют тремя порциями хлороформа по 8 мл, экстракты объединяют и разбавляют хлороформом до метки в мерной колбе емкостью 25 мл. Экстракт переносят в делительную воронку, промывают дважды порциями по 50 мл раствора едкого натра встряхиванием в течение 30-60 с. Экстракт фильтруют через сухой бумажный фильтр в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность при 295 нм относительно хлороформа.

Калибровочный график строят в интервале концентраций 0,5-10 мкг бериллия, проводя растворы через все стадии, указанные в методике спектрофотометрического определения бериллия.

**Гравиметрическое определение малых количеств бериллия
в рудах и продуктах их переработки
с помощью 2,2-диметилгександиона-3,5**

2,2-Диметилгександион-3,5 образует с ионами бериллия при $\text{pH} = 7\text{--}8$ малорастворимое кристаллическое соединение состава $[\text{CH}_3\text{COSCOSC}(\text{CH}_3)_3]_2\text{Be}$. Осадок легко промыть и довести до постоянной массы при $45\text{--}55^\circ\text{C}$; при температуре выше $70\text{--}75^\circ\text{C}$ он сублимирует.

Метод с использованием ЭДТА применим для определения бериллия в рудах ($0,1\text{--}3\%$ Be). Определению $1\text{--}2$ мг бериллия в присутствии ЭДТА не мешают Al (600 мг), Fe^{III} (200 мг), Ca (30 мг), редкоземельные элементы (20 мг), U^{VI} (30 мг), Ti^{IV} (20 мг). Допустимо присутствие сульфат-, хлорид-, нитрат-, фторид-, ацетат-ионов (20 -кратные количества), карбонат-ионов (30 -кратные количества) и фосфат-ионов (100 -кратные количества). Определению мешает Sn^{II} , которое в условиях осаждения бериллия не маскируется ЭДТА. Однако олово сопутствует бериллию лишь в редких случаях.

Метод имеет следующие преимущества по сравнению с комплексно-фосфатным методом: 1) соединение строго определенного состава получают при однократном осаждении, что значительно сокращает продолжительность анализа; 2) кристаллическая структура осадка четко выражена, осадок легко промывается и доводится до постоянной массы при низкой температуре.

Фактор пересчета на бериллий $0,03096$.

Реактивы

Гидрофторид калия, KHF_2 , кристаллический.

Серная кислота, разбавленная (1 : 1).

Соляная кислота, разбавленная (1 : 1).

ЭДТА, 5%-ный раствор.

Аммиак, раствор разбавленный (1 : 1).

2,2-Диметилгександион-3,5, насыщенный раствор (готовят за 2—3 дня до применения для установления в нем keto-енольного равновесия).

Выполнение определения. Навеску анализируемого материала $0,25\text{--}1,0$ г (при содержании $0,05\text{--}0,5\%$ бериллия) сплавляют в платиновой чашке с пятикратным количеством гидрофторида калия в муфельной печи при $800\text{--}900^\circ\text{C}$. К плаву прибавляют 15 мл серной кислоты и раствор выпаривают до прекращения выделения густых белых паров.

Содержимое чашки переносят в стакан емкостью 400 мл, прибавляют 10 мл соляной кислоты, воду до объема 100 мл и нагревают до полного растворения солей. При необходимости раствор фильтруют (фильтр «белая лента») и охлаждают до комнатной температуры. Если в образце присутствует олово(II), то его отделивают осаждением из горячего кислого раствора сероводородом.

К раствору прибавляют 35—40 мл раствора ЭДТА, нейтрализуют раствором аммиака до $\text{pH} = 7-8$ по универсальной индикаторной бумаге и прибавляют раствор 2,2-диметилгександиона-3,5 (20—30 мл раствора на 1 мг бериллия). Перемешивают раствор струей воды (15—20 мл).

При добавлении реактива раствор мутнеет; через 2—3 ч осадок собирается в крупные рыхлые хлопья на дно стакана и раствор над ним становится совершенно прозрачным. Осадок отделяют на высушенном до постоянной массы стеклянном тигле с пористым дном № 4, промывают несколько раз холодной водой и высушивают до постоянной массы при 45—55 °С. С помощью фактора пересчета находят количество бериллия.

Титриметрическое определение бериллия с помощью 2,2-диметилгександиона-3,5

Осадок (см. пред. методику) можно растворить в соляной кислоте и выделившийся дикетон определить броматометрически в присутствии метилового красного. По точности метод приближается к гравиметрическому: при определении 0,87—2,60 мг бериллия ошибка $\leq 0,6\%$. Метод применен для определения 4—10% бериллия в сплавах.

Реактивы

Соляная кислота, разбавленная (1 : 1).
Бромид-броматная смесь, 0,1 М раствор.
Метилловый красный, 0,1%-ный раствор.
Остальные реактивы см. с. 62.

Выполнение определения. Осадок дикетоната бериллия, полученный, как описано выше, отфильтровывают на плотный фильтр, промывают несколько раз водой и смывают с фильтра в коническую колбу. Вводят в колбу 50 мл соляной кислоты, закрывают колбу пробкой и оставляют на 15—20 мин до полного растворения осадка. Раствор разбавляют водой до объема 150 мл, вводят 3 капли раствора метилового красного и титруют 0,1 М раствором бромид-броматной смеси до исчезновения окраски индикатора.

1 мл 0,1 М раствора бромид-броматной смеси эквивалентен 0,2253 мг Ве или 0,6253 мг ВеО.

Гравиметрическое определение бериллия в сплавах с помощью гексамминкобальтхлорида

Метод основан на образовании малорастворимого соединения карбонатного комплекса бериллия и гексамминкобальтхлорида. Определению не мешают ионы, образующие устойчивые этилендиаминтетраацетаты; в присутствии винной кислоты не мешают также Nb, Ta, Ti и Sn, образующие прочные тартратные комплексы.

Мешают фторид-ионы, образующие устойчивые фторидные комплексы с ионами бериллия, и большие количества ионов U^{VI} , осаждающихся вместе с бериллием в форме карбонатных комплексов.

Метод позволяет определять бериллий в берилловых концентратах, полупродуктах производства металлического бериллия и бериллиевых сплавах при содержании бериллия в навеске не менее 1 мг. Ошибка определения $\pm 0,5-2\%$.

Реактивы

Аммиак, 25%-ный раствор.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная (1 : 1).

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Хлорид аммония, кристаллический.

ЭДТА, насыщенный раствор.

Винная кислота, 10%-ный раствор

Карбонат аммония, насыщенный на холоду раствор.

Гексамминкобальтхлорид $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. В минимальном количестве воды растворяют 11 г $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, прибавляют 23 мл 25%-ного раствора аммиака, 7,4 г хлорида аммония и 1 г тщательно растертого активного угля. Смесь охлаждают на льду, прибавляют небольшими порциями 4 мл 30%-ной перекиси водорода, охлаждают до комнатной температуры, а затем нагревают 5 мин на водяной бане. Подкисляют смесь соляной кислотой (1 : 1), охлаждают, выделившийся осадок отфильтровывают и растворяют на фильтре горячей водой. Раствор нагревают до 80°C, прибавляют к нему соляную кислоту плотностью 1,19 г/см³ до сильноокислой реакции, охлаждают раствор, осадок $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ отфильтровывают, промывают этанолом и высушивают на воздухе. Готовят насыщенный водный раствор $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ и, разбавляя его, получают 0,2%-ный раствор.

Раствор для промывания, 60%-ный этанол, на 100 мл которого прибавлено 1 мл 2%-ного раствора гексамминкобальтхлорида.

Диэтиловый эфир.

Этанол, 96%-ный.

Выполнение определения. Навеску сплава, содержащую не менее 2 мг бериллия, растворяют при слабом нагревании в 10 мл соляной кислоты (1 : 1), прибавляют 3—5 капель азотной кислоты и выпаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают соляной кислотой (1 : 1), выпаривают досуха. Эту операцию обезвоживания кремневой кислоты повторяют еще раз.

Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают почти досуха, прибавляют к остатку 1 г хлорида аммония, 10—15 мл раствора ЭДТА, 5 мл раствора винной кислоты и нагревают. К прозрачному раствору прибавляют раствор карбоната аммония до полного растворения выпавшего вначале осадка.

К раствору прибавляют без перемешивания 1—2 мл насыщенного раствора гексамминкобальтхлорида и 2—5 капель этанола. Через 2—3 мин стакан покачивают, не смешивая слоев жидкости, добавляют избыток раствора реактива до появления оранжево-желтой окраски на границе раздела фаз, перемешивают и разбавляют водой до 2—3%-ной концентрации по сумме солей. Раствор с осадком оставляют на 1,5—2 ч, затем отфильтровывают на дове-

денном в вакуум-эксикаторе до постоянной массы тигле с пористым дном № 3 или № 4, количественно перенося осадок в тигель 0,2%-ным раствором гексамминкобальтхлорида. Стенки стакана и тигель ополаскивают 2—3 раза раствором для промывания порциями по 3—4 мл, затем 3 раза по 3 мл 96%-ного этанола и 2—3 раза диэтиловым эфиром.

Тигель с осадком переносят в вакуум-эксикатор и включают водоструйный насос на 25—30 мин; осторожно впускают через кран воздух в эксикатор. Тигель с осадком взвешивают.

Фактор пересчета $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Be}_2(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ на бериллий 0,0410, на окись бериллия 0,1138.

Титриметрическое определение бериллия с помощью салициловой или сульфосалициловой кислоты

Бериллий реагирует с салициловой и сульфосалициловой кислотами, образуя ряд устойчивых комплексных соединений. Эти соединения диссоциируют менее, чем соединения бериллия с хинализином, алюминоном, кислым ализариновым синим ББ, кислотным хромсиним К, хромоксан чисто-голубым БЛД (альберон) и др. Названные реагенты можно применять как индикаторы на бериллий. При титровании ионов бериллия солью салициловой или сульфосалициловой кислот при $\text{pH} = 9-10$ на 1 моль сульфата бериллия расходуется 3 моль титранта. Удобнее применять сульфосалициловую кислоту, так как она хорошо растворима в воде. В качестве металло-индикаторов лучше применять кислотный хромсиний К (предел определения Be 0,1 мкг/мл) и хромоксан чисто-голубой БЛД (предел определения Be 0,025 мкг/мл).

Необходимое значение pH лучше поддерживать при помощи аммиачно-хлоридного буферного раствора с $\text{pH} = 9-10$ или гликолевого и вероналового буферного раствора с $\text{pH} = 9,5-10$. Применение ацетатно-аммиачного буферного раствора недопустимо, так как при этом выпадает малорастворимый оксиацетат бериллия и окраска в точке эквивалентности изменяется нечетко.

Определению бериллия в присутствии ЭДТА не мешают Mg , Ca , Sr , Ba , Zn , Cd , Mn^{II} , Ni , Co и Hg^{II} . Допустимо присутствие 80-кратных количеств Al , не более 10 мг Fe^{III} (при больших количествах образуется осадок гидроокиси железа) и 40-кратных количеств Cu .

Реактивы

Сульфосалициловая кислота, 0,1 М раствор.

Хромоксан чисто-голубой БЛД (альберон), 0,1%-ный водный раствор.

Аммиачно-хлоридный буферный раствор ($\text{pH} = 9-10$). 20 г NH_4Cl и 100 мл 25%-ного раствора аммиака разбавляют водой до объема 1 л.

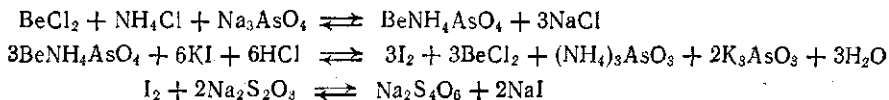
ЭДТА, 0,1 М раствор.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 4—15 мг бериллия, разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 50 мл. Отбирают пипеткой 15,0 мл раствора (при помощи груши) в коническую колбу емкостью 100—150 мл, разбавляют водой до объема 50 мл, вводят в колбу 1 мл раствора ЭДТА для связывания следов кальция, магния и др., 6 капель альберона и 10 мл аммиачно-хлоридного буферного раствора. Смесь нагревают до 70—80 °С и титруют сульфосалициловой кислотой до перехода красно-фиолетовой окраски в чисто-желтую. 1 мл 0,1 М раствора сульфосалициловой кислоты эквивалентен 0,300 мг бериллия.

Для титрования 1,0—5,0 мг бериллия в присутствии алюминия, меди или железа (III) к раствору прибавляют раствор ЭДТА с избытком 10%, устанавливают $\text{pH} = 6$, нагревают до 60—70 °С, вводят 6 капель альберона, буферный раствор и титруют сульфосалициловой кислотой. В присутствии меди раствор титруют до перехода сине-фиолетовой окраски в чисто-зеленую.

Титриметрический арсенатный метод определения бериллия в минералах и концентратах

Метод основан на осаждении ионов бериллия в виде бериллий-аммонийарсената в среде ацетатного буферного раствора при $\text{pH} = 5,2$ и последующем иодометрическом определении арсенат-ионов:



При однократном осаждении бериллия в виде $\text{BeNH}_4\text{AsO}_4$ в присутствии ЭДТА достигается практически полное отделение бериллия от ионов алюминия ($\text{Be} : \text{Al} = 1 : 8$), меди (1 : 50), никеля (1 : 8), железа (1 : 16). Для удержания ионов титана в растворе вводят дополнительно перекись водорода. Метод применим для определения больших количеств (более 2%) бериллия в бериллиевых концентратах, полупродуктах производства, сплавах.

Ошибка определения $\pm 1,5\%$, продолжительность одного определения 6—8 ч.

Реактивы

Гидрофторид калия, KHF_2 , кристаллический,
Серная кислота, разбавленная (1 : 1).
Перекись водорода, 3%-ный раствор.
ЭДТА, насыщенный раствор.

Нитрат аммония, кристаллический.
Арсенат натрия, кристаллический.
Аммиак, раствор разбавленный (1 : 1).
Ацетат аммония, 15%-ный раствор.
Нитрат серебра, 1%-ный раствор.
Соляная кислота, разбавленная (1 : 1) и (1 : 3).
Иодид калия, кристаллический.
Тиосульфат натрия, 0,1 н. раствор.
Крахмал, свежеприготовленный 0,5%-ный раствор.
Раствор для промывания, смесь 3%-ных растворов ацетата аммония и нитрата аммония.

Выполнение определения. К 0,5 г тщательно растертого анализируемого материала прибавляют 4—5 г гидрофторида калия, нагревают смесь в платиновой чашке до затвердевания, после чего нагревают ее в муфельной печи, сначала при температуре темно-красного каления, а затем при 700—800 °С до получения прозрачного плава. К охлажденному плаву прибавляют 15 мл серной кислоты, нагревают раствор на песочной бане до прекращения выделения паров серной кислоты, затем на горелке остаток вновь сплавляют в муфельной печи при 500 °С до получения прозрачного плава. Плав охлаждают, выщелачивают горячей водой в стакане емкостью 300 мл, разбавляют раствор водой до объема 70—80 мл, прибавляют 10 мл соляной кислоты, разбавленной 1 : 1, и нагревают до полного растворения твердых частиц.

К раствору прибавляют 2 мл перекиси водорода, 7 мл раствора ЭДТА, 10 г нитрата аммония, 5 г арсената натрия и перемешивают до растворения солей. Прибавляют раствор аммиака до появления не исчезающей при перемешивании мути и приливают при постоянном перемешивании 20 мл раствора ацетата аммония. Раствор с осадком кипятят 2—3 мин на слабом пламени горелки и выдерживают 1—2 ч на кипящей водяной бане. После охлаждения осадок отделяют на фильтре «синяя лента», промывают несколько раз промывной жидкостью до отрицательной реакции на арсенатионы (с AgNO_3 в нейтральной среде отсутствие образования арсената серебра шоколадного цвета). Осадок растворяют на фильтре в горячей соляной кислоте (1 : 3), фильтрат собирают в коническую колбу емкостью 300 мл, фильтр промывают той же соляной кислотой. Объединяют раствор, полученный при растворении осадка бериллийаммонийарсената, и промывные воды (общий объем составляет приблизительно 150 мл).

Полученный раствор охлаждают, прибавляют к нему 5 г иодида калия, колбу закрывают пробкой и помещают в темное место. Через 5 мин выделившийся иод титруют тиосульфатом натрия до появления бледно-желтой окраски, прибавляют несколько капель раствора крахмала и продолжают титровать тиосульфатом натрия до обесцвечивания.

1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия эквивалентен 0,45 мг бериллия или 1,25 мг окиси бериллия.

Амперометрическое титрование бериллия с помощью урамил-N,N-диуксусной кислоты

Ионы бериллия образуют с урамил-N,N-диуксусной кислотой (аминобарбитуровая-N,N-диуксусная кислота) два соединения: кислый комплексонат BeHL с $\lg K = 3,44$ и нормальный комплексонат с $\lg K = 10,36$ ($\mu = 0,1$; 20°C). При $\text{pH} = 5-6$ образуется преимущественно нормальный комплексонат. При этой кислотности на графитовом электроде, импрегнированном парафином, наблюдается ток окисления реагента при $E = 0,6-0,8$ В. Мешающее влияние Al , Ca , Mg , $\text{Fe}^{\text{II, III}}$, Mn^{II} , Ni , Co , Zn , Cu устраняют ЭДТА, не дающим тока окисления при $E = 0,6-0,8$ В. Определению $0,40$ мг Be не мешают (по массе) 200 -кратные количества Fe^{II} ; 100 -кратные Al , Mg , Fe^{III} , Zn , Cu ; 4 -кратные Co ; 2 -кратные Mn^{II} , Ni ; равные количества Ca . При определении $1,0-64,2$ мг Be ошибка соответственно $0,1-2,9$ мг Be . Метод применен для анализа сплавов $\text{Be}-\text{Al}-\text{Mg}-\text{Zn}$, содержащих $0,8-1,7\%$ Be .

Реактивы

Соляная кислота, разбавленная $1:3$.

ЭДТА, 5% -ный раствор.

Урамил-N,N-диуксусная кислота, $0,1$ М стандартизированный раствор.

Ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 5-6$).

Выполнение определения. Навеску сплава $50-100$ мг растворяют в минимальном количестве соляной кислоты при нагревании на песочной бане, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую $1,0-1,5$ мг Be , переносят в ячейку для титрования, вводят ЭДТА в количестве, достаточном для связывания всех компонентов сплава, прибавляют буферный раствор и титруют раствором урамил-N,N-диуксусной кислоты при потенциале $0,6-0,8$ В.

Фотометрическое определение бериллия с помощью алюминона

Алюминон (аммонийная соль ауринтрикарбоновой кислоты) образует с ионами бериллия комплексное соединение красного цвета, максимум светопоглощения растворов которого находится при 530 нм. Окрашенное соединение лучше всего получать при $\text{pH} = 4,6-5,4$, молярный коэффициент поглощения составляет $9,2 \cdot 10^3$. Для образования окрашенного соединения при концентрации $2-50$ мкг бериллия в 50 мл раствора необходимо прибавить 2 мл $0,4\%$ -ного раствора алюминона. В присутствии 100 мг ЭДТА определению бериллия не мешают Cu , Ni , Co , W (по 1000 мкг); Pb (5000 мкг), Mn , Mo (по 500 мкг), Cr^{III} , Cd (по 200 мкг); Bi (100 мкг), Al , Fe^{III} , Ti , Zr , Sb (по 50 мкг). Ниобий маскируют винной кислотой.

Определение бериллия в сплавах на основе ниобия

Реактивы

Стандартный раствор хлорида бериллия, 1 мл соответствует 5 мкг бериллия. ЭДТА, 5%-ный раствор.

Алюминон, 0,4%-ный раствор. Растворяют 1 г алюминона в 50—70 мл воды, добавляют 2 г бензойной кислоты, предварительно растворенной в 25 мл этанола, и 100 мл ацетатного буферного раствора с $\text{pH} = 5,1\text{--}5,3$. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки; хранят в склянке из темного стекла. Реактив пригоден 7—10 суток.

Ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 5,1\text{--}5,3$). Разбавляют водой до объема 100 мл 34 мл уксусной кислоты (плотность $1,05 \text{ г/см}^3$), прибавляют 32 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют раствор водой до объема 1 л.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Аммиак, раствор, разбавленный 1 : 3.

Винная кислота, 10%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В ряд мерных колб емкостью 50 мл вводят по 2 мл раствора алюминона, стандартный раствор хлорида бериллия, соответствующий 5—25 мкг бериллия, с интервалом 5 мкг, по 2 мл раствора ЭДТА, по 10 мл ацетатного буферного раствора и разбавляют растворы водой до метки. Измеряют оптическую плотность этих растворов с зеленым светофильтром относительно раствора, приготовленного аналогично и содержащего все компоненты в тех же количествах, как в стандартных растворах, но без бериллия. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Нагревают 0,1 г сплава в платиновом или кварцевом тигле в муфельной печи при $700\text{--}800^\circ\text{C}$. Полученные окислы сплавляют с 1,5—2,0 г пиросульфата калия до образования прозрачного плава. Охлажденный плав выщелачивают в стакане емкостью 100—150 мл при помощи 10 мл раствора винной кислоты, осторожно извлекают тигель стеклянной палочкой, ополаскивают его 10—15 мл горячей воды, прибавляют в стакан раствор аммиака до $\text{pH} = 6$ по универсальной индикаторной бумаге. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

В мерную колбу емкостью 50 мл помещают 2 мл раствора алюминона, 2 мл раствора ЭДТА и затем аликвотную часть раствора сплава (5—25 мкг Be). Затем прибавляют в колбу 10 мл ацетатного буферного раствора, разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность, как при построении калибровочного графика.

Содержание бериллия в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Определение бериллия в карбонатах кальция, стронция и бария, применяемых в электровакуумной промышленности

Ионы щелочноземельных элементов не реагируют с алюминоном и поэтому не мешают фотометрическому определению

бериллия. Ионы алюминия, почти всегда присутствующие в карбонатах щелочноземельных металлов, маскируют ЭДТА, вводимой до прибавления алюминона.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида бериллия, 1 мл соответствует 2 мкг бериллия.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Остальные реактивы см. в предыдущей методике.

Построение калибровочного графика. В 5 мерных колб емкостью 50 мл вводят от 1 до 5 мл с интервалом 1 мл, стандартного раствора хлорида бериллия, по 1 мл раствора алюминона, по 1 мл раствора ЭДТА, прибавляют по 10 мл ацетатного буферного раствора и разбавляют растворы водой до объема 25 мл. Нагревают растворы до 70—80 °С на песочной бане, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность каждого из растворов на универсальном фотометре или фотоэлектроколориметре при 530 нм по отношению к раствору, приготовленному аналогично и не содержащему бериллий. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску карбонатов 0,05—0,1 г осторожно обрабатывают в стакане емкостью 50 мл небольшими порциями соляной кислоты до прекращения выделения CO_2 . Раствор выпаривают досуха на песочной бане, остаток растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой 0,5 мл раствора, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и проводят все операции, описанные при построении калибровочного графика.

Содержание бериллия находят по калибровочному графику.

Определение бериллия в бронзе

Реактивы

Стандартный раствор хлорида бериллия, 1 мл соответствует 10 мкг бериллия.

Реактивный раствор. В мерную колбу емкостью 250 мл вводят 100 мл буферного раствора с $\text{pH} = 4,4$ (75 мл 0,1 н. раствора $\text{CH}_3\text{COOH} + 25$ мл 0,1 н. раствора аммиака) добавляют 1,25 г ЭДТА и 0,1055 г ауристрикарбоновой кислоты или 0,1182 г алюминона. После полного растворения добавляют в колбу до объема 250 мл тот же буферный раствор. При хранении в закрытой посуде в темноте реактивный раствор устойчив более 2 месяцев.

Азотная кислота, разбавленная 1:5.

Остальные реактивы см. в методике «Определение бериллия в сплавах на основе ниобия».

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 1—6 мл стандартного раствора хлорида бериллия, разбавляют водой до 6 мл, прибавляют 6 мл реактивного раствора. Смесь нагревают 5 мин на кипящей водяной бане или дают ей постоять 30 мин при комнатной температуре, охлаждают и измеряют оптическую плотность в кювете ($l = 1$ см) при 520 нм. Раствор сравнения готовят, смешивая равные объемы реактивного раствора с раствором, содержащим ионы меди в количестве, равном содержанию меди в аликвотной части.

По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску бронзы 0,10 г растворяют в небольшом количестве азотной кислоты, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Пе-

переносят 10 мл полученного раствора в мерную колбу емкостью 100 мл, добавляют раствор аммиака до появления слабой мути, которую растворяют в 1 капле азотной кислоты, и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую 20—50 мкг Ве, разбавляют водой до 6 мл и далее поступают как описано при построении калибровочного графика. Количество бериллия в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение бериллия в алюминиевых сплавах с помощью бериллона IV

Бериллон IV [бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-2)-1-окси-нафталин-6-иминодиуксусная-3-сульфокислота] образует с ионами бериллия соединение малинового цвета. Чувствительность реагента 0,02 мкг/мл бериллия. Соединение образуется в течение 5 мин и устойчиво около суток. Оптимальная кислотность $\text{pH} = 5-7$. Метод применен для определения 0,01—0,9% бериллия в алюминиевых сплавах. Мешающее влияние алюминия, железа, марганца, меди и никеля устраняют введением ЭДТА.

Реактивы

Стандартный раствор сульфата бериллия, 1 мл соответствует 2 мкг бериллия.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

ЭДТА, 10%-ный раствор.

Уротропин, 25%-ный раствор.

Бериллон IV, 0,1%-ный водный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят по 2—12 мкг бериллия в виде стандартного раствора с интервалом 2 мкг, 2 мл раствора ЭДТА, 10 мл раствора бериллона IV, 30 мл раствора уротропина и разбавляют водой до метки. Через 10 мин измеряют оптическую плотность при 530 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава 1 г растворяют сначала на холоду, а затем при нагревании в 40 мл соляной кислоты, прибавляют 5—6 капель азотной кислоты для полноты растворения. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую 3—11 мкг бериллия, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание бериллия находят по калибровочному графику.

Примечание. ЭДТА прибавляют из расчета 1 мл раствора на каждый миллилитр аликвотной части.

Флуориметрическое определение бериллия в минеральном сырье с помощью морина

Морин образует с ионами бериллия соединение, флуоресцирующее зеленым цветом при облучении растворов ультрафиолетовым светом. Реагент применяют для флуориметрического определения

бериллия в минеральном сырье после отделения бериллия одним из методов: осаждением сопутствующих ионов едким натром, сульфидом натрия, соосаждением бериллия с фосфатом титана, экстракцией ацетилацетоната бериллия четыреххлористым углеродом. Последний метод позволяет при $\text{pH} = 6-8$ в присутствии ЭДТА отделить бериллий от железа, алюминия, хрома, меди, ванадия. Отделению 0,2—2 мкг бериллия и определению $\geq 10^{-5}\%$ его в минеральном сырье не мешает до 800 мг железа и 50 мг титана.

Реактивы

Стандартный раствор сульфата бериллия, 1 мл соответствует 1 мкг бериллия. Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³, разбавленная 1:1 и 1:19.

Раствор для маскировки. В 80—90 мл воды последовательно растворяют 1 г метабисульфита калия или натрия, по 2,5 г лимонной и аскорбиновой кислот, 5 г ЭДТА и разбавляют водой до объема 100 мл. Раствор готовят непосредственно перед употреблением.

Едкий натр, 10%-ный и 5%-ный растворы.

Ализариновый синий, 0,05%-ный этанольный раствор.

Буферный раствор ($\text{pH} \approx 13$). Растворяют в воде 28,6 г борной кислоты, 96,0 г едкого натра и разбавляют водой до объема 1 л.

Морин, 0,02%-ный этанольный раствор; перед применением разбавляют этанолом в 10 раз.

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Смесь для сплавления. Кристаллический тетраборат натрия нагревают в чашке до получения вспученной массы, которую по охлаждению растирают и смешивают в соотношении 1:3 с безводным карбонатом натрия; хранят в плотно закрытой банке.

Гидрофторид калия, кристаллический.

Соляная кислота, плотность 1,17—1,19 г/см³.

ЭДТА, 15%-ный раствор.

Ацетилацетон.

Феноловый красный, 0,1%-ный этанольный раствор.

Аммиак, разбавленный 1:1.

Четыреххлористый углерод.

Промывная жидкость. 0,1%-ный раствор ЭДТА, имеющий $\text{pH} \approx 7$.

Хлорная кислота, 57%-ный раствор.

Построения калибровочного графика. В ряд делительных воронок помещают 0,1—1,0 мл стандартного раствора сульфата бериллия с интервалом 0,1 мл, вводят серную кислоту (1:19) до объема 2 мл, 2 мл маскирующего раствора, нейтрализуют 10%-ным раствором едкого натра до начала покраснения бумаги конго красной, прибавляют 5 капель раствора ализаринового синего и нейтрализуют 5%-ным раствором едкого натра до изменения окраски раствора из желто-коричневой в зелено-синюю. Вводят 1 мл буферного раствора, 1 мл раствора морина, разбавляют водой до объема 10 мл (или до объема 12 мл, если алиquotная часть равна 5 мл) и через 5 мин измеряют интенсивность флуоресценции. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К навеске пробы в платиновой чашке прибавляют по 1 мл азотной и серной плотностью 1,84 г/см³ кислот, 5—10 мл фтористоводородной кислоты, нагревают и выпаривают досуха. В зависимости от состава пробы ее разлагают одним из приведенных ниже способов с последующей экстракцией.

Сплавление со смесью карбоната и тетрабората натрия. К сухому остатку прибавляют 3—6 г смеси для

сплавления, нагревают до 1000 °С до образования жидкого прозрачного плава (10—15 мин). По охлаждении выщелачивают обработкой 10 мл серной кислоты (1 : 1), разбавляют в 3—4 раза водой, фильтруют в мерную колбу емкостью 25—250 мл и разбавляют водой до метки.

Сплавление с гидрофторидом калия. К остатку в чашке прибавляют 5—8 г гидрофторида калия, нагревают на плитке до затвердения расплавленной массы, переносят в муфельную печь, нагретую до 850—900 °С, и нагревают до получения прозрачного плава. По охлаждении прибавляют 8—10 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и нагревают на плитке до полного разложения остатка. Содержимое чашки упаривают до прекращения выделения паров серной кислоты, остаток нагревают при 600—650 °С до получения прозрачного плава. По охлаждении плав выщелачивают горячей водой с добавлением 5—10 мл соляной кислоты, нагревают до растворения солей, фильтруют в мерную колбу емкостью 25—250 мл и разбавляют до метки водой.

Экстракция ацетилацетоната бериллия. К аликвотной части раствора прибавляют в делительной воронке 10—15 мл раствора ЭДТА, 0,25 мл ацетилацетона и перемешивают. Вводят 3 капли раствора фенолового красного, добавляют аммиак до pH = 6—8 до появления красной окраски, вводят 10 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют 30 с. Органический слой переносят в другую делительную воронку, а к водному слою прибавляют 2—3 капли ацетилацетона, нейтрализуют аммиаком до pH = 6—8 и повторно экстрагируют 10 мл четыреххлористого углерода. Объединенные экстракты промывают 1 мин 20 мл промывной жидкости, органический слой переносят в стакан емкостью 50 мл, вводят по 3 мл азотной и хлорной кислот, слабо нагревают на плитке до удаления четыреххлористого углерода, ополаскивают стенки стакана водой и упаривают до влажных солей. Остаток растворяют в 2—3 мл воды и определяют в нем бериллий, как описано при построении калибровочного графика.

Содержание бериллия в пробе находят по калибровочному графику.

Примечания. 1. В зависимости от ожидаемого содержания бериллия рекомендуются следующие условия:

Ожидаемое содержание бериллия, %	Навеска, г	Разбавление, мл	Аликвотная часть, мл
0,00002—0,0002	1,0	50	20
0,00005—0,001	0,5	50	10
0,0001—0,002	0,25	50	10
0,0002—0,004	0,1	25	5
0,0005—0,01	0,1	50	5
0,001—0,02	0,1	200	5
0,002—0,05	0,1	250	5

2. Если в растворе содержится много магния и молибдена (до 10 мг), алюминия, кальция и марганца (до 25 мг), то вводят 2,5 мл маскирующего раствора.

Дифференциальное фотометрическое определение бериллия с помощью *p*-нитробензолазоорцина

Реагент образует с бериллием в щелочной среде соединение красного цвета, растворы которого имеют максимум светопоглощения при 510 нм. Определению малых количеств бериллия мешают Cu , Zn и Co , образующие с реагентом окрашенные осадки, а также большие количества магния. Эти ионы маскируют ЭДТА. Дифференциальным методом можно определять 1—2 мг Be в 100 мл раствора с относительной ошибкой $\pm 0,1\%$ в присутствии 2,5-кратных количеств U^{VI} , 10-кратных Al и 50-кратных F^- .

Реактивы

Стандартный раствор сульфата бериллия, 1 мл соответствует 0,1 мг бериллия.

**p*-Нитробензолазоорцин*, 0,025%-ный раствор. Растворяют 0,125 г реагента в 300 мл воды и 25 мл 2 н. раствора NaOH , перемешивают 4—6 ч до полного растворения и разбавляют водой до объема 500 мл.

Едкий натр, 2 н. раствор.

Буферный раствор ($\text{pH} = 12,7$). Растворяют 178 г цитрата натрия, 92 г тетрабората натрия и 143 г едкого натра в 600 мл воды и разбавляют водой до объема 1 л.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 10—16 мл стандартного раствора сульфата бериллия с интервалом 1 мл, 20 мл раствора реагента, раствор едкого натра до $\text{pH} = 5-6$, 10 мл буферного раствора и разбавляют водой до метки. Через 10 мин измеряют оптическую плотность растворов при 510 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно аналогично приготовленного раствора, содержащего 1 мг Be в объеме 100 мл. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Аликвотную часть анализируемого раствора, содержащую 1,1—1,6 мг Be , помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и поступают, как описано при построении калибровочного графика. Измеряют оптическую плотность в указанных выше условиях относительно раствора, содержащего 1 мг Be и приготовленного, как описано при приготовлении растворов для калибровочного графика. Содержание бериллия находят по калибровочному графику.

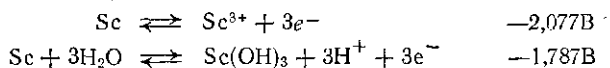
Литература

1. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. Изд. 2-е. М., Издательство, 1960. См. с. 109—114.
2. Nure J., Kremer M., Berquier F. Anal. Chim. Acta, 1952, v. 7, p. 37—41.
3. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Сборник научных трудов Государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ), т. 2. М., Металлургиздат, 1959, с. 106—115.
4. Горюшина В. Г., Арчакова Т. А. Зав. лаб. 1956, т. 22, с. 532—534; Сборник научных трудов Государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ). Т. 2. М., Металлургиздат, 1959, с. 106—115.

5. Pirtea T. I., Constantinescu V. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 165, S. 183—188.
6. Виноградов А. В., Апирина Р. М. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов», М., Изд. АН СССР, 1961, с. 99—101.
7. Адамович Л. П., Кравченко Т. У. Зав. лаб., 1957, с. 23, с. 416—420.
8. Мустафин И. С., Матзеев Л. О. Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 259—262.
9. Калинин Л. П., Калинин И. И., ЖАХ, 1962, т. 17, с. 840—843.
10. Irving H., Silva da J. J. R. F. J. Chem. Soc., 1963, p. 458—465.
11. Галлай З. А., Зверева И. В. ЖАХ, 1971, т. 26, с. 2340—2343.
12. Кузнецов В. И. ЖАХ, 1955, т. 10, с. 276—285.
13. Адамович Л. П., Диденко Р. С. Ученые записки Харьковского государственного университета. Т. 44. Труды химического факультета и научно-исследовательского института химии ХГУ, 1954, т. 12, с. 195—202.
14. Лукин А. М., Заварихина Г. Б. ЖАХ, 1956, т. 11, с. 392—399.
15. Каранович Г. Г., ЖАХ, 1956, т. 11, с. 400—404.
16. Кузнецов В. И., Большакова Л. И., Фан Мин-Э. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 160—165.
17. Буданова Л. М., Пинаева С. Н. Зав. лаб., 1966, т. 32, с. 401—402.
18. Адамович Л. П. Ученые записки Харьковского государственного университета. Т. 44. Труды химического факультета и научно-исследовательского института химии ХГУ, 1954, т. 12, с. 167—178.
19. Комаровский А. С., Полуэктов Н. С. ЖПХ, 1934, т. 7, с. 839—840.
20. Stross W., Osborn G. H. J. Chem. Soc. Ind., 1944, v. 63, p. 249—251.
21. White J. C., Meyer A. S., Manning D. L. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 956—959.
22. Covington L. C., Miles M. J. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 1728—1730.
23. Сендел Е. Б. Колориметрические методы определения следов металлов. Пер. с англ. под ред. В. Н. Прусакова. М., «Мир», 1964. См., с. 276—278.
24. Плотникова Р. Н. Труды Казахского института минерального сырья, 1960, вып. 3, с. 318—321.
25. Щербов Д. П., Плотникова Р. Н. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 1058—1062.
26. Плотникова Р. Н., Ашаева Р. П., Щербов Д. П. В сб. «Исследование и разработка фотометрических методов для определения микроколичеств элементов в минеральном сырье». Алма-Ата, ОНТИ, КазИМС, 1967, с. 56—68.
27. Цывина В. С., Огарева М. Б. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 917—919.
28. Luke C., Campbell M. Anal. Chem., 1952, v. 24, p. 1056—1057.
29. Цывина В. С., Огарева М. Б., Плющикова С. И. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд. АН СССР, 1961, с. 97—99.
30. Адамович Л. П., Юнис Б. В. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 920—921.
31. Молот Л. А., Фрумина Н. С. Ученые записки Саратовского университета, 1962, т. 75, с. 90—95.
32. Пржевальский Е. С., Моисеева Л. М. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 117—118.
33. Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М., Пальшина И. И. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 561—563.
34. Моисеева Л. М., Кузнецова Н. М. ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1010—1011.
35. Алимарич И. П., Гибало И. М. ЖАХ, 1956, т. 11, с. 389—392.
36. Adam J. A., Booth E., Strickland J. D. H. Anal. Chim. Acta, 1952, v. 6, p. 462—471.
37. Новоселова А. В., Бацанова Л. Р. Аналитическая химия бериллия. М., «Наука», 1966. 224 с.

СКАНДИЙ Sc

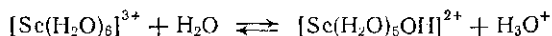
Скандий проявляет положительную валентность 3. Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °С имеют следующие значения (относительно стандартного потенциала водородного электрода):



Ионы Sc^{3+} бесцветны. По свойствам они более напоминают ионы Al^{3+} , чем ионы Y^{3+} и лантаноидов.

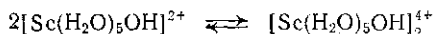
Гидроокись скандия, как и гидроокись алюминия, обладает амфотерными свойствами и в водном растворе может диссоциировать как кислота и как основание.

Кислотная диссоциация гидратированного иона скандия может быть выражена следующим уравнением:



Константа диссоциации при 20 °С равна $1,17 \cdot 10^{-5}$.

Процесс протонной диссоциации усложняется образованием димеров (и возможно высших полимеров):



Константа димеризации равна $(13,8-2,17) \cdot 10^3$.

Степень полимеризации увеличивается с повышением концентрации ионов OH^- .

Значения констант кислотной диссоциации и димеризации сильно зависят от температуры и ионной силы раствора.

Свежеосажденная $\text{Sc}(\text{OH})_3$ легко растворяется в разбавленных кислотах, образуя соли скандия, и значительно хуже — в концентрированных растворах щелочей, аммиака, растворах NH_4Cl и NH_4NO_3 с образованием соответственно скандиат-ионов и комплексных аммиачных ионов $[\text{Sc}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Ионы скандия начинают осаждаться из растворов хлоридов (0,005 М) или сульфатов (0,0025 М) при $\text{pH} = 4,8-4,9$ в виде основных солей, осаждение заканчивается при pH соответственно 5,45 и 5,10. Состав осадков примерно отвечает формулам $\text{Sc}(\text{OH})_2\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sc}(\text{OH})\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Основные хлорид или сульфат скандия переходят в гидроокись, если был прибавлен NaOH в эквивалентном скандию количестве [1].

Карбонат аммония или карбонаты щелочных металлов осаждают из растворов солей скандия основной карбонат $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в виде объемистого белого аморфного осадка. Этот осадок умеренно растворим в холодных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 ; при нагревании растворимость резко увеличивается, образуются двойные соли. В кристаллическом виде выделены $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{CO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Эти соединения растворимы в концентрированных растворах $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ и Na_2CO_3 . При растворении в воде двойные карбонаты гидролизуются.

Оксид скандия Sc_2O_3 — тонкий белый порошок. Он очень плохо растворим в холодных разбавленных кислотах, значительно лучше — при нагревании и очень хорошо растворяется в концентрированных кислотах. Оксид скандия образуется при прокаливании гидроокиси, карбоната, нитрата или оксалата скандия.

Соли скандия гидролизуются в водных растворах заметно больше, чем соли лантаноидов, но меньше, чем аналогичные соли алюминия.

Скандий склонен к образованию комплексных соединений, проявляя координационное число 6. Для скандия известны двойные соли (фториды, оксалаты, карбонаты), комплексные соединения с различными органическими лигандами. Способность к комплексообразованию у скандия выражена более сильно, чем у лантаноидов и алюминия. В этом отношении скандий приближается к цирконию и особенно к торию. В водном растворе сульфата скандия $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3$ существует скандиевая соль комплексной кислоты $\text{Sc}[\text{Sc}(\text{SO}_4)_3]$.

Для обнаружения и количественного определения скандия нет достаточно селективных реагентов. Это объясняется тем, что скандий по свойствам занимает промежуточное положение между алюминием и элементами иттриевой подгруппы и, кроме того, во многих отношениях сходен с другими трех- и четырехвалентными элементами (например, железом и торием). Поэтому скандий обычно отделяют осаждением в виде основного тартрата аммония, а затем экстракцией в виде роданидного комплекса диэтиловым эфиром.

Хлорид скандия в 10^3 — 10^4 раз более растворим в концентрированной соляной кислоте (в присутствии диэтилового эфира), чем хлориды иттрия, лантаноидов или алюминия. Это позволяет количественно отделять скандий от названных элементов. При осаждении AlCl_3 , YCl_3 и хлоридов лантаноидов из водно-эфирного раствора кристаллический осадок не захватывает ScCl_3 . Хлорид скандия экстрагируется трибутилфосфатом. Скандий удается отделить от лантаноидов при однократной экстракции из растворов 5—8 М соляной кислоты.

При экстракции железа(III) из 6 н. соляной кислоты диэтиловым эфиром ионы скандия остаются практически полностью в водной фазе.

Фторид скандия ScF_3 по растворимости в воде и минеральных кислотах приближается к ThF_4 . Однако фторид скандия легко растворяется в растворах KF , NaF , NH_4F с образованием гексафторскандатов K_3ScF_6 , Na_3ScF_6 и $(\text{NH}_4)_3\text{ScF}_6$. Фториды тория и лантаноидов нерастворимы в избытке раствора фторида щелочного металла. Однако разделить скандий и лантаноиды не удастся из-за различных осложнений.

Роданид скандия, получаемый добавлением роданида аммония к раствору ScCl_3 , экстрагируется диэтиловым эфиром. В оптимальных условиях (20—30 г NH_4SCN на 100 мл раствора 0,5—1 М соляной кислоты, отсутствие SO_4^{2-} - и PO_4^{3-} -ионов) коэффициент распределения составляет 16—17,4. В органическую фазу при указанных условиях переходит 94,1—94,6% скандия. Метод позволяет легко отделять ионы скандия от ионов лантаноидов Zr , Hf , Th , Fe^{II} , Mn , Be , Mg , Ti , U .

Нитрат скандия хорошо экстрагируется диэтиловым эфиром из растворов, насыщенных LiNO_3 . Коэффициент распределения $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ при экстрагировании эфиром из 1 н. раствора HNO_3 , насыщенного LiNO_3 при 35 °С составляет 4,97. Нитрат скандия в этих условиях экстрагируется на 83,3%. В отсутствие LiNO_3 нитрат скандия экстрагируется мало.

Нитрат скандия также хорошо экстрагируется трибутилфосфатом из азотнокислых растворов. Коэффициент распределения при экстракции из 15,6 н. раствора HNO_3 — более 1000. Это позволяет отделять скандий от лантаноидов.

Пирофосфат натрия осаждает $\text{Sc}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$. Осадок нерастворим в минеральных кислотах и в очень малой степени растворим в горячей серной кислоте. Пирофосфат скандия очень медленно переходит в раствор при большом избытке пирофосфата натрия и нагревании, в то время как пирофосфаты тяжелых металлов легко растворимы при избытке пирофосфата натрия. Пирофосфат скандия растворяется лишь в присутствии фторида натрия и в аммиачном растворе карбоната аммония и вновь выпадает в осадок при добавлении уксусной кислоты или аммиака.

Щавелевая кислота или оксалат аммония осаждают из растворов солей скандия белый кристаллический осадок, легко растворимый в избытке оксалата аммония. Скандий в виде оксалата $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ нельзя количественно выделить в осадок. Растворимость оксалата составляет 156 мг в 1 л воды при 25 °С. Он значительно более растворим, чем оксалаты лантаноидов.

Тартрат аммония образует с ионами скандия в присутствии избытка аммиака двойной тартрат аммония — скандия; состав которого приближенно выражается формулой $\text{NH}_4\text{OOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOSc}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Полнота осаждения зависит от pH раствора. При $\text{pH} = 7$ растворимость тартрата аммония — скандия наименьшая и составляет 0,25 мг Sc_2O_3 на 1 л; она увеличивается как в более кислой, так и в более щелочной области. Растворимость тартрата аммония — скандия заметно от-

личается от растворимости аналогичных соединений Zr, Hf, Th, Mn, Fe^{III}, Al, Ti и элементов подгруппы церия. Тартрат аммония применяют для выделения скандия.

Инозитгексафосфорная кислота $C_6H_6O_6[P(OH)_3OP(OH)_3]_3$ образует с ионами скандия очень малорастворимое соединение $C_6H_6O_6[P(O_3Sc)OP(O_3Sc)]_3$; выделившийся белый хлопьевидный осадок нерастворим даже в концентрированной соляной кислоте. На осадок не действует HNO_3 , смесь HNO_3 и HCl , H_2O_2 . Реагент осаждает также ионы Ti, Zr, Hf, Th; осадки нерастворимы в кислотах. В отличие от соединений скандия и тория соединения циркония и гафния легко растворимы в щавелевой кислоте, соединение титана растворяется в присутствии фторидов щелочных металлов. Соль тория с инозитгексафосфорной кислотой легко растворима в присутствии нитрилотриуксусной кислоты. Инозитгексафосфорную кислоту применяют для обнаружения и выделения скандия.

Бензолселениновая кислота количественно осаждает ионы скандия, ее применяют для гравиметрического определения скандия [2, 3].

Миндальная кислота $C_6H_5CH(OH)COOH$ количественно осаждает [4] ионы скандия из растворов при $pH = 1,8-3,2$. Состав осадка отвечает формуле $H_3[Sc(C_8H_6O_3)_3] \cdot nH_2O$; он растворим в аммиаке с образованием $(NH_4)_3[Sc(C_8H_6O_3)_3]$. Миндальную кислоту применяют для отделения скандия от лантаноидов и небольших количеств тория. Осадок обычно содержит примесь миндальной кислоты, поэтому его прокалывают до окиси Sc_2O_3 при $800^\circ C$.

8-Оксихинолин осаждает из водного раствора $Sc(ClO_4)_3$ при $pH = 7,5$ соединение $Sc(C_9H_6ON)_3 \cdot C_9H_7ON$ лимонно-желтого цвета. При осаждении ионов скандия к раствору сначала прибавляют избыток 8-оксихинолина, а затем буферную смесь (ацетат аммония и аммиак). Отфильтрованный и промытый осадок высушивают при $100-110^\circ C$ и взвешивают. Определению скандия мешают все ионы, осаждаемые 8-оксихинолином. Соединение скандия с 8-оксихинолином растворимо в бензоле, хлороформе и других органических растворителях.

Скандий образует в присутствии ионов I^- и диантипирилметана комплексное соединение, экстрагируемое хлороформом. Это позволяет отделять скандий от сопутствующих элементов [5].

Ализарин, морин и ауринтрикарбоновая кислота реагируют с ионами Sc^{3+} так же, как и с ионами Al^{3+} .

Хинализарин образует с ионами Sc, а также Be, Mg и лантаноидов соединения голубого цвета. Хинализаринат скандия отличается от соответствующих соединений бериллия и магния тем, что он количественно извлекается из водной фазы этилацетатом или изоамиловым спиртом. Хинализарин применяют для обнаружения скандия.

Основание Шиффа образует с ионами скандия в нейтральном или слабоуксусном растворе окрашенное соединение или осадок интенсивно-желтого цвета [6]. Для обнаружения ионов скандия

удобно применять не готовый, плохо растворимый реагент, а получать его прибавлением к испытуемому раствору салицилового альдегида и затем *о*-аминофениларсоновой кислоты. Обнаруживаемый минимум — 1 мкг Sc в 1 мл раствора (предельное разбавление 1 : 10⁶). Обнаружению скандия не мешают ионы Al, Y, лантаноидов, In, Tl, а также ионы двухвалентных элементов. Ионы галлия образуют осадок желтоватого цвета. Мешают ионы Ti, Zr, Nb, Th, U^{IV}, Hf, Sn^{IV}, Ta, Sb, Bi, Fe^{III}, V^V, Pd^{II}.

Арсеназо III применяют для фотометрического определения 0,001—0,1% скандия в алюмосиликатах, золах углей и касситеритах после его выделения и концентрирования [7].

Производные 2,3,7-триокси-6-флуорона образуют с ионами скандия окрашенные соединения. Наибольшую чувствительность имеет 9-пропил-2,3,7-триокси-6-флуорон [8]. Этот реагент образует со скандием при pH = 3—7 соединениях красного цвета. При относительно высокой концентрации ионов скандия выделяется красный осадок. Желатин стабилизирует коллоидные растворы этого соединения. Слабокислые растворы реагента окрашены в желтый цвет с желто-зеленой флуоресценцией. Оптимальное значение pH для получения окрашенного соединения скандия составляет 5,6. При pH = 6 оптическая плотность растворов реагента увеличивается. Максимум поглощения раствора реагента наблюдается при 480 нм, а соединения скандия — при 510 нм. Реагент взаимодействует с ионами скандия в молярном соотношении 1 : 1.

Сульфоназо [9], хлорфосфоназо III [10, 11], ксиленоловый оранжевый [12, 13], арсеназо I [14] и 2,4-сульфохлорфенол P [15] образуют с ионами скандия окрашенные соединения, поэтому их применяют для фотометрического определения скандия.

Скандий можно количественно определить эмиссионным спектральным и рентгеноспектральным методами.

Селективная экстракция и комплексометрическое титрование скандия

В умеренно кислой среде ионы скандия образуют с диантипирилметаном в присутствии иодид-ионов смешанный комплекс, хорошо растворимый в хлороформе и дихлорэтано. В этих условиях лантаноиды, а также Fe, Cr, Mn, Mg, Ba, Ca, Co, Ni, As не образуют соединений, растворимых в хлороформе и дихлорэтано, и не мешают отделению скандия. Ионы Hf^{IV}, Zr^{IV} реагируют аналогично скандию, однако они легко маскируются ЭДТА. Удовлетворительные результаты получены при выделении 8 мг скандия из раствора, содержащего 1 г Al, Cr, Co, Mn, Fe, Y, La, Be, Ni или Mg; 0,1 г Ce, Ba, Ti, лантаноидов и 0,2 г Hf или Zr. Отделению мешают Cd, In, Hg, Bi, Sb, образующие устойчивые иодидные комплексные анионы.

Скандий реэкстрагируют аммиачным раствором ЭДТА и заканчивают определение комплексометрически.

Реактивы

Иодид калия, кристаллический.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Хлороформ.

Диантипирилметан.

ЭДТА, 0,2 М и 0,025 М растворы.

Сульфат цинка, 0,025 М раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Индикаторная смесь (эриохром черный ЕТ-00 и хлорид натрия в соотношении 1:100).

Буферный раствор (рН = 10), приготовленный смешиванием растворов аммиака и NH_4Cl .

Выполнение определения. Выделение скандия экстракцией. Исследуемый 0,75—1,25 н. по HCl раствор, соответствующий содержанию 2—30 мг Sc , переносят количественно в делительную воронку емкостью 60 мл и вводят 2 г иодида калия, 0,2 г аскорбиновой кислоты (для предотвращения окисления иодионов), 15 мл хлороформа и 2,5 г диантипирилметана. Общий объем водной фазы должен составлять 15—30 мл. Встряхивают смесь на механической качалке 15—20 мин, дают фазам разделиться и сливают хлороформный слой во вторую делительную воронку. В первой воронке повторяют процесс экстракции с 15 мл хлороформа и 1—2,5 г диантипирилметана. Водную фазу после второй экстракции промывают 10 мл хлороформа, объединяют все хлороформные экстракты и фильтруют через сухой бумажный фильтр, собирая фильтрат в делительную воронку.

Примечание. Если в анализируемом растворе присутствует не более 50 мг циркония или гафния, то для их маскировки вводят 3—4 мл 0,2 М раствора ЭДТА и после непродолжительного встряхивания приступают к экстракции скандия.

Комплексонометрическое определение скандия. К хлороформному экстракту в делительной воронке, полученному, как описано выше, прибавляют 40 мл 0,025 М раствора ЭДТА, 3 мл раствора аммиака и встряхивают 15—20 мин. Хлороформный слой отделяют и промывают водой. Промывные воды присоединяют к фильтрату, прибавляют 15 мл буферного раствора с $\text{pH} = 10$, вводят на кончике шпателя индикаторную смесь и титруют избыток ЭДТА раствором сульфата цинка до перехода голубой окраски индикатора в винно-красную.

1 мл 0,0250 М раствора ЭДТА эквивалентен 1,124 мг скандия.

Гравиметрическое определение скандия в присутствии циркония с помощью бензолселениновой кислоты

Бензолселениновая кислота и ее аммонийная соль осаждают скандий из нейтральных и слабокислых растворов в виде белого кристаллического соединения, легко растворимого в минеральных кислотах. Высушенный при 105—120°C осадок имеет состав

$(C_6H_5SeO_2)_3Sc$, содержание скандия в нем 7,38%, фактор пересчета на скандий 0,0738. Аммиак разрушает соединение с образованием гидроокиси скандия. При нагревании до 600°C оно полностью переходит в окись скандия.

Цирконий образует аналогичное соединение с бензолселениновой кислотой, но в более кислой среде. При выполнении определения сначала осаждают цирконий и затем из фильтрата скандий.

Метод дает удовлетворительные результаты при соотношении $Sc:Zr \leq 1:10$. Предел определения Sc 5 мкг/мл.

Реактивы

Бензолселенинат аммония, 20% и 0,5%-й растворы.

Соляная кислота, 1 н. раствор.

Аммиак, раствор, разбавленный 1:1.

Метиловый оранжевый, индикаторный раствор.

Выполнение определения. Определение скандия в растворе чистой соли. Исследуемый раствор, содержащий 0,1—3 мг скандия, разбавляют водой до объема 50 мл в стакане емкостью 100 мл, нагревают на водяной бане и, прибавив одну каплю метилового оранжевого, нейтрализуют раствором аммиака до первого изменения окраски индикатора. К горячему раствору прибавляют 5 мл 20%-го раствора бензолселенината аммония и охлаждают до комнатной температуры. Осадок отфильтровывают на стеклянный микротитгель с пористым дном № 4, промывают 10—15 мл бидистиллята и таким же количеством этанола, высушивают при 105°C в течение 20 мин и взвешивают.

Определение скандия в присутствии циркония. Исследуемый раствор, содержащий 0,1—3 мг скандия и не более чем 10-кратное количество циркония, разбавляют до объема 50 мл соляной кислотой и нагревают. Прибавляют для осаждения циркония 5 мл 20%-го раствора бензолселенината аммония, затем охлаждают, осадок отфильтровывают на фильтре «синяя лента» и тщательно промывают 0,5%-м раствором бензолселенината аммония. Фильтрат, содержащий скандий, упаривают на водяной бане до объема 50 мл и определяют скандий, как указано выше.

Фотометрическое определение скандия в присутствии редкоземельных элементов с помощью сульфоназо

Сульфоназо [сульфон-бис-(4-оксифенил)-(3-азо-2')-1'-окси-8'-аминонафталин-3', 6'-дисульфокислота] принадлежит к высокочувствительным и избирательным реагентам на ионы скандия. Окрашенные в фиолетово-розовый цвет растворы реагента при добавлении солей скандия приобретают фиолетовую или синс-фиолетовую окраску, устойчивую в течение многих часов. Свстопоглощение растворов подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера при

содержании 5—80 мкг Sc в 25 мл раствора. Максимум светопоглощения находится при 610—620 нм. Реакцию проводят при $pH = 4,0—5,0$ (уротропиновый буферный раствор); если использовать ацетатный буферный раствор ($pH = 5,0—5,5$), то образование комплекса несколько замедляется, однако повышается избирательность реагента.

Предел определения Sc 0,004 мкг/мл.

Определению не мешают ионы щелочных, щелочноземельных элементов, лантаноидов, Mn, Tl, Be, Cr^{III} , Cd, Pb, Ge, Mo и Re. Ионы Fe^{III} , Ti, Zr и некоторых других элементов, которые гидролизуются в условиях определения, должны быть удалены. Определению мешают ионы V^{V} , Co и Ga, образующие с сульфоназо интенсивно окрашенные соединения, а также ионы Au^{III} , обесцвечивающие реагент. Должны отсутствовать ионы In, Cu, U^{VI} , Ni, Al, Zn, а также фосфат-, цитрат- и тартрат-ионы.

Метод применим для определения скандия в силикатных горных породах и золах каменных углей после выделения скандия тартратным методом.

Реактивы

Стандартный раствор соли скандия, 1 мл соответствует 10 мкг скандия.

Сульфоназо, 0,03% водный раствор.

Буферная смесь. Растворяют в воде 8,2 г ацетата натрия, прибавляют 100 г уротропина, перемешивают, при необходимости фильтруют раствор, подкисляют соляной кислотой до $pH = 5,0—5,2$ и разбавляют водой до объема 1 л.

Построение калибровочного графика. В ряд мерных колб емкостью 25 мл вводят 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора соли скандия, по 3 мл раствора сульфоназо, 5 мл буферной смеси и разбавляют растворы водой до метки. Через 10—15 мин измеряют оптическую плотность по отношению к раствору, содержащему те же реактивы, за исключением соли скандия. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В исследуемый раствор вводят необходимые реагенты, как при построении калибровочного графика, измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят содержание скандия.

Фотометрическое определение скандия в вольфрамите с помощью хлорфосфоназо III

Хлорфосфоназо III {2,7-бис-[(4-хлор-2-фосфиновая кислота фенил-azo)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]} образует с ионами скандия соединение, окрашивающее раствор в характерный цвет. При высокой концентрации скандия выпадает осадок. Окраска развивается практически мгновенно и устойчива в течение суток. Максимум светопоглощения находится при 640 и 690 нм. Оптимальный интервал $pH = 2—4$.

Предел определения Sc 0,1—0,2 мкг/мл.

Реагент взаимодействует с ионами Th, Zr, Ti, Nb, Ta, U, лантаноидов. Влияние Ti, Zr, Fe и Al можно значительно уменьшить введением винной кислоты. Определению мешают фторид-, оксалат-, этилендиаминтетраацетат- и фосфат-ионы. Допустимо присутствие в исследуемом растворе нитрат- и сульфат-ионов, а также 20 000-кратных количеств ($\text{pH} = 2\text{--}2,5$) тартрат-ионов.

Метод применим для определения скандия в вольфрамите после разложения образца сплавлением с карбонатом натрия, обработки остатка серной кислотой и экстрагирования скандия в виде роданида диэтиловым эфиром. Элементы, частично или полностью экстрагируемые при этом, в дальнейшем определению не мешают.

Реактивы

Карбонат натрия, кристаллический и 1%-й раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Формалин.

Аммиак, 25%-й раствор.

Соляная кислота, 0,1 и 1 н. растворы и разбавленная 1:1.

Роданид аммония, кристаллический.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Диэтиловый эфир.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 2,5$).

Винная кислота, 10%-й раствор (нейтрализуют едким натром до $\text{pH} = 2,5$).

Хлорфосфозадо III, 0,05%-й раствор.

Стандартный раствор хлорида скандия, 1 мл соответствует 5 мкг скандия.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят стандартный раствор скандия в количествах, соответствующих 5, 10, 15, 20 и 25 мкг Sc, по 5 мл раствора винной кислоты, по 1 мл раствора хлорфосфозадо III и по 5 мл ацетатного буферного раствора. Разбавляют растворы водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность по отношению к раствору, содержащему те же реактивы, за исключением соли скандия. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Для отделения скандия 0,005—0,10 г тонкоизмельченной пробы, содержащей 150—300 мкг скандия, сплавляют в платиновом или никелевом тигле с 1 г карбоната натрия и выщелачивают плав горячей водой в стакане емкостью 100 мл. Раствор декантируют на фильтр «синяя лента», остаток дважды промывают небольшими порциями раствора карбоната натрия, затем переносят обратно в стакан струей горячей воды из промывалки и выпаривают досуха на песочной бане. Сухой остаток обрабатывают 3—5 мл серной кислотой, нагревают на песочной бане, охлаждают, прибавляют при перемешивании 10 мл воды, 3—5 капель формалина для восстановления марганца и нагревают раствор до удаления избытка формалина и обесцвечивания.

Раствор разбавляют 25—30 мл воды, фильтруют и к фильтрату прибавляют раствор аммиака до слабого запаха. Осадок гидроокисей отфильтровывают на фильтре «белая лента» и растворяют

в горячей соляной кислоте. (1:1), промывая фильтр 1 н. соляной кислотой. Солянокислый раствор упаривают на песочной бане почти досуха, остаток растворяют в 5 мл 0,1 н. соляной кислоты, переносят в делительную воронку емкостью 25—30 мл, прибавляют 3 г роданида аммония и несколько крупинок аскорбиновой кислоты (для восстановления трехвалентного железа) и встряхивают с 10 мл диэтилового эфира. Экстрагирование повторяют еще два раза, каждый раз добавляя по 1 мл 1 н. соляной кислоты. Эфирные экстракты объединяют, подкисляют 2 мл 1 н. соляной кислоты и выпаривают досуха на водяной бане в стакане емкостью 100 мл.

Сухой остаток осторожно обрабатывают 1 мл азотной кислоты, покрывают часовым стеклом и нагревают на водяной бане до разрушения оранжево-красных продуктов разложения роданистоводородной кислоты. Раствор выпаривают почти досуха, растворяют остаток в 5 мл 0,1 н. соляной кислоты, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают. Затем отбирают пипеткой аликвотную часть раствора 2,0—4,0 мл, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и добавляют реактивы, как при построении калибровочного графика.

Содержание скандия в анализируемом растворе находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение скандия в магниевых сплавах с помощью ксиленолового оранжевого

Ксиленоловый оранжевый образует с ионами скандия в кислой среде ($\text{pH} = 1,5\text{--}5$) растворимое соединение красно-фиолетового цвета, сам реагент в кислой среде имеет желтую окраску, которая при $\text{pH} > 5,5$ переходит в красно-фиолетовую. Развитие окраски заканчивается через 10 мин после сливания растворов, окраска устойчива в течение 2 суток. Светопоглощение раствора подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера в широком интервале концентраций скандия.

Предел определения Sc 0,1 мкг/мл.

Определение проводят при $\text{pH} = 1,5$. Не мешают ионы щелочно-земельных элементов, La, Pr, Nd, Sm, Ce^{III} , Y, Zn, Cd, Al, Mn и Fe^{II} ; мешают Zr, Th, In, Ga, Bi, образующие с реагентом окрашенные соединения. Ионы Fe^{III} и Ce^{IV} предварительно восстанавливают аскорбиновой кислотой.

Метод применим для определения скандия в металлическом магнии и магниевых сплавах без отделения компонентов сплава.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата скандия, 1 мл соответствует 10 мкг скандия.
Ксиленоловый оранжевый, 0,05%-й водный раствор.

Буферный раствор ($\text{pH} = 1,5$). Смешивают 263 мл 0,2 н. соляной кислоты с 500 мл 0,2 н. раствора хлорида калия.

Ацетат натрия, 50%-й раствор.

Аскорбиновая кислота, 2%-й раствор свежеприготовленный.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 50 мл вводят стандартный раствор соли скандия (содержание Sc от 10 до 50 мкг) с интервалом 10 мкг, по 5 мл буферного раствора, по 5 мл раствора кислородного оранжевого и разбавляют растворы водой до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром по отношению к раствору, содержащему те же реактивы, кроме соли скандия. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава 1 г (при содержании скандия 0,002—0,005%) растворяют в 10—20 мл соляной кислоты в стакане емкостью 100 мл. Раствор упаривают до объема 10 мл, количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, ополаскивая стенки небольшими порциями воды, вносят в колбу 5 мл раствора аскорбиновой кислоты, раствор ацетата натрия до окрашивания бумаги конго в сиренсвый цвет, по 5 мл буферного раствора и раствора кислородного оранжевого, затем разбавляют содержимое водой до метки. Через 20 мин измеряют оптическую плотность раствора, как указано при построении калибровочного графика. Содержание скандия находят по калибровочному графику.

Примечание. При содержании скандия больше 0,005% навеску сплава соответственно уменьшают; для определения скандия отбирают аликвотную часть раствора сплава, содержащую 20—40 мкг Sc.

Фотометрическое определение скандия с помощью арсеназо I

Арсеназо I в слабокислой среде взаимодействует с ионами скандия, образуя растворимое в воде соединение с максимумом светопоглощения при 570 нм (измерено относительно раствора реагента), молярный коэффициент поглощения $1,7 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность $\text{pH} = 6,1\text{--}6,3$ (ацетатный буферный раствор), концентрация реагента 2—5 мл 0,1%-го раствора на 50 мл раствора. Реакция мало избирательна: определению мешают ионы Al , Cr^{III} , Cu , Fe^{III} , лантаноидов, Th , Ti , U , Zr , F^- , PO_4^{3-} . Для повышения избирательности скандий экстрагируют теноилтрифторацетоном в ксилоле из растворов с $\text{pH} = 1,5$, отделяя скандий от Mg , Ca , лантаноидов, Zr , Co , Fe^{II} , As^{III} , Mn , Pb , Y , Zn , SO_4^{2-} , F^- , PO_4^{3-} . Экстракцией 8-оксихинолином в хлороформе от скандия отделяют Mo^{VI} , Ti , Cu , Al , Fe^{III} . Анионным обменом в среде 8 M HCl скандий отделяет от U^{VI} , а в среде 8 M HNO_3 — от Th^{IV} . В присутствии тория скандий можно определить без разделения: в растворе с $\text{pH} = 1,7$ при помощи арсеназо I определяют торий, а при $\text{pH} = 6,1$ — сумму тория и скандия.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида скандия, 1 мл соответствует 10 мкг скандия.

Арсенazo I, 0,1%-й раствор.

Ацетатный буферный раствор ($pH = 6,1$), смешивают 10 мл 1 М раствора CH_3COONa с 320 мл 1 М раствора CH_3COONa .

Теноилтрифторацетон (ТТА), 0,5 М раствор в ксилоле.

8-Оксихинолин, 5%-й раствор, 5,0 г 8-оксихинолина растворяют в 10 мл ледяной уксусной кислоты и разбавляют водой до объема 100 мл.

Соляная кислота, плотностью 1,17 г/см³, 8 М, 6 М, 2 М, 0,5 М, 0,1 М и 0,03 М растворы.

Аммиак, 0,1 М раствор.

Ксилол.

Хлорная кислота, 70%-й раствор.

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³ и 8 М раствор.

Ацетат аммония, 3,5 М раствор.

Хлороформ.

Анионит дауэкс I в Cl-форме и NO₃-форме.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1—5 мл стандартного раствора $ScCl_3$ с интервалом 1 мл, 1,0 мл 0,1 М раствора HCl, 2 мл раствора арсенazo I, 2,5 мл ацетатного буферного раствора, 1,0 мл раствора аммиака и разбавляют водой до метки. Раствор должен иметь $pH = 6,1—6,3$. Измеряют оптическую плотность растворов при 570 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Определение скандия после экстракции теноилтрифторацетоном.

Раствор анализируемого объекта, содержащий 10—50 мкг скандия, упаривают досуха, остаток растворяют в 0,9 мл 0,5 М раствора HCl, прибавляют 4 мл воды и переносят в делительную воронку емкостью 60 мл, смывая раствор из стакана двумя порциями воды по 5 мл. Раствор должен иметь $pH = 1,3—1,7$. Прибавляют 10 мл раствора ТТА и встряхивают 5 мин. К водной фазе прибавляют еще 10 мл раствора ТТА и вновь встряхивают 5 мин. К объединенным экстрактам прибавляют 10 мл 0,03 М раствора HCl и встряхивают 10 с, водную фазу отбрасывают, в воронку вводят 20 мл 2 М раствора HCl и встряхивают 5 мин. Водную фазу переносят во вторую делительную воронку, встряхивают 10 с с 10 мл ксилола, водную фазу переносят в стакан и упаривают досуха. К остатку прибавляют 1 мл хлорной кислоты и 2 мл HNO₃ плотностью 1,4 г/см³ и упаривают досуха. Стенки стакана обмывают минимальным количеством воды и раствор упаривают досуха. Растворяют остаток в 1,0 мл 0,1 М раствора HCl и поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Определение скандия после экстракции 8-оксихинолинов. К 10 мл анализируемого раствора с $pH = 2—3$, содержащего 10—50 мкг скандия, прибавляют 1,0 мл раствора 8-оксихинолина, 1,0 мл раствора ацетата аммония и 3 мл воды. Раствор должен иметь $pH = 4,5—4,7$. Прибавляют 20 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. Разделяют фазы, к водной фазе прибавляют 0,3 мл раствора 8-оксихинолина и 20 мл хлороформа и встряхивают 1 мин. Разделяют фазы, к водной фазе прибавляют

0,3 мл раствора 8-оксихинолина и 20 мл хлороформа и вновь встряхивают 1 мин. Водную фазу промывают 10 с 20 мл хлороформа, переносят в стакан и упаривают досуха. К остатку в стакане прибавляют 3 мл соляной кислоты плотностью 1,17 г/см³, 1 мл HNO₃ плотностью 1,4 г/см³, покрывают стакан часовым стеклом и нагревают до растворения остатка. Раствор упаривают досуха, остаток растворяют в 1,0 мл 0,1 М раствора HCl и поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Определение скандия в присутствии урана(VI). Раствор образца, содержащий 10—50 мкг скандия, упаривают в стакане досуха. Остаток растворяют в 10 мл 8 М соляной кислоты и раствор пропускают через колонку с сильноосновным анионитом дауэкс I в Cl-форме со скоростью 2 мл/мин. Стакан и колонку промывают 4 раза 8 М соляной кислотой порциями по 10 мл, элюат собирают в стакан емкостью 100 мл и упаривают досуха. К остатку прибавляют 1,0 мл 0,1 М соляной кислоты и поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Примечание. В среде 12 М соляной кислоты скандий можно отделить от Mo^{VI}, W^{VI}, Fe^{III}, Ru^{IV}, Os^{IV}, Co, Ir^{IV}, Pd^{II}, Pt^{IV}, Cu, Au^{III}, Zn, Cd, Hg^{II}, Ga, In, Tl^{III}, Ge^{IV}, Sn^{II, IV}, As^{III, V}, Sb^{III, V}, Bi^{III}.

Определение скандия в присутствии тория. Раствор образца, содержащий 10—50 мкг скандия, упаривают в стакане досуха. Остаток растворяют в 10 мл 8 М азотной кислоты и пропускают через колонку с анионитом дауэкс I в NO₃-форме со скоростью 2 мл/мин. Колонку промывают четырьмя порциями 8 М азотной кислоты порциями по 10 мл, элюат упаривают в стакане досуха. К остатку прибавляют 1 мл 6 М соляной кислоты, упаривают досуха, остаток растворяют в 1,0 мл 0,1 М соляной кислоты и определяют в нем скандий, как указано при построении калибровочного графика.

Примечание. Вероятно, при указанных способах устранения влияния сопутствующих скандию ионов для фотометрического определения скандия можно использовать другие органические реагенты.

Экстракционно-фотометрическое определение скандия в препаратах редкоземельных элементов с помощью 2,4-сульфохлорфенола Р

2,4-Сульфохлорфенол Р образует с ионами скандия растворимое в воде соединение красного цвета. Растворы соединения имеют максимум светопоглощения при 530 нм, реагент максимально поглощает свет при 505 нм. Соединение количественно экстрагируется в присутствии дифенилгуанидина *n*-бутиловым спиртом при кислотности водной фазы pH = 2,5—3,0. Определению 2 мкг скандия не мешают 25 мг La, 20 мг Yb, Y, 15 мг Mg, 12,5 мг Ca, 1 мг Fe^{II}, 10 мкг Al и по 1 мкг U^{VI}, Ti, Th. Метод пригоден для опреде-

ления более 0,01% скандия в препаратах редкоземельных элементов после отделения тория экстракцией его соединения с торон-ом I и дифенилгуанидином смесью хлороформа с бутиловым спиртом (1:1). Метод можно также использовать для быстрой очистки препаратов редкоземельных элементов от скандия, тория, циркония и железа(II) экстракцией их соединений с 2,4-сульфо-хлорфенолом Р и дифенилгуанидином при $pH = 3,0$ водной фазы.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида скандия, 1 мл соответствует 1,0 мкг скан-дия.

2,4-Сульфохлорфенол Р, 0,05%-й раствор.

Дифенилгуанидин, 1 н. раствор. Около 130 г основания дифенилгуанидина растворяют при нагревании в 500 мл 1 н. раствора HCl, раствор охлаждают, фильтруют и нейтрализуют до $pH \approx 2,5$.

н-Бутиловый спирт.

Смесь хлороформа и н-бутилового спирта в соотношении (1:1).

Торон I, 0,1%-й водный раствор.

Аскорбиновая кислота, 0,25%-й раствор.

Соляная кислота, 1 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 50 мл вводят 0,5—5,0 мкг скандия в виде стандартного раствора с интервалом 0,5 мкг, 1 мл раствора аскорбиновой кислоты, через 5 мин — 5 мл раствора 2,4-сульфо-хлорфенола Р и с помощью потенциометра устанавливают $pH = 2,5—2,9$. Растворы переносят в делительные воронки емкостью 100 мл, разбавляют водой до объема 50 мл, вводят 3 мл раствора дифенилгуанидина и перемешивают. Через 2 мин прибавляют по 25 мл бутилового спирта и энергично встряхивают 1 мин. После разделения фаз к органической фазе прибавляют 25 мл воды, 1,5 мл раствора дифенилгуанидина и встряхивают несколько секунд. Органическую фазу переносят в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность при 530—535 нм относительно экстракта реагента. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску окислов редкоземельных элементов около 20 мг растворяют в 2,5 мл соляной кислоты, прибавляют 5 мл раствора торона I, 2 мл раствора 2,4-сульфо-хлорфенола Р, переносят в делительную воронку, разбавляют водой до объема около 35 мл и вводят 3 мл раствора дифенилгуанидина. Экстрагируют посредством 25 мл смеси хлороформа с бутиловым спиртом. Нижний слой сливают, к верхнему прибавляют те же реактивы, кроме 2,4-сульфо-хлорфенола Р, и вновь экстрагируют тем же экстрагентом (25 мл).

Экстракцию повторяют, водную фазу переносят в стакан емкостью 100 мл и поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Примечание. Рекомендуются навески окислов редкоземельных элементов 20,0 мг и 5,0 мг при содержании скандия 0,01—0,04% соответственно.

Литература

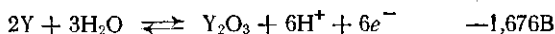
1. Иванов-Эмин Б. Н., Остроумов Э. А. ЖОХ, 1944, т. 14, с. 772—776.
2. Алимарин И. П., Сотников В. С. ДАН СССР, 1957, т. 113, с. 105—107; ЖАХ, 1958, т. 13, с. 332—336.
3. Алимарин И. П., Шахова Н. В. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 412—416.
4. Алимарин И. П., Шэнь Хань-си, ЖАХ, 1960, т. 15, с. 31—35.
5. Кузнецов В. И. ЖОХ, 1944, т. 14, с. 897—901.
6. Белополюский М. П., Попов Н. П. В сб. «Методы химического анализа минерального сырья (Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья)». Вып. 7. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 48—58.
7. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. В сб. «Редкоземельные элементы», под ред. Д. И. Рябчикова. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 313—317.
8. Брудзь В. Г., Титов В. И., Осико Е. П., Драпкина Д. А., Смирнова К. А. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 568—573.
9. Fischer W., Bock R. Z. anorg. Chem., 1942, Bd. 249, S. 146—197.
10. Алимарин И. П., Фадеева В. И. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 1020—1023; Вестник МГУ. Серия II, Химия. 1963, № 4, с. 67—69.
11. Володарская Р. С., Деревянко Г. Н. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 148—149.
12. Конькова О. В. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 73—78.
13. Onishi H., Banks C. V. Anal. chim. acta, 1963, v. 29, p. 240—244.
14. Рябчиков Д. И., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 1210—1218.
15. Рябчиков Д. И., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. Зав. лаб., 1965, т. 31, с. 154—155.

ИТТРИЙ Y

Иттрий проявляет в соединениях положительную валентность 3. В растворах иттрий находится в виде устойчивых бесцветных ионов Y^{3+} , которые трудно отделить химическими методами от ионов скандия (III) и редкоземельных элементов [1]. Реакции ионов Y^{3+} во многом напоминают реакции ионов Sc^{3+} .

Малорастворимая гидроксид $Y(OH)_3$ при прокаливании переходит в окись Y_2O_3 .

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °C имеют следующие значения (относительно стандартного водородного электрода):



Фтористоводородная кислота осаждает фторид YF_3 белого цвета.

Щавелевая кислота образует с ионами иттрия белый осадок, растворимый в избытке оксалата.

Эриофиолетовый В (4-аминобензол-азо-хромотроповая кислота), имеющий красную окраску, в присутствии ионов Y^{3+} окрашивает раствор в фиолетовый цвет.

Для фотометрического определения иттрия применяют борно-пирокатехиновый комплекс [2], арсеназо М [3], хинализарин [4] и некоторые другие реагенты.

Ввиду отсутствия характерных реакций иттрий обнаруживают спектральным и, главным образом, рентгеноспектральным методами.

Фотометрическое определение иттрия в присутствии некоторых редкоземельных элементов с помощью борнопирокатехинового комплекса

Пирокатехиновый фиолетовый образует с ионами иттрия в щелочной среде окрашенное в синий цвет комплексное соединение. Этой реакции мешают ионы других элементов. Вместо пирокатехинового фиолетового целесообразно применять его комплекс с борной кислотой (красного цвета). Ионы иттрия взаимодействуют с борнопирокатехиновым комплексом (БПКК) в молярном соотношении 1:1. Светопоглощение растворов подчиняется закону

Бугера — Ламберта — Бера в интервале концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ — $4 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л (0,9—4,5 мкг/мл). Максимум светопоглощения находится при 590 нм, молярные коэффициенты поглощения $1,85 \cdot 10^4$ (при 590 нм) и $1,90 \cdot 10^4$ (при 607 нм). Ионы церия(III) и лантана(III) также реагируют с БППК, однако они образуют комплексы меньшей прочности. Влияние лантана устраняют введением борной кислоты до концентрации 0,05 М, а влияние церия — введением перекиси водорода, окисляющей Ce^{III} до Ce^{IV} . В этих условиях 77% иттрия связывается в комплекс с БППК. Определению не мешают равные количества Pr, Nd, 2-кратные количества La, 0,5-кратные количества Ce и Sm.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида иттрия, 1 мл соответствует 20 мкг иттрия.

Ацетатно-аммиачный буферный раствор ($\text{pH} = 8,7$), 26 мл уксусной кислоты (пл. 1,05 г/см) разбавляют водой до 200 мл, прибавляют 32 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют водой до объема 2 л.

Пирокатехиновый фиолетовый, 0,1%-ный раствор.

Борная кислота, 4%-ный раствор.

Перекись водорода, 3%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят по 1 мл раствора пирокатехинового фиолетового и по 2 мл раствора борной кислоты; взбалтывают, прибавляют от 1 до 5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора хлорида иттрия и по 10 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора. Растворы перемешивают, вводят по 3—4 капли перекиси водорода и разбавляют до объема 25 мл ацетатно-аммиачным буферным раствором. Через 10—15 мин измеряют на фотоэлектроколориметре при 590—610 нм оптическую плотность растворов относительно холостого раствора и строят калибровочный график.

Выполнение определения. В исследуемый раствор вводят необходимые реагенты аналогично описанному выше, измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят содержание иттрия.

Фотометрическое определение иттрия в присутствии скандия с помощью арсеназо М

Иттрий образует с арсеназо М соединение с двумя максимумами светопоглощения, при 595 нм и 645 нм (избыток арсеназо М) или 605 нм и 652 нм (избыток ионов иттрия). Компоненты взаимодействуют в молярном соотношении 1:1, константа равновесия реакции комплексобразования равна 0,55, молярный коэффициент поглощения при 645 нм равен $6,75 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность раствора $\text{pH} = 3,25$ —3,45. Определению иттрия не мешают ионы железа(II), алюминия, меди, цинка, свинца, марганца(II), кобальта; мешают лантаноиды, висмут, цирконий, гафний, торий и скандий. Предлагаемый метод определения иттрия в присутствии скандия основан на маскировании скандия с помощью NaH_2PO_4 ; в этом случае определению иттрия не мешают 10-кратные количества скандия.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида иттрия, 1 мл соответствует 10 мкг иттрия.

Арсеназо М, 0,1%-й раствор.

Однозамещенный фосфат натрия, 0,1 М раствор.

Ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 3,35 \pm 0,1$).

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл стандартного раствора соли иттрия с интервалом 1 мл, 2 мл раствора арсеназо М, 5 мл буферного раствора и 2 мл раствора NaH_2PO_4 . Разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность при 645 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К анализируемому раствору, содержащему 10—50 мкг иттрия, прибавляют все реагенты, указанные при построении калибровочного графика, разбавляют водой до объема 50 мл и измеряют оптическую плотность при 645 нм. Содержание иттрия находят по калибровочному графику.

Примечание. При концентрации скандия в растворе больше $8 \cdot 10^{-5}$ г-ион/л для предотвращения выпадения осадка фосфата скандия непосредственно после введения в раствор фосфата натрия нужно ввести 1 мл 0,05%-ного свежеприготовленного раствора желатина.

Экстракционно-фотометрическое определение иттрия в сталях с помощью хиализарина

Итрий количественно экстрагируется трибутилфосфатом из растворов 12 М по HNO_3 . Экстракции не мешают многие компоненты сталей, в том числе 10-кратные количества Мо, W и Nb. Незначительна экстракция Ce^{III} , однако Ce^{IV} экстрагируется полностью, на 30—35% экстрагируется Fe^{III} . Итрий определяют без реэкстракции в органической фазе с помощью хиализарина. Метод пригоден для определения 0,004—0,1% Y, время выполнения анализа 50—60 мин, включая взятие навески и растворение образца. Ошибка определения 1—7%.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата иттрия, 1 мл соответствует 4 мкг иттрия, раствор готовят на 12 М HNO_3 .

Азотная кислота, разбавленная 1:1 и 12 М раствор.

Трибутилфосфат.

Винная кислота, кристаллическая.

Едкий натр, 3 М раствор.

Ацетатный буферный раствор ($\text{pH} = 5,8$).

Хиализарин, 10^{-3} М ацетоновый раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 25 мл помещают 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора нитрата иттрия, разбавляют до 5 мл 12 М HNO_3 и вводят 5 мл трибутилфосфата. Встряхивают 3 мин, к органическому слою, перенесенному в пробирки с делениями, прибавляют 5 мл буферного раствора, 2 мл раствора хиализарина и встряхивают 1 мин. Органический слой переносят в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют его оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-56 со светофильтром № 7 (540 нм) относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску стали 0,5—1 г растворяют в стакане емкостью 50 мл в 15 мл HNO_3 (1:1) и упаривают до 3—5 мл. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки 12 М HNO_3 . Аликвотную часть раствора, содержащую 6—15 мкг иттрия, переносят в делительную воронку, вводят 5 мл трибутилфосфата и экстрагируют 3 мин. После разделения фаз к органической фазе прибавляют 0,5—1,2 г винной кислоты, раствор едкого натра до щелочной среды и экстрагируют 1 мин. Далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание иттрия находят по калибровочному графику.

Л и т е р а т у р а

1. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., «Наука», 1966. 380 с.
2. Сердюк Л. С., Силич У. Ф. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 802—808; 1963, т. 18, с. 166—171.
3. Бочарова Р. И., Кушелева А. Ф., Меньков А. А. ЖАХ, 1971, т. 26, с. 1505—1510.
4. Фокина Г. В., Кашипарова О. Д., Багдасаров К. Н. Зав. лаб. 1976, т. 42, с. 1037—1038.

ЛАНТАН И ЛАНТАНОИДЫ

La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Лантаноиды представляют особую группу очень сходных между собой трудноразделяемых элементов. Лантаноиды вместе с лантаном, скандием и иттрием образуют группу так называемых редкоземельных элементов. Лантан и все лантаноиды, как правило, проявляют положительную валентность 3. Церий, кроме того, образует соединения, в которых он четырехвалентен. Известны также окислы четырехвалентных празеодима и тербия и соли двухвалентных самария, европия и иттербия.

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25°C имеют следующие значения относительно стандартного водородного электрода:

$\text{La} \rightleftharpoons \text{La}^{3+} + 3e^-$	-2,522В
$2\text{La} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	-1,856В
$\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+} + 3e^-$	-2,483В
$\text{Ce}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{OH})_2^{2+} + 2\text{H}^+ + e^-$	+1,731В
$\text{Pr} \rightleftharpoons \text{Pr}^{3+} + 3e^-$	-2,462В
$2\text{Pr} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pr}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	-1,829В
$\text{Pr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{PrO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	+0,863В
$\text{Pr}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{PrO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + e^-$	+1,431В
$\text{Nd} \rightleftharpoons \text{Nd}^{3+} + 3e^-$	-2,431В
$2\text{Nd} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Nd}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	-1,811В
$\text{Pm} \rightleftharpoons \text{Pm}^{3+} + 3e^-$	-2,423В
$\text{Sm} \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + 3e^-$	-3,121В
$\text{Sm}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sm}^{3+} + e^-$	-1,000В
$\text{Eu} \rightleftharpoons \text{Eu}^{2+} + 2e^-$	-3,395В
$\text{Eu} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Eu}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-2,002В
$\text{Eu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Eu}^{3+} + e^-$	-0,429В
$\text{Gd} \rightleftharpoons \text{Gd}^{3+} + 3e^-$	-2,397В
$\text{Gd} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Gd}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1,994В
$\text{Tb} \rightleftharpoons \text{Tb}^{3+} + 3e^-$	-2,391В
$\text{Tb} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Tb}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1,999В

$\text{Dy} \rightleftharpoons \text{Dy}^{3+} + 3e^-$	-2,353В
$\text{Dy} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Dy}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1,956В
$\text{Ho} \rightleftharpoons \text{Ho}^{3+} + 3e^-$	-2,319В
$\text{Ho} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ho}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1,937В
$\text{Er} \rightleftharpoons \text{Er}^{3+} + 3e^-$	-2,296В
$\text{Tm} \rightleftharpoons \text{Tm}^{3+} + 3e^-$	-2,278В
$\text{Tm} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Tm}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + 3e^-$	-1,913В
$\text{Yb}^{2+} \rightleftharpoons \text{Yb}^{3+} + e^-$	-1,205В
$\text{Lu} \rightleftharpoons \text{Lu}^{3+} + 3e^-$	-2,255В
$2\text{Lu} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Lu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 6e^-$	-1,892В

Металлические лантан и лантаноиды проявляют сильные восстановительные свойства.

В растворах лантан и лантаноиды находятся в виде устойчивых ионов Ln^{3+} . Кроме церия, ни один из элементов не существует в растворах в виде ионов Ln^{4+} . Ионы Ce^{4+} проявляют сильные окислительные свойства в кислой среде. Ионы Eu^{2+} и особенно Yb^{2+} и Sm^{2+} восстанавливают ионы водорода до H_2 (в водных растворах).

Растворы, содержащие ионы La^{3+} , Ce^{3+} , Gd^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} , Tb^{3+} (а также Y^{3+} и Sc^{3+}), бесцветны, содержащие Pr^{3+} — зеленого цвета, Nd^{3+} — фиолетово-розового и Er^{3+} — розового цвета.

Ионы трехвалентных лантаноидов (за исключением лантана и лютеция) имеют спектры поглощения с чрезвычайно резкими полосами в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области [1]. Эти полосы характерны для каждого иона и имеют одни и те же длины волн как для твердого вещества, так и его водного раствора. По спектрам поглощения проводят количественный анализ смеси лантаноидов, если имеются спектрофотометры большой разрешающей силы. Молярные коэффициенты поглощения невелики, но все же возможно обнаружение миллиграммовых количеств многих лантаноидов. Раздельное спектрофотометрическое определение празсодинма, неодима, гольмия, эрбия и тулия в присутствии остальных лантаноидов возможно с использованием обычных спектрофотометров [2].

Для обнаружения и количественного определения более 0,01% отдельных лантаноидов в их смеси используют также эмиссионные спектральные методы, рентгеноспектральный и некоторые другие физические методы. Эмиссионные спектры лантаноидов имеют очень много линий.

Ионы лантана, лантаноидов (а также иттрия и скандия) в трехвалентном состоянии дают почти одинаковые реакции, вследствие чего их невозможно различить в растворах при помощи аналитических реагентов.

Химически удастся сравнительно легко определить церий в присутствии других лантаноидов, если он находится в четырехвалент-

ном состоянии. Для обнаружения празеодима в присутствии других лантаноидов используют его способность образовывать окислы, в которых этот элемент также находится в четырехвалентном состоянии. Возможно отделять и количественно определять европий, восстанавливая его в растворах до двухвалентного состояния. Ионы Yb^{2+} и Sm^{2+} в растворах настолько неустойчивы, что практически невозможно разработать для них химические аналитические методы.

Лантаноиды успешно разделяют различными хроматографическими методами (ионообменная хроматография с использованием комплексообразующих веществ, хроматография на бумаге). Применяют также экстракционные методы. После разделения методом распределительной хроматографии на бумаге или на ионообменных смолах каждый из лантаноидов обычно определяют фотометрически.

Гидроокиси лантана и лантаноидов $\text{Ln}(\text{OH})_3$ практически нерастворимы в воде и проявляют только основной характер. Основные свойства гидроокисей последовательно уменьшаются при переходе от лантана к лютецию. Гидроокиси растворимы в кислотах, нерастворимы в избытке раствора аммиака и в растворах едких щелочей. Гидроокиси (или основные соли) лантаноидов осаждаются примерно при $\text{pH} = 6,8-8,5$. Гидроокиси отдельных элементов осаждаются при следующих значениях pH :

Элемент	La	Ce	Pr и Nd	Sm	Gd	Dy	Yb	Lu
pH	7,3—8,4	7,1—7,4	7,0—7,4	6,8	6,2	7,0	6,2—7,1	6,0

При прокаливании гидроокиси лантана $\text{La}(\text{OH})_3$ образуется трехокись La_2O_3 белого цвета, в присутствии следов лантаноидов она имеет сероватый оттенок. При прокаливании на воздухе гидроокись церия $\text{Ce}(\text{OH})_3$ переходит в CeO_2 . При прокаливании оксалата или нитрата празеодима или тербия образуются окислы непостоянного состава. В этих окислах часть празеодима или тербия находится в четырехвалентном, а часть в трехвалентном состоянии. Образование таких окислов используют для обнаружения празеодима в присутствии других лантаноидов.

Фториды, фосфаты, карбонаты лантана и лантаноидов мало растворимы в воде. Фториды мало растворимы также в кислотах. Лантаноиды цериевой подгруппы образуют сравнительно малорастворимые двойные сульфаты с сульфатами щелочных металлов. Хлориды и нитраты растворимы в воде.

Ионы лантана и лантаноидов не осаждаются аммиаком из растворов, содержащих органические оксикислоты (винная, лимонная, яблочная и др.), вследствие комплексообразования. Щавелевая кислота осаждает лантан и лантаноиды из слабокислых растворов и применяется для их выделения. Применять оксалаты щелочных металлов или оксалат аммония нельзя, так как в этом случае выделившиеся оксалаты будут частично переходить в раствор

вследствие образования растворимых комплексов. Творожистые осадки оксалатов при нагревании до 60 °С становятся кристаллическими. Вместе с лантаноидами осаждаются ионы Zr, Th, Bi, Sb^{III}. Белый кристаллический осадок оксалата лантана по составу отвечает формуле $\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Диоксивинная кислота осаждает ионы всех лантаноидов из слабокислых или нейтральных растворов [3], образующиеся вначале творожистые осадки переходят в кристаллические. Состав осадка лантана приблизительно отвечает формуле $4\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_8 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Реагент применяют для обнаружения лантана, иттрия, гадолиния, эрбия и др. Не осаждаются ионы Be, Mg, Sr, Ba, Hg^{II} , Al, In, Ti^I , Ti^{IV} , VV, Bi^{III} , U^{VI} , Mn^{II} , Re^{VII} , Fe^{II} , Fe^{III} , Cd.

Ализарин, хинализарин, морин и другие органические реагенты образуют с ионами La^{3+} и лантаноидов окрашенные соединения. Реагенты мало селективны. Аналогично реагируют ионы Al, Sc, Mg и многих других элементов.

Ксиленоловый оранжевый применяют для дифференциального спектрофотометрического определения больших количеств суммы лантаноидов [4] при $\text{pH} = 5,6$ (570 нм). Метод дает такие же точные результаты, как и гравиметрический.

8-Оксихинолин количественно осаждает ионы Ce^{3+} из аммиачного тартратсодержащего раствора [5] в виде $\text{Ce}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ — желтый кристаллический осадок. В слабоуксуснокислом растворе осадок не образуется, это позволяет разделять ионы Ce^{III} и Th (последние осаждаются). Реагент применяют для гравиметрического и титриметрического определения церия.

8-Оксихинолин, 5,7-дихлор-8-оксихинолин и другие 5,7-дигаллоид-8-оксихинолины образуют с ионами лантаноидов малорастворимые соединения, используемые для количественных определений. Соединения с 8-оксихинолином не экстрагируются органическими растворителями. Соединения с 5,7-дихлор-8-оксихинолином экстрагируются хлороформом.

9-(*o*-Оксифенил)-2,3,7-триоксифлуорон (салицилфлуорон) взаимодействует [6] с ионами лантаноидов при $\text{pH} \approx 6,7$. Образующиеся коллоидные растворы соединений лантаноидов имеют максимум светопоглощения при 530 нм. Для их стабилизации применяют желатин. Салицилфлуорон применяют для фотометрического определения суммы лантаноидов после их выделения. Ионы кальция и магния маскируют сульфосалициловой кислотой. Окрашенные соединения образуют торий, цирконий, уран, железо(II) и (III), четырехвалентный титан.

Арсеназо I является групповым реагентом на ионы лантаноидов [7]. Водный раствор реагента имеет розовый цвет. Реагент образует с ионами лантаноидов в нейтральной среде ($\text{pH} = 7,2$, уротропин) соединения красно-фиолетового цвета, их обнаруживают при разбавлении $1 : 3 \cdot 10^6$. Не мешают определению большие количества ионов аммония, Li, K, Na, Ag, Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Cd, Hg^{II} , Sn^{IV} , Pb, VV, Mo, Co, Ni, а также хлорид-ионы. Мешают фосфат-,

пирофосфат-, фторид- и вольфрамат-ионы; они маскируют ионы лантаноидов. Обнаружение лантаноидов возможно также в присутствии ионов Cu и Al после добавления салицилатов и ионов UVI после добавления H_2O_2 . Не очень большие количества ионов Ti^{IV} , Zr, Th и Fe^{III} удаляют соосаждением с оловянной кислотой, образующейся при гидролизе $SnCl_4$. Арсенazo I применяют для фотометрического определения суммы лантаноидов [8—10].

Карбоновые оксикислоты (винная, лимонная и др.) образуют с ионами трехвалентных лантаноидов растворимые анионные комплексные соединения. Их используют при разделении лантаноидов методом ионообменной хроматографии.

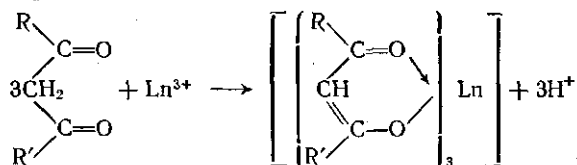
Аминополикарбоновые кислоты (иминодиуксусная, нитрилотриуксусная, этилендиаминтетрауксусная) образуют с ионами трехвалентных лантаноидов комплексные соединения заметно различной устойчивости, используемые при хроматографических и других разделениях. Устойчивость комплексных соединений с этилендиаминтетрауксусной кислотой [11] увеличивается с уменьшением радиуса иона лантаноида (ионная сила 0,1, температура $20^\circ C$):

Ионы	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb5
pK	14,72	15,39	15,75	16,06	16,55	16,69	16,70	17,2
Ионы	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
pK	17,57	17,67	17,98	18,59	16,68	19,06		

Сумму лантаноидов определяют комплексометрическим методом [12, 13].

Ионы лантаноидов осаждаются из растворов, содержащих избыток пирокатехина, при добавлении этилендиамина, пиридина, хинолина [14]. В случае этилендиамина (En) состав осадка отвечает формуле $En_3[Ln(C_6H_4O_2)_3]_2$. Осадки нерастворимы в избытке аммиака (в отличие от соответствующих осадков многих тяжелых металлов). Таким путем можно обнаружить La, Y, Gd, Er при их концентрации соответственно 100, 5, 10 и 100 мкг/мл. Не осаждаются ионы Cu, Be, Mg, Ba, Hg^{II} , Ti^{IV} , Zr, Pb, V^V , As^{III} , Sb^{III} , Nb, Ta, Bi, Mo^{VI} , W, UVI , Se^{IV} , Te^{IV} , Mn^{II} , Re^{VII} , Ni, Pd, Pt^{IV} , а также VO_2^- . С этилендиамином или пиперидином растворимые в аммиаке осадки образуют ионы Al, Ga, In, Sn^{IV} , Th, Zn, Cd, Cr^{III} , Fe^{III} , Co.

β -Дикетоны реагируют с ионами трехвалентных лантаноидов следующим образом:



Лучше всего изучены соединения, в которых $R = R' = CH_3$ (ацетилацетонаты), $R = R' = C_6H_5$ (дибензоилметанаты) и $R = CF_3$, $R' = C_4H_9S$ (теноилтрифторацетонаты). Эти соединения

обычно получают добавлением соответствующего β -дикетона к подкисленному раствору соли лантаноида при тщательно контролируемом повышении pH (иначе образуются основные соединения). Выделяющиеся соединения представляют собой кристаллические вещества, легко растворимые в органических растворителях.

Все перечисленные выше реагенты являются групповыми, они взаимодействуют с ионами трехвалентных лантаноидов примерно одинаково. Однако для церия в четырехвалентном и европия в двухвалентном состояниях разработаны сравнительно селективные химические аналитические методы. Лантаноиды можно селективно отделять от многих элементов экстракцией *n*-масляной кислотой [15—17].

Соединения церия(III) легко окисляются в щелочной среде до соединений церия(IV) желтого цвета и тем самым отличаются от соединений лантана и других лантаноидов. Таким образом, церий(III) проявляет при определенных условиях свойства восстановителя. Например, он восстанавливает молибдофосфорную кислоту до молибденовой сини. Сильные окислительные свойства ионы Ce^{IV} проявляют в кислых растворах. Реальный потенциал $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$ зависит от природы кислоты:

Раствор	9 н. HClO_4	1 н. HClO_4	1 н. HNO_3	1М H_2SO_4	1 н. HCl
Реальный потенциал, $\text{Ce}^{\text{IV}}/\text{Ce}^{\text{III}}$	1,90	1,70	1,64	1,44	1,28

Ионы церия(IV) окисляют в кислых растворах ионы Fe^{II} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, а также H_2S , SO_2 , NH_3 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 и др. При окислении бензидина, *N*-фенилантрапиновой кислоты и др. образуются интенсивно окрашенные продукты. При повышении pH раствора окислительные свойства ионов Ce^{IV} быстро уменьшаются и соответственно увеличиваются восстановительные свойства ионов Ce^{III} .

Ионы церия(IV) можно селективно титровать растворы гидрохинона [18, 19].

Церий в четырехвалентном состоянии дает такие же реакции, как ионы Th, Zr, Ti, U^{IV} и существенно отличается по свойствам от лантаноидов, находящихся в трехвалентном состоянии.

Ионы Ce^{4+} устойчивы в сильноокислых растворах; при понижении кислотности происходит гидролиз и выделяются основные соли. Церий(IV) образует катионы $\text{Ce}(\text{OH})^{3+}$ желтого цвета и катионы $\text{Ce}(\text{OH})_2^{2+}$ оранжевого цвета.

Аммиачный раствор нитрата серебра окисляет при нагревании соли церия(III) до гидроокиси церия(IV); образующееся тонкодисперсное металлическое серебро окрашивает объемистый осадок в черный цвет. Таким путем обнаруживают ионы Ce^{III} в присутствии ионов других лантаноидов. Мешают определению ионы Mn^{II} , Fe^{II} и Co^{II} .

Персульфат аммония окисляет при нагревании в сернокислом растворе в присутствии Ag^{I} бесцветные соли трехвалентного церия до солей церия(IV), окрашенных в желтый цвет.

Висмутат натрия окисляет ионы церия(III) в кислых растворах.

Гидроокись церия $\text{Ce}(\text{OH})_4$ окрашена в светло-желтый цвет и осаждается при $\text{pH} > 0,8$. При добавлении раствора аммиака, КОН или солей слабых кислот и сильных оснований к растворам солей церия выделяется желтый аморфный осадок $\text{Ce}(\text{OH})_4$. При прокаливании он переходит в CeO_2 . Прокаленная CeO_2 очень мало растворима в соляной кислоте, но растворяется в горячей концентрированной H_2SO_4 .

Для отделения церия от лантаноидов в растворе создают $\text{pH} = 1,5-6,0$ и окисляют церий до четырехвалентного состояния, при этом осаждается $\text{Ce}(\text{OH})_4$.

Едкое кали или аммиак выделяют из растворов солей четырехвалентного и трехвалентного церия в присутствии перекиси водорода осадок перекисного соединения красно-бурого цвета. Перекисное соединение устойчиво в нейтральной и щелочной средах.

Фосфат церия(IV) — очень мало растворимое соединение, его используют для гравиметрического определения церия(IV).

Ионы четырехвалентного церия количественно осаждаются из азотнокислых растворов нодатом калия. Это позволяет отделять церий от лантаноидов. Состав осадка зависит от условий осаждения.

Церий(IV) образует растворимые комплексные соединения с тартрат-, цитрат-, оксалат-, хлорид-, сульфат-, нитрат- и перхлорат-ионами.

Осадок оксалата церия(IV) растворяется в избытке $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Образующиеся оксалатные комплексы обычно разрушаются с выделением осадка $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ вследствие восстановления церия(IV) до трехвалентного состояния.

Молибдоцериевую гетерополикислоту используют для фотометрического определения церия в растворах чистых солей.

Дибензонлметан $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCNH}_2\text{COC}_6\text{H}_5$ (метанольный раствор) выделяет из метанольных растворов солей церия(IV) рубиново-красный кристаллический осадок $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4\text{Ce}$, если кислотность раствора была доведена [20] до $\text{pH} = 8$ добавлением метанольного раствора NH_3 . Ионы церия(IV) осаждаются в этих условиях количественно. Ионы церия(III) не осаждаются, но они окисляются кислородом воздуха до ионов Ce^{IV} и тогда тоже образуется осадок $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4\text{Ce}$. Остальные лантаноиды, находящиеся в трехвалентном состоянии, после отфильтровывания красных кристаллов $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4\text{Ce}$ осаждают из фильтрата метанольным раствором $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Дибензонлметан осаждает также ионы тория(IV) при $\text{pH} = 4-5$ в виде соединения $(\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_2)_4\text{Th}$ [20] и применяется для отделения тория от церия(III), лантана и лантаноидов.

Европий можно определять редоксметрически. Для определения европия в смесях соединений лантаноидов раствор их хлоридов пропускают через редуктор Джонса с металлическим цинком; при этом ионы европия(III) восстанавливаются до ионов

европия (II). Вытекающий из редутора раствор собирают в приемник, в котором находится избыток раствора FeCl_3 . Образовавшиеся в эквивалентном количестве ионы железа (II) оттитровывают раствором бихромата калия после добавления H_3PO_4 . Самарий и иттербий, а также остальные лантаноиды не мешают определению, так как не восстанавливаются металлическим цинком.

Все лантаноиды, за исключением европия и иттербия, имеют настолько близкие потенциалы полуволн восстановления, что идентифицировать их в смеси невозможно [21]. Только европий и иттербий, а также церий после перевода в четырехвалентное состояние удается количественно определить полярографическим методом.

Европий можно определять в присутствии самария, а диспрозий — в присутствии гольмия радиоактивным методом [22]. Облучение проводят нейтронами из радий-бериллиевого источника. Присутствие других лантаноидов (кроме лютеция) вызывает ошибку менее 1%, если они содержатся в таком же или меньшем, чем европий и диспрозий, количестве. Равные количества лютеция дают ошибку 5%.

На фоне большинства лантаноидов Eu^{III} можно определить флуориметрически [23].

Обзор аналитических методов определения лантаноидов дан в литературе [24, 25].

Селективное концентрирование и отделение лантаноидов

Лантаноиды количественно экстрагируют при $\text{pH} = 4,0-5,5$ растворами *n*-масляной кислоты в хлороформе. Экстракцией из растворов, содержащих сульфосалициловую кислоту, лантаноиды можно отделить от Fe, Al, Ti, Zr, Nb, Ta, Sn, W, Mo, Th, Sc, U, Ca, Sr, Ba и Mg. Лантаноиды можно отделить от Th, Sc, U, Ca, Sr, Ba и Mg в отсутствие сульфосалициловой кислоты при контролируемом pH: $\text{pH} = 2,0-2,3$ в присутствии Th, Sc, U, $\text{pH} = 4,0-4,5$ в присутствии Ca, Sr, Ba и Mg. Метод позволяет концентрировать $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-3}\%$ лантаноидов и определять их в минеральном сырье различного состава. Определение заканчивают комплексометрическим, гравиметрическим или фотометрическим методами.

Реактивы

Нитрат аммония, насыщенный раствор.

Сульфосалициловая кислота, кристаллическая.

Аммиак, 25%-ный раствор и разбавленный 1:4.

n-Масляная кислота.

Хлороформ.

Промывной раствор, насыщенный раствор нитрата аммония, содержащий 10% сульфосалициловой кислоты, 1—2 капли 30%-ной перекиси водорода на 100 мл раствора и нейтрализованный до $\text{pH} = 4,0-5,5$.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Выполнение определения. К анализируемому солянокислому раствору объемом 3—5 мл в делительной воронке прибавляют 20 мл раствора нитрата аммония, 1 г сульфосалициловой кислоты, 25%-ный раствор аммиака до растворения осадка кислоты и 1 мл избытка, 10 мл *n*-масляной кислоты и 10 мл хлороформа. Смесь охлаждают до комнатной температуры и взбалтывают 1 мин. Органический слой отделяют, трижды промывают промывным раствором, затем к органическому слою прибавляют 2 мл HNO_3 , взбалтывают 30 с, добавляют 10 мл воды, вновь перемешивают, водный слой переносят в стакан и выпаривают досуха. К сухому остатку прибавляют 5—10 мл раствора нитрата аммония, переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, вносят несколько кристаллов сульфосалициловой кислоты, 1—2 капли аммиака (1:4) до $\text{pH} = 2,0\text{--}2,3$ и 5 мл *n*-масляной кислоты. Экстрагируют 1 мин, водный слой сливают в другую делительную воронку, органический слой промывают 5 мл раствора нитрата аммония и промывной раствор присоединяют к водному раствору во второй делительной воронке. К объединенным растворам прибавляют 2 мл 25%-ного раствора аммиака, 10—15 мл *n*-масляной кислоты и экстрагируют лантаноиды. К экстракту прибавляют 3—5 мл хлороформа, 2 мл HNO_3 , реэкстрагируют лантаноиды и водный слой выпаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают при нагревании раствором HNO_3 и 30%-ной H_2O_2 , выпаривают досуха и после растворения сухого остатка определяют в нем лантаноиды.

Комплексометрическое определение суммы лантаноидов в фосфорсодержащих материалах

Лантаноиды, кальций и железо отделяют от фосфора, кремния и алюминия сплавлением анализируемого материала с карбонатом калия-натрия. Из раствора лантаноиды вместе с кальцием выделяют аммиаком, а затем отделяют их в форме оксалатов. После разрушения оксалатов нагреванием с азотной кислотой сумму лантаноидов титруют раствором ЭДТА в присутствии ксиленолового оранжевого. При $\text{pH} = 5,2\text{--}5,4$ в точке эквивалентности наблюдается резкий переход малиновой окраски в желтую, характерную для растворов несвязанного ксиленолового оранжевого. Метод дает хорошие результаты при содержании суммы лантаноидов больше 0,1%. Меньшие количества лантаноидов определяют фотометрически.

Ошибка комплексометрического определения составляет 1—2%.

Реактивы

Карбонат калия-натрия, кристаллический.
Перекись водорода, 30%-ный раствор.
Карбонат натрия, 10%-ный раствор.
Щавелевая кислота, 1%- и 10%-ные растворы.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Аммиак, 1%-ный и 2 н. растворы.

ЭДТА, 0,01 М раствор. Титр раствора лучше всего стандартизировать по сумме редкоземельных элементов после их выделения из анализируемого материала.

Аскорбиновая кислота, 1%-ный раствор.

Ацетатно-аммиачный буферный раствор (рН = 5,2—5,4), 32 мл уксусной кислоты (плотность 1,05 г/см³) разбавляют водой до объема 200 мл, прибавляют 34 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют водой до объема 500 мл.

Ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный раствор.

Выполнение определения. Выделение суммы лантаноидов. В фарфоровом тигле прокаливают 0,5—1 г анализируемого материала, смешивают с 15-кратным количеством карбоната калия-натрия и переносят в платиновый тигель при помощи карбоната калия-натрия. Тигель помещают в муфельную печь, нагревают до 600—700 °С, температуру печи постепенно повышают до 950 °С и выдерживают 40—50 мин. Тигель быстро ставят в чашку с водой, после охлаждения помещают в стакан емкостью 500 мл, заливают водой из чашки и прибавляют еще воды до объема 200—250 мл. Стакан нагревают на песочной бане и кипятят 30—40 мин, периодически добавляя по нескольку капель перекиси водорода для ускорения выщелачивания плава.

Горячий раствор фильтруют (бумажный фильтр «синяя лента»), стакан и тигель ополаскивают горячим раствором карбоната натрия и тем же раствором промывают 4—5 раз осадок на фильтре. Тигель вынимают из стакана и ополаскивают горячим 10%-ным раствором щавелевой кислоты. В стакан, в котором проводили выщелачивание, переносят осадок при помощи небольших порций горячей воды, а затем горячего 10%-ного раствора щавелевой кислоты. В стакан прибавляют еще 100 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты, нагревают смесь при перемешивании до кипения, кипятят 2—3 мин и оставляют на ночь.

Осадок отделяют на фильтре «синяя лента», промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, фильтр с осадком подсушивают, переносят в фарфоровый тигель, озоляют фильтр и прокаливают осадок 30—40 мин. Остаток смачивают водой, прибавляют к нему 10—15 мл азотной кислоты и 1 мл перекиси водорода, переносят раствор в стакан емкостью 200 мл, упаривают на песочной бане до объема 5 мл, разбавляют водой до объема 70—80 мл, нагревают до появления паров воды и при перемешивании прибавляют 2 н. раствор аммиака до появления сильного запаха.

Раствор с осадком нагревают 5—10 мин, охлаждают и отделяют осадок на фильтре «синяя лента», промывая его 1%-ным раствором аммиака. Осадок смывают 20—30 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты в стакан емкостью 100 мл, нагревают смесь до кипения и оставляют на 2 ч на водяной бане. Отделяют остаток на фильтре «синяя лента» и промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, смывая его в конус фильтра. Прорывают фильтр и смывают осадок оксалатов 10 мл азотной кислоты в стакан, в ко-

тором проводили осаждение, и промывают фильтр. Раствор упаривают на песочной бане в присутствии 1 мл перекиси водорода до объема 1 мл и смывают остаток в коническую колбу емкостью 250—300 мл горячей водой.

Комплексонометрическое титрование суммы лантаноидов. К раствору, содержащему не менее 1 мг суммы лантаноидов, прибавляют 2—3 капли раствора аскорбиновой кислоты, 20 мл ацетатно-аммиачного буферного раствора, 3—5 капель раствора ксиленолового оранжевого и разбавляют раствор водой до объема 100 мл. Титруют из микробюретки раствором ЭДТА до перехода малиновой окраски в чисто-желтую.

Титриметрическое определение церия в чугунах с помощью гидрохинона

Метод основан на титровании Ce^{IV} раствором гидрохинона в присутствии ферроина как индикатора. Восстановление Ce^{IV} можно проводить также растворами сульфата двухвалентного железа ($E^0 = +0,76 \text{ В}$), аскорбиновой кислоты ($E^0 = +0,43 \text{ В}$), хлорида олова (II) ($E^0 = +0,2 \text{ В}$). Гидрохинон ($E^0 = +0,68 \text{ В}$) удобнее тем, что в кислом растворе при комнатной температуре он моментально и количественно восстанавливает церий (IV). Растворы гидрохинона в 1—3%-ной серной кислоте устойчивы при хранении.

Определению церия мешают окислители: иод, бром, хлор, а также бромат-, хромат-, ванадат-ионы. При определении в чугунах церий отделяют в форме фторида CeF_3 при $\text{pH} = 2-5$ ($L_{\text{CeF}_3} \approx 10^{-15}$). Перед осаждением CeF_3 железо восстанавливают аскорбиновой кислотой. Осадок фторидов отфильтровывают, промывают и после озоления фильтра остаток обрабатывают серной кислотой до полного удаления фторид-ионов. Церий окисляют до четырехвалентного состояния персульфатом аммония и титруют раствором гидрохинона. Определению церия не мешают лантан, неодим и празеодим. Метод позволяет сравнительно быстро (5—6 ч) и надежно определить церий при его концентрации 0,05—0,1%.

Реактивы

Соляная кислота, разбавленная 1 : 1.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Аммиак, концентрированный, плотностью 0,91 г/см³ и 25%-ный раствор.

Фторид натрия, кристаллический.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³ и разбавленная 1 : 4.

Персульфат аммония, 25%-ный раствор.

Гидрохинон, 0,005 н. раствор в 1%-ной серной кислоте.

Ферроин, смешивают равные объемы 0,05 М растворов о-фенантролина и сульфата двухвалентного железа.

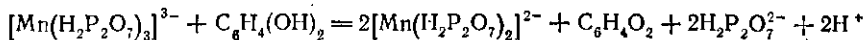
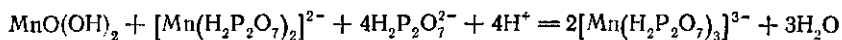
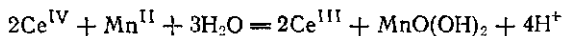
Выполнение определения. Навеску чугуна 1—3 г (в зависимости от содержания церия, в навеске должно содержаться 2—3 мг церия) помещают в коническую колбу емкостью 250 мл,

прибавляют 25—30 мл соляной кислоты и нагревают смесь на песочной бане до полного растворения, не допуская бурной реакции. Отфильтровывают графит, собирая фильтрат в коническую колбу емкостью 100 мл, и промывают фильтр водой (объем фильтрата вместе с промывными водами не должен превышать 50 мл). К холодному раствору прибавляют 0,5 г аскорбиновой кислоты и по каплям 25%-ный раствор аммиака до начала образования осадка. Затем прибавляют 0,5 г фторида натрия, закрывают колбу резиновой пробкой и встряхивают на механическом встряхивателе 1 ч. Осадок фторидов отделяют на фильтре «синяя лента» и промывают 4—5 раз горячей водой. Фильтр с осадком переносят в платиновый тигель, озоляют фильтр и слегка прокаливают осадок в муфельной печи при 300—400 °С.

К прокаленному осадку прибавляют 15 мл серной кислоты (1 : 4), выпаривают досуха и прокаливают остаток до прекращения выделения густых белых паров. Остаток растворяют в воде, подкисленной серной кислотой, переносят в коническую колбу емкостью 250 мл, разбавляют раствор водой до объема 150 мл, подкисляют 5 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, вводят 10—25 мл раствора персульфата аммония и кипятят раствор 5—7 мин на асбестированной сетке до полного разрушения избытка персульфата. Раствор охлаждают, прибавляют 1 каплю раствора ферроина и титруют раствором гидрохинона до появления розовой окраски.

Селективное титриметрическое определение церия(IV) с помощью гидрохинона

Метод основан на взаимодействии солей Ce^{IV} с сульфатом Mn^{II} , в восстановлении образующегося гидрата $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ солями Mn^{II} в пирофосфатной среде и титровании пирофосфатного комплекса Mn^{III} , образующегося в количестве, эквивалентном количеству Ce^{IV} , раствором гидрохинона в присутствии дифениламина:



Метод позволяет определять 39—158 мг церия в присутствии 730 мг $\text{Ce}_2\text{O}_7^{2-}$ с ошибкой 0,6%.

Реактивы

Гидрохинон, 0,1 н. раствор в 3%-ной серной кислоте.

Серная кислота, 4 н. раствор.

Сульфат калия, насыщенный раствор.

Сульфат марганца, 0,1 н. и 0,5 М растворы.

Пирофосфат натрия двузамещенный, насыщенный раствор.

Дифениламин, 1%-ный раствор в концентрированной H_2SO_4 .

Выполнение определения. К анализируемому раствору, содержащему 30—200 мг церия, прибавляют серную кислоту до концентрации 0,2—0,4 н., 20 мл раствора сульфата калия (общий объем раствора не должен превышать 40 мл), нагревают до кипения и вводят 20 мл 0,1 н. раствора сульфата марганца. Раствор нагревают до просветления, отфильтровывают осадок на фильтре «синяя лента» и промывают водой. Фильтр с осадком помещают в колбу для титрования и растворяют осадок в смеси 60 мл насыщенного раствора пирогосфата натрия, 10 мл 0,5 М раствора сульфата марганца и 40 мл 4 н. серной кислоты. Красно-фиолетовый раствор титруют раствором гидрохинона до появления бледно-розовой окраски, вводят 2 капли раствора дифениламина и продолжают титровать до появления чисто-желтой окраски.

1 мл 0,1 н. раствора гидрохинона эквивалентен 14,013 мг церия.

Фотометрическое определение суммы лантаноидов в монацитах

Редкоземельные элементы образуют с арсеназо I соединения фиолетового цвета с максимумом поглощения при 540—560 нм. Характеристика соединений арсеназо I с ионами некоторых лантаноидов приведена ниже:

Элемент	Y	La	Ce	Nd	Pr
$\epsilon \cdot 10^{-4}$ при					
580 нм	2,25	2,35	2,40	2,50	2,45
600 нм	1,35	1,35	1,40	1,50	1,45
$K \cdot 10^{10}$	2,7	4,1	3,1	3,3	3,1

Окрашенные соединения начинают образовываться при $pH = 2,5-3,0$, оптическая плотность возрастает при увеличении pH до 6,5; в интервале $pH = 7,0-9,0$ оптическая плотность практически постоянна. Молярное соотношение компонентов составляет 1 : 1.

В условиях определения окрашенные соединения с арсеназо I образуют также Sc, U^{VI} , Cu, Al, Th, V^{IV} , Zr, Ga, In, Pd и Fe^{III} . Для отделения от них лантаноиды вместе с торием осаждают в форме оксалатов в кислой среде. Осаждение можно проводить щавелевой кислотой из горячего раствора или методом возникающих реагентов с использованием ацетондищавелевой кислоты при $pH = 0,5-2$.

В присутствии тория сначала определяют фотометрически с арсеназо I содержание тория при $pH = 1,6-1,8$ (при такой кислотности не мешают лантаноиды), а затем сумму тория и лантаноидов с этим же реагентом при $pH = 6-7$. Количество лантаноидов находят по разности.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная 1 : 2.

Перекись водорода, 3%-ный раствор.

Аммиак, раствор, разбавленный 1 : 4.

Щавелевая кислота, 1% - и 10%-ный растворы.

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³ и 0,1 М раствор.

Арсенazo I, 0,05%-ный раствор.

Боратный буферный раствор (рН = 7,5). 10,53 г борной кислоты и 2,84 г тетрабората натрия растворяют в воде и разбавляют водой до 1 л.

Стандартный раствор хлорида церия(III), 1 мл. раствора соответствует 20 мкг церия.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 2.

Метиловый оранжевый, 1%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В 5 мерных колб емкостью 50 мл вводят от 1 до 5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора хлорида церия(III), по 3 мл раствора арсенazo I, по 10 мл боратного буферного раствора и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность растворов на универсальном фотометре или фотозлектроколориметре относительно раствора, содержащего 3 мл раствора арсенazo I и 10 мл боратного буферного раствора в объеме 50 мл. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску монацита 0,1—0,3 г в стакане емкостью 100 мл нагревают с 10—15 мл серной кислоты на песочной бане в течение 1,5—2 ч при периодическом перемешивании, упаривают раствор до объема 2—3 мл, прибавляют 10—15 мл перекиси водорода, перемешивают, прибавляют 20—25 мл воды и фильтруют через фильтр «белая лента» в стакан емкостью 150—200 мл. Прибавляют к фильтрату 3 капли метилового оранжевого и нейтрализуют раствором аммиака при перемешивании. Затем прибавляют 2 мл соляной кислоты (избыток кислоты повышает растворимость оксалатов редкоземельных элементов), нагревают раствор почти до кипения, прибавляют 15 мл 10%-ного раствора щавелевой кислоты, выдерживают при температуре кипения 20—30 мин и оставляют раствор с осадком на ночь.

Осадок отделяют на фильтре «синяя лента», промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты и дают стечь раствору с фильтра. Затем прорывают фильтр и смывают оксалаты в стакан емкостью 100 мл азотной кислотой плотностью 1,4 г/см³. Нагревают до растворения осадка, упаривают до объема 1—2 мл, разбавляют водой до объема 25 мл и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл.

Отбирают пипеткой аликвотную часть раствора, содержащую 20—100 мкг лантаноидов, в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют к ней 3 мл раствора арсенazo I, 10 мл боратного буферного раствора и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность раствора при 540—580 нм (D_1).

В другую мерную колбу емкостью 50 мл отбирают пипеткой такую же аликвотную часть, прибавляют 3 мл раствора арсенazo I и 5 мл 0,1 М раствора азотной кислоты и разбавляют раствор водой до метки. Измеряют оптическую плотность в тех же условиях (D_2).

Разность в значениях оптических плотностей $D = D_1 - D_2$ соответствует поглощению света раствором соединений арсенazo I с лантаноидами.

Содержание лантаноидов в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Флуориметрическое определение европия в присутствии других лантаноидов

Ионы европия(III) образуют с фенантролином и атофаном (2-фенилхинолин-4-карбоновая кислота) малорастворимый комплекс, который ярко флуоресцирует при облучении раствора светом ртутной лампы. Кривая флуоресценции имеет три максимума при 579 нм, 583 нм и 612 нм, наиболее интенсивна флуоресценция при 612 нм. Для облучения применяют ртутную лампу СВД-120А, монохроматор — светофильтр УФС-1. Оптимальные условия определения: $\text{pH} = 6-7$ (уротропин), концентрация уротропина — 200 мг, фенантролина 7 мг, атофана 2,5 мг в объеме 5 мл раствора; для стабилизации коллоида вводят 0,1—0,2 мл 1%-ного раствора желатина; интенсивность флуоресценции измеряют через 20—30 мин после приготовления раствора.

Из остальных лантаноидов флуоресцирует только соединение с Sm^{III} , другие лантаноиды либо увеличивают (La, Gd, Tb, Lu, Y), либо снижают (Ce, Pr, Nd, Ho, Er, Tm, Dy) флуоресценцию соединения с европием. Поэтому европий определяют методом добавок.

Метод пригоден для определения европия в различных лантаноидах, в скобках указана чувствительность определения европия в расчете на 200 мкг оксида лантаноида: Gd (0,0005), La, Y, Tb (0,001), Yb (0,015), Sm, Tm, Lu (0,02), Ce, Ho, Er (0,05), Pr (0,08), Nd (0,1). Не рекомендуется брать более 200 мкг оксидов лантаноидов из-за ограниченной растворимости их тройных комплексов с фенантролином и атофаном. Метод применен для определения 0,093% Eu в минералах со смешанным составом лантаноидов, 0,07% Eu в монаците, 0,85% Eu в смеси оксидов лантаноидов и 0,115% Eu в лопарите.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида европия, 1 мл раствора соответствует 0,001—0,2 мкг Eu_2O_3 (в зависимости от анализируемого объекта).

Уротропин, 40%-ный раствор.

Желатин, 1%-ный раствор.

Атофан, 0,5%-ный раствор ($\text{pH} = 8$). К 0,5 г атофана прибавляют 22 мл 0,1 н. раствора KOH, нагревают до растворения, затем охлаждают и разбавляют водой до объема 100 мл.

Фенантролин, 1%-ный раствор ($\text{pH} = 5$). К 1 г фенантролина прибавляют 20 мл 0,1 н. раствора HCl и разбавляют водой до объема 100 мл.

Выполнение определения. Анализируемую окись лантаноидов прокаливают для удаления CO_2 и воды, берут навеску, растворяют в небольшом количестве соляной кислоты и разбавляют водой до концентрации оксидов 1 мг/мл. В три пробирки помещают точно отмеренные объемы анализируемого раствора (100—200 мкг лантаноидов), в две из них добавляют разные объемы стандартных растворов хлорида европия так, чтобы одна из добавок соответствовала примерному содержанию европия в пробе. При

перемешивании вводят во все пробирки по 0,5 мл раствора уротропина, 0,1—0,2 мл раствора желатина, 0,5 мл раствора атофана и 0,7 мл раствора фенантролина. Растворы разбавляют водой до объема 5 мл и оставляют на 20—30 мин. Измеряют интенсивность флуоресценции при 612 нм.

Содержание европия в аликвотной части (x) находят по уравнению:

$$x = cI_x / (I_{x+c} - I_x)$$

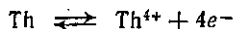
где c — величина добавки (Мкг); I_x и I_{x+c} — соответственно интенсивность флуоресценции растворов пробы и пробы с добавкой.

Л и т е р а т у р а

1. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И. Спектрофотометрические методы определения индивидуальных рзз. Киев, «Наукова думка», 1968. 170 с.
2. Щербов Д. П., Миркин В. А., Климов В. В. Труды Казахского научно-исследовательского института минерального сырья, 1960, вып. 3, с. 296—298.
3. Beck G., *Mikrochim. Acta*, 1956, p. 1495—1499.
4. Черников Ю. А., Мамютина Т. М., Добкина Б. М. В сб. «Редкоземельные элементы», под ред. Д. И. Рябчикова. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 302—305.
5. Berg R., Becker E. Z. anal. Chem., 1940, Bd. 119, S. 1—4.
6. Зайковский Ф. В., Садова Г. Ф. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 29—31.
7. Кузнецов В. И. ЖАХ, 1952, т. 7, с. 226—232.
8. Кутейников А. Ф., Ланский Г. А. 1959, т. 14, с. 686—690.
9. Зайковский Ф. В., Башмакова В. С. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 50—54.
10. Кутейников А. Ф. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 1179—1182.
11. Wheelwright E. J., Spedding F. H., Schwarzenbach G. J. Am. Chem. Soc., 1953, v. 75, p. 4196—4201.
12. Kinnunen J., Wennerstrand B. Chemist-Analyst, 1957, v. 46, p. 92—93.
13. Лукьянов В. Ф., Мозжорина А. А. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд. АН СССР, 1961, с. 158—160.
14. Beck G., *Mikrochim. Acta*, 1954, p. 337—339.
15. Галкина Л. Л. Радиохимия, 1966, т. 8, с. 358—360; 1967, т. 9, с. 116—118.
16. Галкина Л. Л., Глазунова Л. А. 1966, т. 21, с. 1058—1063.
17. Галкина Л. Л., Сосновская Е. Ю. ЖАХ, 1969, т. 24, с. 938—941.
18. Амисева А. А., Безуглый Д. В. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 683—687.
19. Berka A. Chem. listy, 1969, v. 63, p. 298—300.
20. Wolf L., Stather D. J. prakt. Chem., 1955, 4, v. 2, p. 329—336.
21. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полиграфический анализ. М., Госхимиздат, 1959. См. с. 273—274.
22. Meinke W. W., Anderson R. E. Anal. Chem., 1954, v. 26, p. 907—909.
23. Полуэктов Н. С., Виткун Р. А., Кононенко Л. И. Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 629—635.
24. Рябчиков Д. И., Рябухин В. А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М., «Наука», 1966, 380 с.
25. Vickery R. C. Analytical Chemistry of the Rare Earths. Pergamon Press, 1961, p. 139—141.

ТОРИЙ Th

Торий проявляет положительную валентность 4. Соединения тория более низкой валентности неустойчивы в водных растворах. Ионы Th^{IV} бесцветны. Стандартный электродный потенциал в водной среде при 25 °C относительно стандартного потенциала водородного электрода для реакции:



составляет $-1,899 \text{ В}$.

Реакции Th^{4+} очень напоминают реакции Zr^{4+} и Ti^{4+} . Гидроокись тория белого цвета начинает осаждаться из растворов солей тория при $\text{pH} = 3$ ($0,01 \text{ М}$); количественное выделение тория происходит при $\text{pH} = 6$; произведение растворимости гидроокиси тория составляет приблизительно 10^{-50} .

Фторид калия и фтористоводородная кислота осаждают объемистый желатинообразный осадок $\text{ThF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, малорастворимый в воде, в избытке HF (отличие Th от Zr , Ti , Be , Al , Ta , Nb , однако Ce^{IV} и U^{IV} также образуют малорастворимые фториды) и в разбавленной HNO_3 ; произведение растворимости фторида тория около 10^{-27} (ионная сила 0,5).

Карбонат аммония выделяет из растворов солей тория белый осадок, растворимый в избытке осадителя вследствие образования $(\text{NH}_4)_6[\text{Th}(\text{CO}_3)_5]$. Из раствора этого комплекса при добавлении перекиси водорода осаждается перекисное соединение тория. Таллиевая соль карбонатного комплекса тория выпадает в форме маленьких призматических кристаллов, пригодных для микрорентгеновского обнаруживания тория [1]. Фосфат $\text{Th}_3(\text{PO}_4)_4$ осаждается при $\text{pH} = 2,7$. Гипофосфат натрия $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ выделяет из сильноокислых растворов (HCl) аморфный белый осадок $\text{ThP}_2\text{O}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, практически нерастворимый в едких щелочах и в концентрированной соляной кислоте [2]. Аналогично реагируют Zr^{IV} , Ti^{IV} , однако лантаноиды выделению тория не мешают.

Пирофосфат тория ThP_2O_7 и гексацианоферрат(II) тория $\text{Th}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ мало растворимы в разбавленных кислотах.

Осаждение селенитом натрия Na_2SeO_3 позволяет отделять Th от Be [3]. Осадок селенита тория прокалывают до ThO_2 .

Иодат калия образует с ионами тория даже в сильноокислительной среде малорастворимое соединение белого цвета [4], его применяют для выделения и титриметрического определения тория [5].

Щавелевая кислота осаждает из растворов солей тория белый кристаллический осадок $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, практически нерастворимый в избытке осадителя. Осадок также образуется при добавлении оксалата аммония к слабосолянокислому или слабоазотнокислому раствору. При кипячении с аммиаком (в присутствии избытка ионов оксалата) осадок растворяется, при последующем подкислении соляной кислотой он выделяется снова. В присутствии избытка оксалата аммония или щелочного металла образуются комплексные ионы $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]^{4-}$, при подкислении они разлагаются, так как концентрация оксалатных ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ понижается вследствие образования мало диссоциированной $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Осаждение оксалата тория из разбавленного азотнокислого раствора используют для выделения тория, а также церия и других лантаноидов, например при анализе минералов [6, 7]. Другие дикарбоновые кислоты (янтарная, адипиновая, фталевая) также осаждают Th^{IV} из слабокислых растворов.

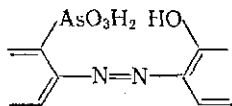
Бензойная, *о*-хлорбензойная, *м*-нитробензойная, *о*- и *п*-аминобензойная кислоты осаждают Th^{IV} и Zr^{IV} . С помощью этих кислот можно отделить торий от лантаноидов при анализе монацитового песка, а также отделить Th от U.

Торий образует комплексные соединения с анионами винной, лимонной и других органических оксикислот.

ЭДТА взаимодействует с ионами тория в молярном соотношении 1:1, его применяют для титриметрического определения тория [5, 7].

N-Бензоилфенилгидроксиламин количественно осаждает ионы тория при $\text{pH} = 2$ в виде кристаллического осадка белого цвета. Осадок устойчив при нагревании до 220°C . Реагент применяют для гравиметрического определения тория и его отделения от лантаноидов ($\text{pH} = 4,5$) и урана (в присутствии карбоната аммония при $\text{pH} = 7-8,5$). Соединение тория с N-бензоилфенилгидроксиламином хорошо экстрагируется органическими растворителями (бензолом, хлороформом, изоамиловым спиртом и др.). Экстракционный метод отделения тория от лантаноидов основан на экстракции его изоамиловым спиртом при $\text{pH} = 4,5$. С помощью этого реагента возможно также отделение тория от церия, который осаждается и экстрагируется только при $\text{pH} = 6,5-7,5$.

Азосоединения, содержащие группу,

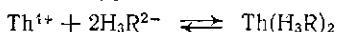


образуют с ионами тория окрашенные соединения [8].

На практике часто применяют торон *о*-(2-окси-3,6-дисульфол-1-нафтилазо)-бензоларсоновую кислоту. Этот реагент в водном растворе окрашен в оранжевый цвет; при подкислении раствор реагента становится светло-желтым. При добавлении раствора соли

тория к желтому раствору реагента в 0,5 М соляной кислоте ($\text{pH} = 0,70$) появляется красная окраска; при более высокой концентрации соли тория выделяется осадок красного цвета. Максимум светопоглощения раствора реагента в 0,5 М соляной кислоте находится при 480 нм, а соединения тория с реагентом в 0,5 М соляной кислоте при 510 нм. Ионы тория взаимодействуют с реагентом в молярных соотношениях 1:2, оптимальное значение $\text{pH} = 1,7$.

Реакция протекает по уравнению:



где R — анион торона.

Константа реакции комплексообразования $(7,9 \pm 0,9) \cdot 10^9$ [9].

Торон применяют для обнаружения и фотометрического определения тория в среде разбавленной соляной кислоты. Мешают ионы U^{IV} , Fe^{III} , Ti^{IV} , Zr , Sn^{IV} , большие количества SO_4^{2-} , не мешают ионы лантаноидов, Al, U^{VI} [10]. На анионите АВ-17, пропитанном раствором торона, можно отделять микрограммовые количества тория от граммовых количеств лантаноидов, алюминия и железа [11]. Метод пригоден при определении более $1 \cdot 10^{-4}\%$ тория в окислах и солях лантаноидов. Другие аниониты (ЭДЭ-10, ЭДЭ-10П, АН-2Ф, АВ-16) непригодны.

Арсеназо III взаимодействует с ионами тория даже в 4—10 н. соляной кислоте, когда ионы большинства других элементов с этим реагентом не взаимодействуют [12, 13]. Фотометрическому определению тория мешают только ионы Zr , Ti^{IV} , U^{IV} . Реагенты применяют для определения тория в цирконе [13—17]. Очень малые количества тория определяют экстракционно-фотометрически [18]. Оптическую плотность растворов измеряют при 665 нм.

Для фотометрического определения тория применяют также арсеназо I [19—21] и арсеназо II [22, 23]. В слабокислой среде арсеназо I (раствор реактива в отсутствие ионов тория — розового цвета) образует сине-фиолетовое комплексное соединение с ионами тория в молярном соотношении 1:1. Максимум светопоглощения растворов находится при 580 нм, оптимальный интервал $\text{pH} = 1,3—3,0$. Соединение образуется сразу же при сливании растворов компонентов и устойчиво на рассеянном свете в течение месяца. Константа нестойкости комплекса $1,6 \cdot 10^{-16}$. Предел определения Th 0,7 мкг/мл. Максимальное развитие окраски наблюдается при содержании 2—3 мг арсеназо I в 50 мл раствора. Ионы U^{IV} , Pu^{IV} , Ti^{IV} , Fe^{III} , Zr и Al реагируют с арсеназо I аналогично торию. Ионы лантаноидов не мешают определению при $\text{pH} = 1,9$ даже при 1300-кратном количестве. Это позволяет отделять следы тория в форме оксалата от мешающих ионов, используя оксалаты лантаноидов в качестве соосадителей.

Определение тория можно проводить в присутствии Zr и Ti , добавив в раствор винную кислоту (для маскирования циркония) и аскорбиновую кислоту (для маскирования титана); 50 мг

винной кислоты маскирует 35-кратное количество циркония, а 50 мг аскорбиновой кислоты в 50 мл раствора позволяет определить торий в присутствии 10-кратного количества Ti. Большие количества Ce^{IV} (более 100-кратного) мешают определению, так как окисляют аскорбиновую кислоту. Определению также мешают фторид-, сульфат-, фосфат и другие анионы, образующие с ионами тория осадки или комплексные соединения.

1-(2-Пиридилазо)-резорцин образует с ионами тория окрашенное соединение, его применяют для фотометрического определения тория.

Ализарин (этанольный раствор) окрашивает растворы, содержащие Th, в фиолетовый цвет, его используют для обнаружения тория [24].

8-Оксихинолин количественно осаждает Th^{IV} даже из разбавленных уксуснокислых растворов ($\text{pH} = 3,7-4,0$) [25, 26]; это позволяет отделять Th от Ce^{III} (последние начинают осаждаться при $\text{pH} = 4,4$). При комнатной температуре образуется желтый осадок $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4$, а при температуре выше 70°C — оранжевый осадок $\text{Th}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$.

Морин в присутствии ионов тория в 1 н. соляной кислоте вызывает желто-зеленую флуоресценцию раствора, которая исчезает при более высокой концентрации кислоты. В отличие от этого флуоресценция циркония наблюдается даже в 10 н. соляной кислоте.

Кверцетин взаимодействует с ионами тория в этанольно-водной среде с образованием соединения желтого цвета, его применяют для фотометрического определения тория.

Ксиленоловый оранжевый образует с ионами Th^{4+} при $\text{pH} = 2,7-3,3$ соединение (молярное соотношение 1 : 1) с максимумом поглощения при 570 нм [27]. Константа устойчивости комплекса $6,7 \cdot 10^{59}$ (ионная сила 10^{-3}). Реагент применяют как комплексометрический индикатор при титровании ионов Th [28] и для фотометрического определения тория [27].

Обзор аналитических методов определения тория дан в литературе [29—33].

Выделение тория из монацитов

Монацит разлагают сплавлением с перекисью натрия, торий и сумму лантаноидов осаждают в форме оксалатов. После разрушения оксалатов нагреванием с азотной кислотой торий определяют фотометрически при помощи арсеназо I, кверцетина или 1-(2-пиридилазо)-резорцина.

Реактивы

Перекись натрия, кристаллическая.

Соляная кислота, 2 н. раствор.

Шавелевая кислота, 1%- и 10%-ные растворы.

Азотная кислота, разбавленная 1 : 1.

Выполнение выделения. Навеску монацита (50—100 мг), содержащую 250—500 мкг тория, помещают в фарфоровый тигель на слой около 0,5 г перекиси натрия и сверху насыпают еще 0,5 г перекиси натрия. Тигель вставляют в другой тигель большего размера и нагревают на пламени горелки, постепенно повышая температуру до образования однородного плава. Расплавленную массу выдерживают в жидком состоянии около 10 мин, охлаждают и ставят тигель в стакан емкостью 100 мл. К плаву прибавляют 20—25 мл воды, подкисленной несколькими каплями соляной кислоты. После выщелачивания плава тигель вынимают из стакана, ополаскивают сначала водой, а затем соляной кислотой, промывные воды присоединяют к раствору. Раствор подкисляют соляной кислотой до $\text{pH} = 1$, приливают еще 5 мл соляной кислоты и фильтруют раствор в другой стакан емкостью 250 мл через фильтр «синяя лента». Фильтрат нагревают до появления паров воды, прибавляют к нему 10 мл горячего 10%-ного раствора щавелевой кислоты, нагревают еще 1—2 мин и оставляют на ночь.

Осадок оксалатов тория и лантанонидов отделяют на фильтре «синяя лента», промывают 1%-ным раствором щавелевой кислоты, прорывают фильтр и смывают осадок азотной кислотой в стакан емкостью 100—150 мл. Нагревают содержимое стакана до полного растворения оксалатов, упаривают раствор до объема 5 мл, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют воду до метки и перемешивают.

Для определения тория фотометрическим методом отбирают аликвотную часть раствора.

Примечание. При содержании тория в монацитах меньше 0,1% разложение проводят обработкой серной кислотой, при его содержании больше 0,5% объем раствора пробы увеличивают или уменьшают аликвотную часть для фотометрического определения тория.

Иодатно-комплексометрический метод определения тория

Иодат калия осаждает ионы тория в азотнокислой среде в виде малорастворимого соединения, состав которого зависит от условий осаждения [31—33]. Определению мешают ионы циркония, титана, урана(IV), церия(IV). Ионы титана и циркония удаётся замаскировать добавлением щавелевой кислоты; ионы урана(IV) окисляют до уранил-ионов; церий(IV) восстанавливают до церия(III) перекисью водорода. Осаждению тория не мешают другие лантаноиды. При определении тория комбинированным иодатно-комплексометрическим методом осадок иодата тория может иметь любой состав, так как торий определяют не по связанному с ним иодату, а комплексометрически. Для этого осадок иодата тория растворяют в определенном количестве стандартного раствора ЭДТА и оттитровывают избыток последнего стандартным раствором сульфата меди в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола в качестве индикатора. В конечной точке титрования зеленоватая

окраска раствора резко изменяется на красно-фиолетовую от одной избыточной капли раствора сульфата меди.

Ошибка при определении 4—20 мг тория не превышает 3—4%.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Иодат калия, 0,5%-ный раствор в 1 М азотной кислоте и 15%-ный раствор в азотной кислоте (1:1).

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Сульфат меди, 0,01 М раствор.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол, 0,1%-ный раствор в метаноле.

Аммиак, 1 М раствор.

Выполнение определения. К анализируемому раствору объемом 10 мл, содержащему 4—20 мг тория, прибавляют 6—7 мл азотной кислоты, разбавляют водой до объема 25 мл, прибавляют 5 мл 15%-ного раствора иодата калия и нагревают на песочной бане до полной коагуляции осадка. Осадок отделяют на фильтре «синяя лента», промывают 3—4 раза 0,5%-ным раствором иодата калия и переносят вместе с фильтром в стакан, в котором проводили осаждение. Приливают в стакан 15 мл раствора ЭДТА, нейтрализуют до pH = 3—4 (по универсальной индикаторной бумаге) раствором аммиака и нагревают на песочной бане до полного растворения осадка (10—15 мин при 80—90°C). Отфильтровывают бумажные хлопья, промывают их несколько раз водой, фильтрат и промывные воды собирают в коническую колбу емкостью 100 мл, вводят 3—4 капли раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и титруют избыток ЭДТА раствором сульфата меди до перехода желто-зеленой окраски в красно-фиолетовую.

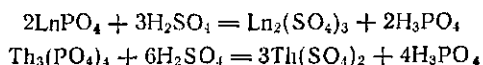
1 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен 2,32 мг тория.

Примечание. Во время титрования необходимо поддерживать pH титруемого раствора не ниже 3, иначе титруемый раствор окрасится в красно-фиолетовый цвет от первой же капли раствора сульфата меди, так как при pH = 3 соединение меди с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом более устойчиво, чем ее комплексат.

Комплексометрическое определение тория в монацитовом песке

Монацит содержит торий, лантаноиды, кальций, фосфат, в породах часто ассоциирует с цирконом $ZrO_2 \cdot SiO_2$ и ильменитом $FeTiO_3$.

Анализируемый материал разлагают концентрированной серной кислотой



где Ln — ионы лантаноидов.

После растворения торий отделяют вместе с лантаноидами в форме оксалатов от циркония, титана, железа и фосфат-ионов.

Осадок оксалатов растворяют в концентрированной азотной кислоте и торий осаждают в форме иодата, отделяя его от лантаноидов. Затем торий определяют комплексонометрически.

Реактивы

Серная кислота плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ и 1%-ный раствор.

Щавелевая кислота, 10%-ный и 1%-ный растворы.

Остальные реактивы см. в предыдущей методике.

Выполнение определения. Навеску 50—80 мг тонкоизмельченного монацита разлагают серной кислотой плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ при нагревании. Тигель накрывают часовым стеклом и нагревают на песочной бане до полного растворения образца. Снимают стекло, упаривают содержимое тигля до состояния влажных солей, охлаждают и растворяют остаток в воде. Осадок отфильтровывают и промывают 1%-ным раствором серной кислоты. Фильтрат и промывные воды объединяют, нагревают почти до кипения, прибавляют 30—40 мл горячего 10%-ного раствора щавелевой кислоты, нагревают и оставляют на ночь.

Осадок оксалатов отфильтровывают и промывают на фильтре 1%-ным раствором щавелевой кислоты. Осадок растворяют в 5—10 мл азотной кислоты, промывают водой фильтр и далее поступают, как описано при определении тория иодатно-комплексонометрическим методом в растворах чистых солей.

Фотометрическое определение тория в монацитах с помощью арсеназо II

Арсеназо II с ионами тория образует в кислом растворе соединение сине-фиолетового цвета с молярным соотношением 1:1. Максимум светопоглощения растворов образующегося соединения находится при 560 нм. Окраска развивается практически мгновенно и устойчива продолжительное время. Светопоглощение растворов комплекса изменяется незначительно в пределах кислотности 0,01—0,6 н. по HCl. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается при концентрации Th от 10 мкг/25 мл и выше. Сульфаты маскируют торий на 5—6% при содержании их 1—5 мг/мл, кислотности 0,2 н. HCl и концентрации реагента 10^{-4} М. Однако, вводя во все растворы одинаковое количество сульфатов, ошибку в определении можно практически устранить. Ионы фосфата меньше влияют при определении тория в среде 0,1—0,4 н. соляной кислоты. Фторид-ионы, маскирующие торий, достаточно полно удаляются при разложении монацита сплавлением с пиросульфатом.

Определению мешают цирконий и титан, но поскольку их содержание в монацитах не выше 0,02%, этим влиянием можно пренебречь. Определению не мешают катионы, гидролизующиеся при

$\text{pH} > 2$ (катионы щелочных, щелочноземельных элементов, лантаноидов, а также Al , Si , Fe^{II} даже при 1000-кратном количестве).

Метод позволяет за 25—30 мин определить торий (0,5—7%) в монацитах с ошибкой 3—5%. При меньших количествах тория его отделяют от других элементов двукратным фторидным или фторидно-оксалатным осаждением. Арсенazo II целесообразно применять при анализе монацитов, содержащих 20—30% суммы лантаноидов.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата тория, 1 мл соответствует 20 мкг тория.

Арсенazo II, 0,1%-ный раствор.

Пиросульфат калия, кристаллический, 2%-ный раствор в соляной кислоте (1:5).

Фосфат натрия однозамещенный $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,5%-ный раствор.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Построение калибровочного графика. В 5 мерных колб емкостью 25 мл вносят 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора нитрата тория, по 2,5 мл раствора пиросульфата калия, по 2,0 мл раствора NaH_2PO_4 и по 5 мл раствора арсенazo II. Разбавляют растворы водой до метки, перемешивают, через 5 мин измеряют оптическую плотность (при 560 нм относительно холостого раствора) и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 10—200 мг монацита, содержащего 0,5% тория и более, сплавляют с 2 г пиросульфата калия в кварцевой пробирке или фарфоровом тигле в течение нескольких минут, сначала на слабом пламени паяльной горелки, а затем при температуре темно-красного каления. Охлажденный плав растворяют в 40 мл соляной кислоты (раствор должен быть почти прозрачным и не содержать тяжелых частиц, указывающих на неполное разложение монацита). Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки и часть раствора фильтруют в сухую колбу.

Отбирают пипеткой аликвотную часть 2,5 мл (25—100 мкг Th), переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, вносят 10—20 мг аскорбиновой кислоты (при содержании в монаците железа), 2,0 мл раствора NaH_2PO_4 , 5,0 мл раствора арсенazo II, разбавляют водой до метки, перемешивают и через 5 мин измеряют оптическую плотность в условиях, указанных при построении калибровочного графика, используя в качестве раствора сравнения раствор, в 25 мл которого содержится 5,0 мл раствора арсенazo II и 2,5 мл раствора пиросульфата калия.

Примечание. При содержании тория в монаците больше 10—15% аликвотную часть раствора соответственно уменьшают и прибавляют одновременно недостающее до объема 2,5 мл количество раствора пиросульфата калия.

Фотометрическое определение тория с помощью арсеназо III

Арсеназо III образует с ионами тория внутрикомплексное соединение, по устойчивости превосходящее соединение тория с арсеназо I и арсеназо II. Это позволяет определять торий в сильно-кислых растворах без предварительного отделения сульфат-, фосфат-, фторид-, оксалат- и других анионов. Реагент очень чувствителен. Некоторые характеристики соединений тория с арсеназо III приведены в таблице.

Некоторые свойства соединений тория с арсеназо III

Соотношение Th : арсеназо III в комплексе	pH=3,0—1,5		Концентрация 3,5 М по HCl или HNO ₃	
	максимум светопоглощения, нм	молярные коэффициенты поглощения, $\epsilon \cdot 10^{-4}$	максимум светопоглощения, нм	молярные коэффициенты поглощения, $\epsilon \cdot 10^{-4}$
1 : 1	620	3,23	612	4,15
	670	2,45	665	6,53
1 : 2	565	4,70	Не определены	
1 : 3	Комплекс не обнаружен		615	9,40
			665	12,70
1 : 4	То же		570	6,41

Оптимальными для определения тория являются следующие условия: концентрация азотной или соляной кислоты 3,5—6 М, молярное соотношение арсеназо III к торию 7,5 : 1. В азотнокислые растворы для предотвращения окисления реагента вводят по 1 г карбамида на 1 моль кислоты. В указанных условиях образуется комплекс с молярным соотношением 1 : 3, максимумом светопоглощения при 665 нм и молярным коэффициентом поглощения $1,27 \cdot 10^5$.

Реагент дает возможность определять торий в цирконе, ниобий-содержащих и других материалах.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата тория, 1 мл соответствует 5 мкг тория.

Арсеназо III, 0,05%-ный раствор.

Соляная кислота плотностью 1,18 г/см³.

Щавелевая кислота, 0,5%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1—5 мл, с интервалом в 1 мл, стандартного раствора нитрата тория, по 1 мл раствора арсеназо III и по 8 мл соляной кислоты. Растворы разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность на фотозлектроколориметре или универсальном фотометре относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят все реагенты, указанные в построении калибровочного графика, измеряют оптическую плотность и находят содержание Th по калибровочному графику. В присутствии титана (не более 100 мкг) или циркония (не более 1 мг) в растворы перед разбавлением вводят по 1 мл раствора щавелевой кислоты.

Экстракционно-фотометрическое определение микрограммовых количеств тория с помощью арсеназо III

При определении очень малых количеств тория его окрашенное соединение с арсеназо III экстрагируют изоамиловым спиртом в присутствии хлорида дифенилгуанидиния и монохлоруксусной кислоты. Метод сочетает собственно определение тория с его экстракционным концентрированием и позволяет определить торий при разбавлении $1 : 5 \cdot 10^8$ (0,002 мкг/мл).

Реактивы

Стандартный раствор нитрата тория, 1 мл соответствует 1 мкг тория.

Арсеназо III, 0,025%-ный раствор.

Хлорид дифенилгуанидиния, 20%-ный раствор.

Изоамиловый спирт.

Монохлоруксусная кислота, кристаллическая.

Азотная кислота, 0,1 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 25—30 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл, стандартного раствора нитрата тория, по 1 мл раствора арсеназо III, 4,0 мл раствора азотной кислоты, по 1 г монохлоруксусной кислоты, по 10 мл раствора хлорида дифенилгуанидиния и по 10,0 мл изоамилового спирта. Смесь встряхивают 2 мин, оставляют стоять, отделяют органическую фазу, которую фильтруют через бумажный фильтр в сухую кювету и измеряют оптическую плотность по отношению к холостому раствору при 665 нм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят все необходимые реактивы, как описано при построении калибровочного графика, измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят содержание тория.

Фотометрическое определение микроколичеств тория в горных породах с помощью арсеназо III

Метод позволяет определить $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}\%$ тория в горных породах. Торий отделяют от сопутствующих ионов осаждением в форме фторида в присутствии солей кальция, а затем ионным обменом на катионите КУ-2. Из растворов 3—4 М HCl торий сорбируется ионитом, сопутствующие ионы (кальций, магний, лантаноиды, соосажденные примеси железа, марганца, алюминия и титана) проходят в фильтрат. Цирконий, сорбирующийся вместе с торием, вымывают 0,1 н. раствором щавелевой кислоты.

Реактивы

Стандартный раствор соли тория, 1 мл соответствует 1 мкг тория.

Соляная кислота плотностью 1,18 г/см³ и 3,5 М раствор.

Арсеназо III, 0,1%-ный раствор.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Хлорид кальция, 1 мл соответствует 100 мг кальция.

Хлорная кислота, 42%-ный раствор.

Катионит КУ-2, в NH₄-форме, размер зерен 0,1—0,25 мм.

Щавелевая кислота, 0,1 н. раствор.

Оксалат аммония, насыщенный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 0,5—3,0 мкг тория с интервалом 0,5 мкг, 15 мл раствора оксалата аммония, 9 мл соляной кислоты плотностью 1,18 г/см³, 0,5 мл раствора арсеназо III и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность раствора относительно холодного раствора при толщине слоя 50 мм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску породы, содержащую 0,5—2,5 мкг тория, в платиновой чашке смачивают водой, прибавляют 10—30 мл фтористоводородной кислоты (на навеску 0,5—5,0 г), нагревают на песочной бане и упаривают до влажных солей. Вводят 1 мл раствора хлорида кальция, затем 5—20 мл фтористоводородной кислоты, упаривают до объема 2—3 мл и прибавляют 10—50 мл горячей воды. После перемешивания декантируют осадок над фильтром «синяя лента», промывая его 2 раза 5—10 мл горячей воды. Фториды смывают в ту же платиновую чашку, прибавляют 4—6 мл соляной кислоты плотностью 1,18 г/см³ и упаривают на песочной бане досуха. Сухой остаток обрабатывают 2 мл хлорной кислоты и 1 мл соляной кислоты плотностью 1,18 г/см³, нагревают на песочной бане до полного удаления паров HClO₄. Остаток смачивают 2—4 мл соляной кислоты плотностью 1,18 г/см³, 2—6 мл воды и вновь выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 3,5 М соляной кислоты (см. примечание 1). Раствор пропускают через колонку с катионитом со скоростью 0,7—0,8 мл/мин, промывают стакан и колонку 10 мл 3,5 М соляной кислоты, затем 6 мл раствора щавелевой кислоты. Торий элюируют 15 мл раствора оксалата аммония со скоростью 5—6 капель в 1 мин, собирая раствор в мерную колбу емкостью 25 мл. В колбу вводят 9 мл соляной кислоты, плотностью 1,18 г/см³, 0,5 мл раствора арсеназо III, разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность, как описано при построении калибровочного графика. Содержание тория находят по калибровочному графику.

Примечания. 1. При определении тория в навеске 3—5 г при большом содержании кальция, магния, алюминия сухой остаток растворяют в 100—150 мл горячей соляной кислоты (1:2) и добавляют концентрированный раствор аммиака до появления сильного запаха. Осадок гидроокисей отфильтровывают на фильтре «белая лента», 4—5 раз промывают раствором NH₃ (1:5), гидроокиси растворяют в 50—150 мл горячего 3,5 М раствора HCl и собирают раствор в стакан, в котором велось осаждение гидроокисей. К горячему раствору прибавляют аскорбиновую кислоту для восстановления железа(III), охлаждают и пропускают через катионит со скоростью 1 мл/мин, колонку промывают 20 мл 3,5 М

раствора HCl, затем 15 мл раствора щавелевой кислоты. Торий элюируют в платиновую чашку 50 мл раствора оксалата аммония. Раствор выпаривают досуха и нагревают остаток до полного улетучивания оксалата аммония. Чашку прокаливают в муфельной печи при 600—700°C в течение 3—5 мин, остаток растворяют в 9 мл соляной кислоты плотностью 1,18 г/см³, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, чашку обмывают 15 мл раствора оксалата аммония, вводят 0,5 мл раствора арсената III, разбавляют до метки водой и измеряют оптическую плотность, как описано выше.

2. При определении тория в навеске 0,2—1 г размеры колонки: внутренний диаметр 0,5—0,6 см, высота 24—25 см; при определении в навеске 2—5 г—соответственно 1 см и около 30 см.

Литература

1. Behrens H. Z. anal. Chem., 1891, Bd. 30, S. 157.
2. Koss M. Chem. Ztg., 1912, Bd. 36, S. 686—690.
3. Kota J. Chem. listy, 1933, v. 27, p. 100—200.
4. Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., 1940, т. 9, с. 276—283.
5. Бусев А. И., Иванов В. М., Типцова В. Г. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 799—801.
6. Аналитическая химия урана и тория. Пер. с англ. под ред. П. Н. Палея. М., Издательство, 1956, 363 с.
7. Рябчиков Д. И., Гольбрайх Е. К. Аналитическая химия тория. М., Изд. АН СССР, 1960. 296 с.
8. Кузнецов В. И. ЖОХ, 1944, т. 14, с. 914—919.
9. Адамович Л. П., Рутман В. М. Ученые записки Харьковского университета, т. 54. Труды химического факультета и научно-исследовательского института ХГУ, 1954, т. 12, с. 203—209.
10. Thomason P. F., Perry M. A., Byerly W. M. Anal. Chem., 1949, v. 21, p. 1239—1241.
11. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Полуэктова Е. Н. Радиохимия, 1963, т. 5, с. 497—499.
12. Саввин С. Б. ДАН СССР, 1959, т. 127, с. 1231—1234.
13. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. Зав. лаб., 1959, т. 25, с. 1155—1157.
14. Владимирова В. М., Давидович Н. К. Зав. лаб., 1960, т. 26, с. 1210—1212.
15. Немодрук А. А., Кочеткова Н. Е. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 330—335.
16. Savvin S. B. Talanta, 1961, v. 8, p. 673—685.
17. Удальцова Н. И. Изв. Сиб. отд. АН СССР, 1968, № 12. Серия хим. н., вып. 5, с. 53—56.
18. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. Радиохимия, 1961, т. 3, с. 79—86.
19. Алимарин И. П., Головина А. П., Кутейников А. Ф. Бюллетень Всесоюзного института минерального сырья, 1957, № 7, с. 61—64.
20. Зайковский Ф. Ф., Герхардт Л. И. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 274—279.
21. Кузнецов В. И., Никольская И. В. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 299—305.
22. Кузнецов В. И., Саввин С. Б. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 175—179.
23. Саввин С. Б., Волынец М. П., Балашов Ю. А., Багреев В. В. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 446—451.
24. Pavelka F. Mikrochem., 1926, v. 4, p. 199—206.
25. Hecht F., Reich-Rohrwig W. Monatsh. Chem., 1929, Bd. 53/54, S. 596—600.
26. Erere F. J. J. Am. Chem. Soc., 1933, v. 55, p. 4362—4365.
27. Budešinský B. Coll. Czech. Chem. Comm., 1962, v. 27, p. 226—231.
28. Körbl J., Pštibil R., Emr A. Chem. listy, 1956, v. 50, p. 1440—1444.
29. Moeller T., Schweitzer G. K., Starr D. D. Chem. Rev., 1948, v. 42, p. 63—66.
30. Рябчиков Д. И., Корчемная Е. К. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд. АН СССР, 1961, с. 374—388.
31. Черников Ю. А., Успенская Т. А. Зав. лаб., 1940, т. 9, с. 276—283.
32. Meyer R. J., Speter M. Chem. Ztg., 1910, Bd. 34, S. 306—309.
33. Meyer R. J. Z. anorg. Chem., 1911, Bd. 71, S. 67—73.

УРАН U

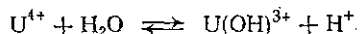
Уран проявляет в соединениях положительную валентность 3—6. Наибольшее значение имеют соединения шести- и четырехвалентного урана.

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °С для урана имеют следующие значения (относительно потенциала стандартного водородного электрода):

$U \rightleftharpoons U^{3+} + 3e^-$	—1,798В
$U^{3+} \rightleftharpoons U^{4+} + e^-$	—0,607В
$U^{3+} + H_2O \rightleftharpoons UOH^{3+} + H^+ + e^-$	—0,538В
$U^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons U(OH)_4 + 4H^+ + e^-$	—0,019В
$UO_2^+ \rightleftharpoons UO_2^{2+} + e^-$	—0,052В
$UOH^{3+} + H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 3H^+ + 2e^-$	—0,299В
$U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$	—0,333В

Реакции ионов U^{3+} напоминают реакции ионов Fe^{3+} . Ионы U^{III} имеют розовато-пурпурную окраску. Соединения урана(III) в растворах легко окисляются кислородом в воздухе до соединений урана(IV). Соединение $U(OH)_3$ окрашено в коричневый цвет и в растворах восстанавливает ионы водорода. Ионы U^{III} получают восстановлением ионов U^{VI} очень энергичными восстановителями, например амальгамой цинка.

Катионы U^{4+} окрашены в зеленый цвет. В слабокислом растворе образуются ионы $U(OH)^3$, которые медленно полимеризуются. Константа равновесия реакции



характеризуется $pK = 1,5$ (ионная сила 0,5) и 0,7 (при нулевой ионной силе). Соединения урана(IV) вполне устойчивы на воздухе. Соединение $U(OH)_4$ окрашено в зеленый цвет. Малорастворимые соединения и комплексы урана(IV) аналогичны таким же соединениям тория(IV). Тетрафторид, оксалат и фосфат урана(IV) мало растворимы в разбавленной минеральной кислоте. Ионы U^{IV} осаждаются купферомом из слабокислых растворов.

Ксиленоловый оранжевый взаимодействует с ионами урана(IV) при $pH = 1,2—1,6$ в молярном соотношении 1 : 1 с образованием соединения с максимумом поглощения [1] при 550 нм.

Константа устойчивости комплекса равна $1,4 \cdot 10^{69}$ (ионная сила 0,1). Реагент позволяет определять 2—70 мкг U^{IV} фотометрическим методом. Определению не мешают даже 2500-кратные количества ионов урана (VI).

Четырехвалентный уран образует окрашенные соединения с арсеназо III.

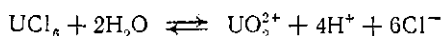
ЭДТА взаимодействует с ионами урана(IV) (а также U^{VI}) в молярном соотношении 1 : 1, ее применяют для титриметрического определения урана.

Соединения урана(V) неустойчивы и диспропорционируют с образованием соединений четырех- и шестивалентного урана:



В щелочном растворе уран(V) образует анионы.

Соединения шестивалентного урана (соли уранила и уранаты) наиболее устойчивы. Хлорид UCl_6 при растворении в воде образует ионы уранила UO_2^{2+} :



Ионы уранила окрашены в желтоватый цвет и устойчивы в кислых растворах. При $pH = 2—3$ образуются различные конденсированные основные ионы. Реакции ионов урана(VI) напоминают реакции ионов W^{VI} и Mo^{VI} .

Гидроокись $UO_2(OH)_2$ образуется при $pH > 3,8$. Она практически количественно осаждается при $pH = 5,3$ (гидроокись может оставаться в коллоидном состоянии до $pH = 7$) и имеет явно выраженный амфотерный характер, легко образуя при дальнейшем повышении pH уранат-ионы UO_4^{2-} и полиуранат-ионы $U_2O_7^{2-}$, $U_3O_{10}^{4-}$ и т. д. (аналогично поливольфрамат- и полимолибдат-ионам). При нейтрализации раствора соли уранила обычно образуется желтый осадок ураната щелочного металла, например Na_2UO_4 , $Na_2U_2O_7$ и др.

Соли уранила флуоресцируют интенсивно желтым цветом в твердом состоянии, а также в сплавах с бурой или фторидом. Это используют для высокочувствительного обнаружения и полуколичественного определения урана. В водном растворе флуоресценция солей исчезает, однако она наблюдается в среде концентрированной H_2SO_4 и сиропообразной H_3PO_4 .

Сульфид уранила UO_2S имеет бурый цвет, растворим в разбавленных минеральных кислотах.

Гексацианоферрат(II) калия образует с уранил-ионами в уксуснокислой или нейтральной среде осадок красновато-бурого цвета непостоянного состава. Реагент применяют для обнаружения уранил-ионов, а также для их фотометрического определения.

Фосфат натрия осаждает уранил-ионы в виде $UO_2HPO_4 \cdot 4H_2O$ светло-желтого цвета. В присутствии солей аммония образуется осадок $NH_4UO_2PO_4 \cdot 6H_2O$.

Селенистая кислота количественно осаждает [2] уранил-ионы в виде UO_2SeO_3 из 50%-ного спиртового раствора при $\text{pH} = 4-5$. Осадок растворим в концентрированной соляной кислоте. Уран можно определять иодометрическим титрованием H_2SeO_3 после растворения осадка [2].

Ионы урана(VI) образуют малоустойчивые оксалатные комплексы и устойчивые тартратные и цитратные комплексы. Малоустойчивые фторидные и карбонатные комплексы разлагаются при $\text{pH} < 7$ и $\text{pH} < 12$.

В нейтральном концентрированном растворе солей U^{VI} с перекисью водорода образуется желтый осадок гидрата перекиси $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, растворимый в растворе карбоната аммония с появлением желтой, а в растворах карбонатов щелочных металлов — оранжево-желтой окраски.

Роданиды образуют с ионами U^{VI} соединение, окрашенное в интенсивно желтый цвет.

8-Оксихинолин образует с UO_2^{2+} осадок бурого цвета состава $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$. Реагент применяют для обнаружения, гравиметрического и фотометрического определения ионов урана(VI).

Феррон образует с ионами урана(VI) при $\text{pH} = 5$ (уротропиновый буферный раствор) соединение интенсивно бурого цвета [3]. Предел обнаружения U 10 мкг/мл (предельное разбавление $1:10^5$). Реагент взаимодействует с ураном в молярном соотношении 2:1. Максимум светопоглощения раствора соединения урана находится при 360 нм. Реагент обладает небольшой избирательностью. Мешают определению ионы Fe^{III} , Al и многие другие, а также анионы ацетата.

Перлы урана с бурой, полученные в окислительном пламени, окрашены в желтый цвет и флуоресцируют зеленым светом; перлы, полученные в восстановительном пламени, имеют зеленый цвет, фторидные перлы (NaF) интенсивно флуоресцируют.

Ионы урана(VI) не осаждаются купфероном; это позволяет отделять их от ионов ванадия(V), железа(III) и титана(IV). После отделения купферонатов этих металлов можно восстановить UO_2^{2+} в фильтрате и осадить ионы U^{IV} купфероном.

Ионы U^{VI} отделяют от ионов Fe^{III} , Ti^{IV} , Bi , Mg , Sr , Cd , Zn , Pb , Mn в виде хорошо растворимых карбонатных комплексных соединений. Вместе с ионами U^{VI} в растворе остаются ионы V^{V} , Mo , Al и Th .

Для отделения урана(VI) от других элементов применяют экстракционные методы — экстракцию $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ диэтиловым эфиром или этилацетатом, экстракцию аминами из сернокислых или фосфорнокислых растворов, экстракцию трибутилфосфатом $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{PO}_4$, триалкилфосфиноксидами R_3PO и др. Уран экстрагируется в виде комплексов с ионами SCN^- , в виде соединений с ацетилацетоном, 8-оксихинолином, купфероном, диэтилдитиокарбама- том, ксантогенатом и др.

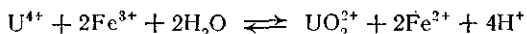
Уран отделяют от других элементов методами ионообменной и распределительной хроматографии. Используют катиониты и аниониты.

При анализе различных материалов уран выделяют осаждением в виде малорастворимых соединений диураната аммония $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$, гидрата перекиси $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; кунфероната урана(IV) $(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_4\text{U}$, аммонийуранилкунфероната $\text{NH}_4[\text{UO}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_2)_3]$, 8-оксихинолината уранила $\text{UO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2 \cdot \text{C}_9\text{H}_6\text{NOH}$, уранилтрикарбонатгексамминкобальтинитрита $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{NO}_2]_2$, аммонийуранилфосфата $\text{NH}_4\text{UO}_2\text{PO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, фосфата урана(IV) $\text{U}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, фторида урана(IV) $\text{UF}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ и др.

Практически ценные титриметрические методы для определения больших и малых количеств урана основаны на окислительно-восстановительных реакциях и на реакциях комплексообразования.

Уран(VI) титруют раствором CrCl_2 или TiCl_3 в атмосфере CO_2 , устанавливая конечную точку потенциметрически или при помощи индикаторов.

Наиболее часто применяют методы, основанные на окислении ионов U^{IV} до U^{VI} . Разработано большое число вариантов таких методов [4, 5]. Сначала ионы U^{VI} восстанавливают до ионов U^{IV} щавелевой кислотой на свету электрохимически, металлическими кадмием или висмутом, амальгамой цинка, кадмия или висмута, дитионитом натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, ронгалитом $\text{NaHSO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затем ионы U^{IV} титруют раствором KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, NH_4VO_3 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и др. В ряде методов полученные ионы U^{IV} окисляют избытком соли железа(III):

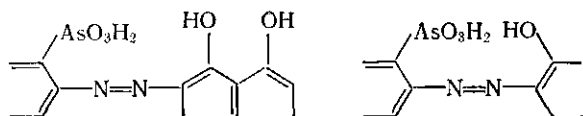


После этого оттитровывают образовавшиеся в эквивалентном количестве ионы железа(II) раствором окислителя. Определению урана редоксметрическими методами мешают вещества, способные восстанавливаться или окисляться.

Большое значение имеет комплексонометрический метод определения урана(VI) после его восстановления до урана(IV). Титрование проводят при $\text{pH} = 1,7$ раствором ЭДТА в присутствии арсеназо I [6—9].

Известно большое число фотометрических методов определения урана с использованием неорганических и, главным образом, органических реагентов.

К высокочувствительным и достаточно селективным реагентам на уран относятся такие, которые содержат следующие атомные группировки:

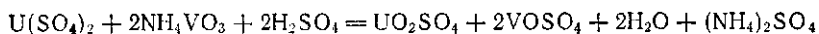


В качестве примеров таких реагентов можно назвать арсеназо I, арсеназо III [10—15], торон, 4-(2-тиазолилазо)-резорцин [16, 17]. Первые два реагента образуют с ионами U^{VI} и U^{IV} интенсивно окрашенные соединения. Торон взаимодействует с ионами U^{IV} , 4-(2-тиазолилазо)-резорцин взаимодействует с U^{VI} . Из других реагентов для фотометрического определения урана следует назвать хлорфосфоназо I и хлорфосфоназо III [18] (содержат группы — PO_3H и — OH), пиридилазосоединения — 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и 1-(2-пиридилазо)-резорцин, солюхромовые азосоединения (содержат две OH -группы в ортоположении к азогруппе), оксифлавоновые красители (флавонол, морин, кверцетин). Применяют также ализарин S, бромпирогаллоловый красный, сульфосалициловую кислоту, 8-оксихинолин, хромотроповую кислоту и другие гидроксилсодержащие реагенты, диэтилдитиокарбамат натрия, тиогликолевую кислоту, аскорбиновую кислоту.

Для определения урана применяют полярографические, кулонометрические, люминесцентные, радиометрические методы. Обзор методов обнаружения и количественного определения урана описан в литературе [6, 19].

Ванадатометрическое определение урана

Метод основан на титровании U^{IV} ванадатом аммония в присутствии N-фенилантраниловой кислоты как индикатора:



В растворах 6 н. H_2SO_4 и при более высокой концентрации H_2SO_4 уран(IV) окисляется быстро, поэтому возможно прямое титрование разбавленным (0,001 н.) раствором ванадата. Перед титрованием в раствор вводят фосфорную кислоту, ускоряющую окисление N-фенилантраниловой кислоты ванадатом.

Возможно амперометрическое титрование более 2,5 мкг/мл U^{IV} раствором NH_4VO_3 с использованием ртутного капельного электрода.

Уран(VI) восстанавливают до U^{IV} в редукторе, заполненном электролитически восстановленным кадмием в 3 н. серной кислоте; количество образующихся при этом ионов U^{III} незначительно. Определению мешают ионы Fe^{III} , Ti^{IV} , Mo^{VI} , V^{V} и Sn^{IV} , которые восстанавливаются вместе с ураном. Уран определяют в чистых растворах после его выделения.

Реактивы

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³, 0,2 л и 6 н. растворы.

Кадмий металлический, электролитически восстановленный.

Ванадат аммония, 0,02 н. раствор.

Фосфорная кислота плотностью 1,6 г/см³.

N-Фенилантраниловая кислота, 0,4%-ный раствор в 0,4%-ном растворе карбоната натрия.

Выполнение определения. Анализируемый раствор сульфата уранила разбавляют водой в мерной колбе емкостью 50 мл до метки. Аликвотную часть раствора (15 мл), содержащую 5—20 мг урана, разбавляют равным объемом 6 н. серной кислоты. Кадмиевый редуктор промывают 1 н. раствором серной кислоты и пропускают через него 3—4 раза анализируемый раствор со скоростью 1—2 капли в 1 с. После восстановления дважды промывают редуктор 20 мл 1 н. H_2SO_4 и дважды — 10 мл 0,2 н. H_2SO_4 .

Во время промывания редуктора и восстановления слой кадмия не должен обнажаться; проникновение воздуха помешает в дальнейшем полному восстановлению урана.

После восстановления раствора, содержащий U^{IV} , собирают в коническую колбу емкостью 250 мл, вводят в нее серную кислоту плотностью 1,84 г/см³ до концентрации 10—12 н. (40—45 мл), 5 мл фосфорной кислоты и 5—6 капель N-фенилантраниловой кислоты. После охлаждения раствор медленно титруют раствором ванадата аммония до перехода зеленоватой окраски в устойчивую фишневую от одной капли раствора ванадата.

Восстановление и титрование U^{IV} повторяют до получения сходящихся результатов. 1 мл 0,0200 н. раствора ванадата аммония эквивалентен 2,3807 мг урана.

Комплексонометрическое определение урана в сплавах с алюминием

ЭДТА образует с ионами урана(IV) комплексное соединение в молярном соотношении 1 : 1 и константой устойчивости $4,2 \cdot 10^{25}$. Титруют при $\text{pH} = 1,7 \pm 0,1$ в присутствии арсеназо I как индикатора. Уранил-ионы восстанавливают формамидинсульфиновой кислотой. В конечной точке титрования синяя окраска раствора переходит в розовую. Определению урана не мешают ионы калия, натрия, лития, серебра, бария, кальция, стронция, магния, сульфата, хлорида, нитрата, ацетона, ограниченные количества алюминия и железа(II). В присутствии ванадия вводят сульфат аммония. Мешают определению ионы тория, циркония, скандия, индия и титана, которые необходимо отделять.

Метод применим для определения урана в сплавах с магнием, алюминием, железом, кремнием, в технических солях (нитратах, сульфатах, хлоридах, ацетатах, оксалатах и др.), окислах и производственных растворах.

Реактивы

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Серная кислота, разбавленная 1 : 1.

Пероксидисульфат калия, кристаллический.

Тимоловый синий, 0,1%-ный раствор.

Аммиак, раствор, разбавленный 1 : 1.

Формамидинсульфиновая кислота, 0,66%-ный раствор в 0,25 н. серной кислоте, свежеприготовленный.

Арсеназо I, 0,1%-ный раствор.

ЭДТА, 0,025—0,05 М раствор.

Выполнение определения. Плавеску 0,5—1 г помещают в стакан и обрабатывают 20—30 мл соляной кислоты. После окончания бурной реакции вводят еще 5 мл соляной кислоты, 4 мл серной кислоты и нагревают до выделения паров серной кислоты. К охлажденному раствору прибавляют 30—40 мл воды, нагревают до растворения солей; если при этом остается осадок, его отфильтровывают и промывают водой. Фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 100 мл. Фильтр с нерастворимым остатком прокаливают в платиновом тигле, остаток сплавляют с 0,5—1 г пероксодисульфата калия, охлажденный плав растворяют в воде, присоединяют к основному раствору в мерной колбе и разбавляют водой до метки.

К аликвотной части раствора, содержащей 15—50 мг урана, в конической колбе емкостью 300—350 мл прибавляют 2—3 капли тимолового синего и нейтрализуют аммиаком до перехода окраски раствора в оранжево-желтую ($\text{pH} = 2,5\text{--}2,7$). К раствору прибавляют 30 мл раствора формамидинсульфиновой кислоты, нагревают до кипения и кипятят 6—8 мин до полного восстановления урана. Затем к раствору прибавляют 175 мл воды; при этом раствор должен иметь $\text{pH} = 1,7 \pm 0,1$. В раствор вводят 1 мл раствора арсеназо I и титруют раствором ЭДТА до перехода синей окраски раствора в чисто-розовую.

1 мл 0,05 М раствора ЭДТА эквивалентен 11,904 мг урана.

Экстракционно-фотометрическое определение урана(VI) с помощью арсеназо III

Арсеназо III образует с уранил-ионами в кислой среде растворимое комплексное соединение зеленого цвета с максимумом светопоглощения при 655 нм. Предел обнаружения U^{VI} 0,01—0,02 мкг, молярный коэффициент поглощения $7,55 \cdot 10^4$. Оптимальная область $\text{pH} = 1,7\text{--}2,5$. Определению мешают ионы Th, Zr, Al, Ce^{III} и лантаноидов; не мешают сульфат-, фторид- и фосфат-ионы.

В присутствии хлорида дифенилгуанидиния и ЭДТА окрашенное соединение экстрагируется бутанолом. В этих условиях ЭДТА маскирует многие катионы. Определению не мешают хлорид-, нитрат-, фторид-ионы (при содержании до 1 мг). Сульфат- и фосфат-ионы осаждаются хлоридом дифенилгуанидиния и флотируются. Осадок отделяют фильтрованием экстрактов; влияние тория устраняют прибавлением фторида (5 мг KF на 5 мл раствора).

Реактивы

Стандартный раствор нитрата уранила, 1 мл соответствует 5 мкг урана.

Соляная кислота, 0,05 н. раствор.

ЭДТА, 5%-ный раствор.

Арсеназо III, 0,05%-ный раствор.

Хлорид дифенилгуанидиния, 20%-ный раствор. Смешивают около 105 г основания дифенилгуанидина с 80 мл 6 н. соляной кислоты, разбавляют смесь водой до объема 500 мл; нерастворившийся остаток отфильтровывают, а фильтрат подкисляют несколькими каплями концентрированной соляной кислоты до $pH = 3-4$.

Бутанол.

Построение калибровочного графика. В пробирки емкостью 25 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл, стандартного раствора нитрата уранила, погружают пробирки в кипящую водяную баню, выпаривают досуха, пропуская через них с помощью капилляров воздух, сухие остатки растворяют в 2,0 мл соляной кислоты. В эти растворы вводят по 2,5 мл раствора ЭДТА, по 1,0 мл раствора арсеназо III, по 0,5 мл раствора хлорида дифенилгуанидиния и по 5,0 мл бутанола. Экстрагируют, энергично встряхивая пробирки около 30 с, и после разделения фаз измеряют оптическую плотность экстракта на фотоэлектрориметре при 655 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Примечание. Можно предварительно экстрагировать 20%-ным раствором трибутилфосфата в хлороформе, применяя нитрат аммония в качестве высаливателя и ЭДТА для связывания мешающих элементов в водной фазе, затем реэкстрагировать уран раствором арсеназо III и определить его измерением оптической плотности водной фазы.

Выполнение определения. В условиях, аналогичных условиям приготовления стандартной шкалы, готовят раствор анализируемого вещества. Содержание урана находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение урана в рудах с помощью 4-(2-тиазолилазо)-резорцина

4-(2-Тиазолилазо)-резорцин (ТАР) образует с уранил-ионами два малорастворимых в воде соединения: при $pH < 3$ образуется протонированный комплекс UO_2RH^+ , который при $pH > 3,5$ переходит в другой комплекс UO_2R , имеющий максимум светопоглощения при 540—545 нм. Соединение хорошо растворяется в смешивающихся с водой органических растворителях: метаноле, этаноле, ацетоне, диоксане, диметилформамиде. Комплекс достаточно устойчив, $lg K = 11,35$; молярный коэффициент поглощения $3,30 \cdot 10^4$. Комплекс образуется количественно при $pH = 5,0-8,0$; оптимальное значение pH можно создавать ацетатным, ацетатно-аммиачным, боратным, триэтаноламиновым буферными растворами. Для растворов соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера в широком интервале концентраций урана. Растворы устойчивы длительное время. Определению урана в присутствии маскирующей смеси, состоящей из ЦГТА, сульфосалициловой кислоты и фторида натрия, не мешают (в мг/мл): Al 0,111; Mn^{II} 0,130; Cd 1,168; Bi 0,105; Fe^{III} 0,326; Be 0,053; In 0,186; Ga 0,049; Th 0,154; La 0,300; Y^{III} 0,063; Dy 0,107; Yb 0,099; Pr 0,220; Zr 0,114; V^{IV} 0,010; Hg^{II} 0,104; Cu 0,194; Co 0,024; Ni 0,057; Zn 0,735; Cr^{VI} 0,027; Ce^{IV} 0,018; Mo^{VI} 2,70; W^{VI} 0,488.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата уранила, 1 мл соответствует 20 мкг урана.

Серная кислота, 98%-ная.

Аммиак, разбавленные растворы 1:1 и 1:3.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Азотная кислота, разбавленная 1:1.

Маскирующая смесь, 25 г ЦГТА, 2,5 г фторида натрия и 65 г 5-сульфосалициловой кислоты суспендируют в воде, нейтрализуют аммиаком (1:1) до $\text{pH} = 7-8$ и разбавляют водой до объема 1 л. При необходимости раствор фильтруют, раствор устойчив длительное время.

Фенолфталеин, 1%-ный этанольный раствор.

Триэтаноламиновый буферный раствор ($\text{pH} = 7,5-8,0$). 74,5 г триэтанол-амина растворяют в 250—300 мл воды, нейтрализуют соляной, азотной или хлорной кислотой до $\text{pH} = 7,5-8,0$ и разбавляют водой до объема 500 мл. Раствор бесцветен или окрашен в бледно-желтый цвет. Рекомендуется хранить в посуде из темно-желтого стекла.

4-(2-Тиазолилазо)-резорцин, $4 \cdot 10^{-4}$ М (~ 90 мг) раствор в диметилформамиде.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—6 мл стандартного раствора нитрата уранила с интервалом 1 мл, 10 мл маскирующей смеси, 5 мл раствора ТАР, 5 мл триэтаноламинового буферного раствора и разбавляют водой до объема 50 мл. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектрочувствительном или спектрофотометре при 560 нм относительно холодного раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К навеске руды 30—250 мг, содержащей 30—120 мкг урана, в платиновом тигле прибавляют 1 мл фтористоводородной кислоты, упаривают при слабом нагревании на песочной бане до объема около 0,2 мл, прибавляют 3—5 капель серной кислоты и нагревают до прекращения выделения паров H_2SO_4 . Обработку HF и H_2SO_4 повторяют 2—3 раза. К остатку прибавляют 1 мл азотной кислоты, 3—5 мл горячей воды и фильтруют раствор через фильтр «синяя лента» в мерную колбу емкостью 50 мл. К раствору прибавляют 10 мл маскирующей смеси, 5—8 капель раствора фенолфталеина и нейтрализуют аммиаком (1:3) до появления слабо-розовой окраски. Продолжают анализ, как описано при построении калибровочного графика. Содержание урана находят по калибровочному графику.

Примечания. 1. При определении урана из навесок больше 0,25 г для маскирования посторонних ионов вводят 15—20 мл маскирующей смеси. Соответственно навеске увеличивают количества реагентов, используемых для растворения руды.

2. Оптическую плотность рекомендуется измерять при 560 нм, так как это дает более правильные результаты.

Фотометрическое определение урана(VI) с помощью арсеназо III

Арсеназо III образует с ионами уранила несколько комплексных соединений в зависимости от кислотности раствора. Наиболее селективно определение урана в сильноокислой среде. В растворах 5,0—7,5 М HNO_3 или HCl образуется окрашенное в зеленый цвет

растворимое в воде соединение. Для создания сильноокислой среды предпочтительнее использовать растворы HNO_3 , обработанные карбамидом; в солянокислой среде сам реагент мало растворим. Растворы комплексного соединения имеют максимум светопоглощения при 655 нм, молярный коэффициент поглощения $6,0 \cdot 10^4$, молярное соотношение компонентов 1:1, $K_{\text{уст}} = 1 \cdot 10^4$ *. Определению урана не мешают 5000-кратные количества Fe, Al, Pb, Zn, Cd, Mg, Mn^{II} , Co, Ba, Sr, Ni, In, Ga, La, 100-кратные количества Ca, Cu, Be, Hg, 500-кратные количества Bi, Sb, Sc, Cr, Mo, 100—200-кратные количества W^{VI} , Sn^{IV} , Ce^{III} , 25-кратные количества Ti. Сильно мешают ионы Th, Zr, Hf, Pu. Метод проверен при определении урана в искусственных растворах.

Селективность метода можно значительно повысить экстрагированием урана раствором трибутилфосфата в толуоле или бензоле из растворов с $\text{pH} = 1,0$, содержащих NH_4NO_3 и ЭДТА. Из органической фазы уран реэкстрагируют раствором арсеназо III и определяют фотометрически. Определению не мешают указанные выше ионы, а также ионы Th, Zr, Hf, Pu. Метод применен для определения $1 \cdot 10^{-4}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ U в почвах, горных породах и минералах при навеске 0,1—1 г.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата уранила, 1 мл соответствует 10 мкг урана. *Азотная кислота* плотностью 1,4 г/см³. На каждые 100 мл кислоты вводят по 1 г карбамида, перемешивают, осветленный раствор отбирают сифонированием.

Арсеназо III, 0,25%-ный раствор.

Нитрат аммония, кристаллический.

ЭДТА, кристаллическая.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Трибутилфосфат, 20%-ный раствор в толуоле или бензоле.

Промывной раствор. Растворяют 650 г NH_4NO_3 и 5 г ЭДТА в 400 мл воды, устанавливают $\text{pH} \approx 2,0$, разбавляют водой до 1 л и фильтруют.

Построение калибровочного графика. В пробирки емкостью 10 мл с делениями вводят 0,2—1 мл стандартного раствора урана с интервалом 0,2 мл, 2,5 мл раствора азотной кислоты, 0,6 мл раствора арсеназо III, разбавляют водой почти до метки, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до объема 5 мл. Измеряют оптическую плотность растворов при 656 нм относительно холостого раствора при толщине слоя 1 см. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Раствор анализируемого объекта (почва, горная порода, минерал), содержащий 2—10 мкг урана, помещают в делительную воронку, прибавляют 25 г NH_4NO_3 , 0,25 г ЭДТА, растворяют, вводят NH_3 до $\text{pH} = 1$ (по универсальной индикаторной бумаге) и экстрагируют 3 мин уран посредством 25 мл раствора трибутилфосфата. После разделения фаз органический

* По данным Джоши М. К. [2] образуется комплекс M_2L_2 с $K_{\text{уст}} = 6,5 \cdot 10^5$ и молярным коэффициентом поглощения $8,8 \cdot 10^3$.

слой 4 раза встряхивают с промывным раствором (порции по 7,5—8,0 мл). К экстракту прибавляют 1,5 мл воды, 0,6 мл раствора арсеназо III, 3 капли раствора аммиака и встряхивают 3 мин. Водную фазу сливают в пробирку или цилиндр с притертой пробкой, а к оставшейся органической фазе прибавляют 0,4 мл воды и вновь встряхивают 3 мин. Водные фазы объединяют, вводят 2,5 мл HNO_3 , перемешивают и фильтруют через фильтр «белая лента» в кювету. Через 5 мин измеряют оптическую плотность раствора. Содержание урана находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение урана в сплавах с цирконием с помощью хлорфосфоназо III

Уранил-ионы образуют с хлорфосфоназо III соединение зеленого цвета, имеющее максимум светопоглощения при 670 нм, молярный коэффициент поглощения $7,36 \cdot 10^4$. Оптическая плотность растворов максимальна и постоянна в среде 4—0,5 н. соляной кислоты. Определению не мешают 50-кратные количества щавелевой кислоты, 100-кратные количества фторидов, 5000-кратные количества фосфатов. Мешают ионы Th, Zr, Hf, Ce^{IV} , Fe^{III} , Ti. Цирконий и гафний маскируют фторидом аммония, титан-перекисью водорода, церий(IV) восстанавливают до церия(III), а железо(III) до железа(II).

Реактивы

Стандартный раствор нитрата уранила, 1 мл соответствует 50 мкг урана.
Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Фторид аммония, кристаллический и 0,1 М раствор.

Силикат натрия, 0,1 М раствор.

Хлорфосфоназо III, 0,001 М раствор.

Буферный раствор, 10 г монохлорацетата натрия и 20 г монохлоруксусной кислоты растворяют в воде и разбавляют водой до объема 1 л.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 1—5 мл стандартного раствора урана с интервалом 1 мл, 5 мл буферного раствора, 2,5 мл раствора силиката натрия, 12,5 мл 0,1 М раствора фторида аммония, 2 мл раствора хлорфосфоназо III и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность раствора при 670 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Растворяют в платиновой чашке 100 мг анализируемого сплава в 10 мл соляной кислоты с 0,5 г фторида аммония при нагревании на водяной бане. По окончании растворения вводят 20 мл раствора силиката натрия, переносят в мерную колбу емкостью 250 мл, чашку обмывают раствором соляной кислоты и присоединяют раствор к основному раствору. Разбавляют водой до метки, отбирают аликвотную часть и определяют в ней уран, как описано при построении калибровочного графика. Содержание урана находят по калибровочному графику.

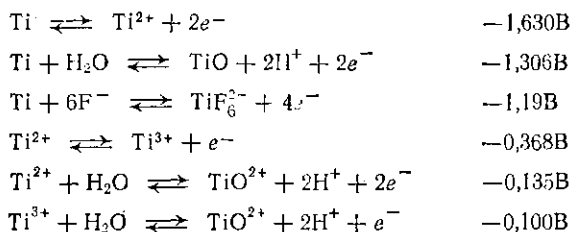
Литература

1. Budešínský B. Coll. Czech. Chem., Comm., 1962, v. 27, p. 226—231.
2. Джоши М. К. ЖАХ, 1956, т. 11, с. 494—495.
3. Михайлов В. А. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 494—497.
4. Сырокомский В. С., Клименко Ю. В. Ванадатометрия. М., Металлургиздат, 1951. 171 с.
5. Морачевский Ю. В., Церковническая И. А. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 337—339.
6. Марков В. К. и др. Уран, методы его определения, изд. 2-е. М., Атомиздат, 1964, 503 с.
7. Клыгин А. Е., Смирнова И. Д., Никольская Н. А. ЖНХ, 1959, т. 4, с. 2766—2771.
8. Марков В. К. и др. Уран, методы его определения, изд. 2-е. М., Атомиздат, 1964, с. 180—190.
9. Клыгин А. Е. и др. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 110—112.
10. Саввин С. Б., ДАН СССР, 1959, т. 127, с. 1231—1234.
11. Лукьянов В. Ф., Саввин С. Б., Никольская И. В. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 311—314.
12. Кузнецов В. И., Саввин С. Б., Радиохимия, 1960, т. 2, с. 682—686.
13. Палей П. Н., Немодрук А. А., Давыдов А. В. Радиохимия, 1961, т. 3, с. 682—686.
14. Немодрук А. А., Глухова Л. П. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 93—97; 1966, т. 21, с. 688—693.
15. Borak J., Slovak Z., Fischer J. Talanta, 1970, v. 17, p. 215—229.
16. Sommer L., Ivanov V. M. Talanta, 1967, v. 14, p. 171—185.
17. Бусев А. И., Иванов В. М. Вестник Моск. ун-та, Химия, 1969, № 1, 103—105.
18. Немодрук А. А. и др. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 180—184.
19. Палей П. Н. и др. Аналитическая химия урана. М., Изд. АН СССР, 1962, 431 с.

ТИТАН Ti

Титан проявляет положительную валентность 4, 3 и 2. Наиболее устойчивы соединения титана (IV). Соединения трехвалентного титана легко окисляются кислородом воздуха. Соединения двухвалентного титана диспропорционируют в воде с выделением металлического титана и образованием соединений Ti^{III} .

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °C (относительно стандартного водородного электрода) имеют следующие значения:



В растворах имеются фиолетовые ионы Ti^{3+} , бесцветные ионы Ti^{4+} , TiO^{2+} , $[TiHal_6]^{2-}$ и различные полимерные ионы.

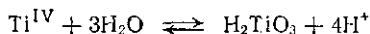
В растворах сульфата титана (IV), а также в растворах, подкисленных серной кислотой, образуются довольно устойчивые комплексные ионы $[TiO(SO_4)_2]^{2-}$, вследствие чего некоторые аналитические реакции на титан (IV) не идут. Для маскировки ионов титана (IV) применяют щавелевую, винную и лимонную кислоты, образующие с титаном малодиссоциирующие комплексы.

Реакции ионов Ti^{III} аналогичны реакциям ионов Fe^{III} и Al . Ионы Ti^{III} легко гидролизуются и окисляются кислородом воздуха до ионов Ti^{IV} . В инертной атмосфере растворы солей титана (III) применяют как восстановители (титанометрия). Они при нагревании восстанавливают ионы Fe^{III} , NO_3^- , ClO_3^- , ClO_4^- .

Раствор КОН осаждает темно-фиолетовую гидроокись $Ti(OH)_3$. Осадок выделяется при $pH > 3$; $pL_{Ti(OH)_3} = 35$. Под действием кислорода воздуха $Ti(OH)_3$ переходит в титановую кислоту. В присутствии тартрата натрия-калия осадок $Ti(OH)_3$ не выпадает, но появляется интенсивная синяя окраска, а при небольших концентрациях — постепенно исчезающая зеленая окраска. При добавлении к растворам солей Ti^{III} ацетата натрия появляется темно-зеленая окраска, а при нагревании выделяется серовато-голубой

осадок. При добавлении концентрированных растворов KSCN или NH_4SCN к растворам солей титана(III) появляется интенсивная фиолетовая окраска.

Бесцветные катионы Ti^{4+} устойчивы только в сильноокислых растворах. При пониженной кислотности преобладают ионы TiO^{2+} и др. При $\text{pH} = 1,9$ начинается образование основных малорастворимых солей, при $\text{pH} = 4$ гидролиз протекает практически полностью. При кипячении разбавленных кислых растворов солей Ti^{IV} выделяется белый осадок титановой кислоты:



ЭДТА образует с ионами Ti^{IV} малорастойчивое соединение [1], гидролизующееся при высоких значениях pH. Более устойчивое соединение получают в присутствии перекиси водорода [2, 3]. Образующиеся пероксититанил-ионы $[\text{OTi}(\text{H}_2\text{O}_2)]^{2+}$ взаимодействуют с ЭДТА в молярном соотношении 1 : 1, при этом получается соединение $\text{Na}_2[\text{OTi}(\text{H}_2\text{O}_2)\text{Y}]$. Реагент применяют для титриметрического определения титана [4—8].

Ионы Ti^{IV} восстанавливаются в кислом растворе металлическими цинком, кадмием или оловом до Ti^{III} . Ионы SO_3^{2-} и S^{2-} не восстанавливают ионы Ti^{IV} .

Раствор аммиака осаждает из растворов солей Ti^{IV} гидроокись $\text{Ti}(\text{OH})_4$ белого цвета; осадок практически нерастворим в избытке осадителя, немного растворим в растворах гидроокисей щелочных металлов. $\text{Ti}(\text{OH})_4$ выделяется также при разбавлении водой сильно щелочных растворов солей титановой кислоты (титанатов). При кипячении $\text{Ti}(\text{OH})_4$ быстро стареет и растворимость ее снижается.

Фторид калия осаждает TiF_4 , который в присутствии избытка осадителя переходит в сравнительно малорастворимое комплексное соединение K_2TiF_6 .

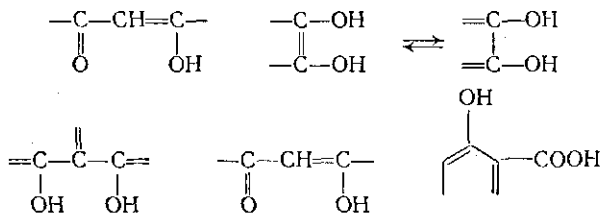
Фтористоводородная кислота HF образует с Ti^{IV} кислоту H_2TiF_6 . При выпаривании солей Ti^{IV} с HF и концентрированной H_2SO_4 остается нелетучий осадок TiF_4 . При прокаливании TiF_4 и обработке его H_2SO_4 получают TiO_2 .

Гексацианоферрат(II)-ионы образуют с ионами Ti^{IV} осадок оранжево-бурого цвета.

Кислые фосфат и арсенат натрия образуют с ионами Ti^{IV} белые осадки, малорастворимые в уксусной кислоте (аналогичные осадки образуют ионы Al и Fe^{3+}). Осаждения не происходит в присутствии перекиси водорода (в отличие от Zr).

При добавлении перекиси водорода к кислым растворам солей Ti^{IV} появляется желтая или оранжевая окраска вследствие образования пероксититановой кислоты. При подщелачивании окраска исчезает в результате образования бесцветного комплекса. При добавлении кристаллического фторида калия KF к окрашенному раствору перекисного соединения титана образуются бесцветные анионы TiF_6^{2-} . С помощью перекиси водорода титан определяют в ильменитовых концентратах дифференциальным методом [9].

Ионы титана (IV) в слабокислых растворах образуют окрашенные соединения [10—12] при взаимодействии с алифатическими и ароматическими оксисоединениями, содержащими следующие атомные группировки:



Растворимые желтые или желто-оранжевые соединения с Ti^{IV} (в слабокислых растворах) образуют *о*-дифенолы, *о*-фенолкарбоновые кислоты, окси- γ -пироны, флавоны, алифатические 1,3-дикетоны, эндиолы. Перидифенолы (1,8-диокси-нафталин, хромотроповая кислота) дают при $pH = 3,3-4,7$ растворимые красно-фиолетовые соединения. В среде ацетата натрия ($pH = 3,8-5,5$) красно-фиолетовые соединения переходят в устойчивые соединения оранжевого цвета.

Хромотроповая кислота (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) образует с ионами TiO_2^{2+} в слабокислых растворах растворимое соединение красновато-бурого цвета [13], в среде ацетата натрия — соединение оранжево-красного цвета, в среде концентрированной H_2SO_4 — соединение красно-фиолетового цвета [14]. Хромотроповую кислоту применяют для обнаружения и фотометрического определения титана [15, 16].

2,7-Дихлорхромотроповая кислота [17] взаимодействует с ионами титана (IV) аналогично хромотроповой кислоте. 2,7-Дихлорхромотроповую кислоту применяют для фотометрического определения микрограммовых количеств титана в уране [18], в сталях [19], в алюминиевых сплавах, содержащих ванадий [20], в металлургическом бериллии [21], в рудах и породах [22]. Малые количества титана определяют экстракционно-фотометрическим методом [19]. Ионы титана (IV) с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой взаимодействуют при $\text{pH} = 2,0$ в молярном соотношении 1 : 3. Максимум светопоглощения раствора образующегося соединения находится при 490—500 нм. При $\text{pH} = 4,5$ взаимодействие протекает в молярном соотношении 1 : 4 и максимум светопоглощения раствора находится при 470 нм [23].

Титан(IV) дает с пирокатехином несколько соединений в зависимости от pH и избытка реагента [24, 25]. При большом избытке пирокатехина образуется комплекс $[\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]^{2-}$. Диантипирилметан увеличивает прочность комплекса титана(IV) с пирокатехином в кислых растворах [26]. При этом образуется малорастворимое соединение при молярном соотношении диантипирилметан — титан(IV) — пирокатехин 1 : 1 : 2. Это соединение экотрагируется

хлороформом или дихлорэтаном из среды 1—2 н. HCl . Экстракты имеют максимум светопоглощения при 330 нм. При понижении кислотности водной фазы максимум светопоглощения экстрактов сдвигается в длинноволновую область спектра. При фотометрическом определении титана [27] в виде его соединения с пирокатехином и диантипирилметаном экстракцию проводят дихлорэтаном из 1 н. соляной кислоты. Железо(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой. Определению не мешают V^{IV} , сильно мешают V^{V} , Mo^{VI} , W^{VI} . Предел определения—6 мкг Ti в 25 мл экстракта при измерении оптической плотности при 320 нм и 10 мкг Ti в 25 мл экстракта — при 420 нм.

Титан(IV) в среде концентрированной H_2SO_4 образует с фенолами и полифенолами окрашенные соединения: с тимолом — оранжево-желтое, с салициловой кислотой — красное.

Тихромии [28, 29] применяют для фотометрического определения титана в глиноземе, шлаке, алюминиевых сплавах, высокоминерализованных термальных водах вулканического происхождения.

9-Метил-2,3,7-триокси-6-флуорон взаимодействует с ионами Ti^{IV} в молярном соотношении 2 : 1 с образованием [30] окрашенного в розовый цвет комплекса с максимумом светопоглощения при 520 нм. Молярный коэффициент поглощения $6,04 \cdot 10^4$. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в пределах концентрации титана 0,025—0,6 мкг/мл. Оптимальное значение $\text{pH} = 1,7\text{—}2,1$.

9-(2',4'-Дисульфобензил)-2,3,7-триокси-6-флуорон (дисульфобензилфлуорон) взаимодействует с ионами титана [31] при $\text{pH} = 6$ в молярном соотношении 2 : 1. Окрашенные растворы имеют максимум светопоглощения при 570 нм, оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации соединения титана. Предел определения титана — 0,01 мкг/мл. Реагент применяют для определения более $5 \cdot 10^{-6}\%$ титана в германии и кремнии.

Аскорбиновая кислота взаимодействует с ионами титана(IV) в слабокислых растворах ($\text{pH} = 3,5\text{—}6$), при этом образуются окрашенные в желтый или оранжевый цвет растворимые соединения. Аскорбиновая кислота менее чувствительна как реагент на титан, чем полифенолы, но более селективна, ее применяют для фотометрического определения титана [32—34].

Купферон осаждает из кислых растворов, содержащих ионы титана, желтую соль, а 8-оксихинолин — желто-оранжевую соль.

Оба реагента применяют для отделения ионов титана от ионов других элементов, в особенности от ионов алюминия. Купферонат титана количественно экстрагируется хлороформом; таким путем титан отделяют от алюминия.

Диантипирилметан взаимодействует с титаном(IV) в солянокислых растворах с образованием окрашенных соединений. Этот реагент принадлежит к числу наиболее селективных и высокочувствительных реагентов на титан. Его применяют для определения титана в ванадии и хлорокиси ванадия, в ниобии, в молибдене, алюминиевых и магниевых сплавах, сталях, жаропрочных сплавах

на никелевой и железной основах [35—39]. Большие количества титана определяют дифференциальным методом [40].

При взаимодействии титана(IV) с ионами SCN^- и диантипирилметаном в среде 2 н. HCl образуется интенсивно окрашенный осадок, легко извлекаемый хлороформом или дихлорэтаном [41]. Соединение, вероятно, имеет формулу $[\text{TiDiant}(\text{SCN})_4]$. Максимум свстопоглощения экстракта находится при 420 нм, молярный коэффициент поглощения достигает $6,00 \cdot 10^4$. На образовании этого соединения основан экстракционно-фотометрический метод определения титана в сталях [42].

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин взаимодействует с титаном(IV) в молярном соотношении 1:1 в 60%-м этанольном растворе [43], содержащем $1,06 \cdot 10^{-2}$ моль/л винной кислоты при $\text{pH} = 1,8 \pm 0,1$. Закон Бугера — Ламберта — Бера для окрашенных растворов соблюдается в пределах от 3 до 160 мкг Ti на 10 мл раствора при 340, 370 и 400 нм с отклонением не более 2%. Определению титана мешают Fe^{III} , V^{IV} и Mo^{VI} . Возможно определение [43] титана в присутствии ионов Nb, Ta, Zr и W. N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин применяют для гравиметрического определения Ti^{IV} в присутствии Al [44], для разделения и определения Nb, Ta и Ti [45].

3-Окси-1-(*n*-хлорфенил)-3-фенилтриазин образует с TiO^{2+} оранжевый осадок, устойчивый при нагревании. Этот реагент [46] дает возможность отделять ионы Ti^{IV} от Al, Be, Mg, Th и др.

Обзор методов анализа титана дан в литературе [47].

Комплексонометрическое определение титана в сплавах

ЭДТА в присутствии перекиси водорода образует с Ti^{IV} устойчивое при $\text{pH} < 2$ соединение ($\text{pK} \approx 20,4$).

Титан определяют косвенно, оттитровывая избыток ЭДТА раствором соли Fe^{III} в присутствии салициловой кислоты или, лучше, раствором соли висмута в присутствии кисленолювого оранжевого. В последнем случае оптимальная кислотность составляет 0,3 н. HCl . При концентрации больше 0,5 н. HCl возрастает отрицательная ошибка; при кислотности меньше 0,2 н. HCl мешает ниобий, также образующий устойчивое соединение с ЭДТА и перекисью водорода. Метод пригоден для определения титана в его сплавах с ураном, цирконием, молибденом, вольфрамом, ниобием. Определению не мешают Mg, Mn, Zn, La, Ce^{III} , Al и W (до 50 мг), Ta (до 70 мг), Mo (до 100 мг), Cu (до 5 мг), Nb (до 60 мг) и U (до 200 мг). Мешают Fe^{III} и Zr^{IV} , образующие устойчивые в кислой среде комплексоны. При определении Ti^{IV} в присутствии Fe^{III} и Zr^{IV} сначала титруют $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{Zr}^{\text{IV}}$ в отсутствие перекиси водорода, а затем вводят перекись водорода и оттитровывают сумму Ti, Fe и Zr.

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Нитрат висмута, 0,01 М раствор.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Ксиленоловый оранжевый, 0,5%-ный водный раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³, 1 н. раствор.

Сульфат аммония, кристаллический.

Соляная кислота плотностью 1,17—1,19 г/см³.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Выполнение определения. Определение титана в сплавах на ниобиевой основе. Навеску сплава 0,1—0,2 г обрабатывают в стакане из жаростойкого стекла емкостью 100 мл 2—3 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ в присутствии 1—2 г сульфата аммония, нагревают до растворения пробы и раствор упаривают на песочной бане до объема 0,5—1 мл. Прибавляют к остатку 3—5 мл перекиси водорода и растворяют остаток в 1 н. серной кислоте, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки 1 н. серной кислотой. Аликвотную часть раствора 20 мл (1—5 мг Ti) переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 300 мл, прибавляют в колбу 10 мл 1 н. серной кислоты, разбавляют раствор водой до объема 100 мл, вводят 3—5 капель перекиси водорода и 15 мл 0,01 М раствора ЭДТА. Раствор перемешивают, выдерживают 15 мин, вводят 3—4 капли раствора ксиленолового оранжевого и оттитровывают избыток ЭДТА раствором $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ до перехода желтой окраски в оранжево-красную.

1 мл 0,01 М раствора ЭДТА эквивалентен 0,479 мг титана.

Определение титана в сплавах Ti—Nb—Mo; Ti—Nb—W; Ti—U; Ti—U—Al; Ti—U—Mo; Ti—U—W; Ti—Nb—Al. Навеску сплава, содержащую 5—25 мг Ti, растворяют в стакане из жаростойкого стекла емкостью 100 мл в смеси 8—10 мл соляной и 1—2 мл азотной кислот при нагревании на песочной бане. К полученному раствору прибавляют 3 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и упаривают его до интенсивного выделения паров H_2SO_4 . Остаток растворяют в воде, переносят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора 20,0 мл переносят пипеткой в коническую колбу емкостью 300 мл, прибавляют 30 мл 1 н. серной кислоты, разбавляют раствор водой до объема 100 мл и продолжают анализ, как указано в методике определения титана в сплавах на ниобиевой основе.

Фотометрическое определение титана в сплавах с помощью хромотроповой кислоты

Хромотроповая кислота (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота) образует с Ti^{IV} два соединения: при $\text{pH} = 1 - 4$ — соединение красного цвета с молярным соотношением компонентов 2 : 1

(максимум светопоглощения при 470 нм, коэффициент молярного поглощения $1,20 \cdot 10^4$); при $\text{pH} = 3-7$ соединение желтого цвета с молярным соотношением компонентов 3:1 (максимум светопоглощения при 423 нм, молярный коэффициент поглощения $1,84 \cdot 10^4$). Для фотометрического определения титана чаще используют красный комплекс, как более прочный; оптическую плотность измеряют при 520 нм, где больше разница светопоглощений красного и желтого комплексов.

Светопоглощение растворов пропорционально концентрации титана в пределах 5—200 мкг Ti в 50 мл. Определению мешают U^{VI} и Fe^{III} , образующие с хромотроповой кислотой соединения, окрашенные соответственно в бурый и зеленый цвета. Перед определением Ti^{IV} ионы Fe^{III} и U^{VI} восстанавливают сульфитом или гидросульфитом натрия до Fe^{II} и U^{IV} . Мешают также нитрит-, нитрат-, фторид- и оксалат-ионы, их удаляют выпариванием с серной кислотой. Определению не мешают ионы V^{V} , небольшие количества тартрат-, хлорид-, сульфат- и молибдат-ионов.

Метод дает возможность определять титан в различных объектах, например в высоколегированных сталях. Хромотроповая кислота быстро окисляется, поэтому необходимо применять свежеприготовленные растворы и строго контролировать pH раствора.

Реактивы

Стандартный раствор сульфата титанила в 1 н. серной кислоте, 1 мл соответствует 10 мкг титана.

Аммиак, 1 н. раствор.

Хромотроповая кислота, 2,5%-ный водный раствор. Смешивают 2,5 г хромотроповой кислоты с 0,15 г сульфата натрия и добавляют воду до объема 100 мл; раствор устойчив 2—3 суток.

Монохлоруксусная кислота, 5%-ный раствор.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Купферон, 0,6%- и 6%-ные растворы.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Роданид аммония, 5%-ный раствор.

Сульфит или гидросульфит натрия, кристаллический.

Щавелевая кислота, 5%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл, с интервалом в 1 мл, стандартного раствора сульфата титанила, по 0—4 мл раствора аммиака и перемешивают; прибавляют по 2 мл раствора хромотроповой кислоты, по 10 мл раствора монохлоруксусной кислоты, разбавляют растворы до объема 50 мл водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов при 520 нм на фотозлектроколориметре относительно холодного раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К 0,5—1,0 г стали (0,1—1,0% Ti) прибавляют 30 мл соляной кислоты и нагревают до прекращения выделения пузырьков водорода. Раствор разбавляют водой до объема 200 мл, охлаждают до 5—10 °С, прибавляют 6%-й раствор купферона для осаждения ванадия, титана и части железа, контролируют полноту осаждения и, часто перемешивая, оставляют

при той же температуре на 1,5—2 ч. Выпавший осадок отделяют на фильтре «белая лента», промывают 50—100 мл 0,6%-го раствора купферона, переносят в кварцевый или платиновый тигель, осторожно озолотят и прокаливают. Остаток сплавляют с 3—4 г пиросульфата калия при постепенном повышении температуры. Тигель с однородным сплавом переносят в стакан емкостью 200 мл, прибавляют 30 мл воды, затем 1—2 капли раствора роданида аммония и несколько кристаллов сульфита или гидросульфита натрия до обесцвечивания раствора. Прибавляют 30 мл раствора щавелевой кислоты, разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 200 мл и перемешивают.

Отбирают пипеткой 5 мл анализируемого раствора, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и повторяют все операции, как описано при приготовлении растворов для построения калибровочного графика. Содержание титана в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение титана в сплавах алюминия с помощью 2,7-дихлорхромотроповой кислоты

Растворы 2,7-дихлорхромотроповой кислоты значительно медленнее (в 400 раз) окисляются на свету по сравнению с растворами хромотроповой кислоты. 2,7-Дихлорхромотроповая кислота образует с ионами Ti^{IV} в кислой среде при $pH > 0,2$ комплексное соединение малинового цвета; оптимальная область $pH = 1,5—2,5$. При $pH = 2$ реагент на ионы Ti^{IV} в 14 раз более чувствителен по сравнению с H_2O_2 . Максимальное светопоглощение растворов соединения наблюдается при 490 нм, молярный коэффициент поглощения $1,12 \cdot 10^4$ при $pH = 2$ и $80 \cdot 10^3$ при $pH = 1$. Оптическая плотность пропорциональна концентрации Ti в интервале 0,1—5 мкг/мл.

Определению не мешают Ag , Al , Ba , Be , Bi , Ca , Co , Cr^{III} , Fe^{II} , Ga , Hg , In , Mg , Mn , Ni , Pb , Pt^{IV} , Sb^{III} , Se^{VI} , Sn , Sr , Te^{IV} , Th , Ti^{III} , лантаноиды, Zn , Zr . Определению мешают при $pH = 1$ только Fe^{III} , Cr^{VI} , VV , Mo и W . Ионы Mo и W маскируют фосфатом, остальные ионы восстанавливают аскорбиновой кислотой, 100-кратный избыток которой допустим. Из анионов определению титана мешают этилендиаминтетраацетат- и фторид-ионы (допустимо присутствие 100-кратных количеств тартрат- и фосфат-ионов).

Реагент применяют для фотометрического определения титана в сталях, уране, алюминиевых сплавах, содержащих ванадий, в воде.

Реактивы

Алюминий металлический, ч.

Стандартный раствор сульфата титанила, 1 мл соответствует 2 мкг титана. Раствор готовят в 0,1 н. растворе серной кислоты.

2,7-Дихлорхромотроповая кислота (динатриевая соль), 0,5%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1:3.

Соляная кислота, 1 п. раствор и разбавленная 1:1.

Восстановитель для Fe^{III} и V^{V} (готовят смешиванием равных объемов 5%-ных растворов солянокислого гидроксилamina и аскорбиновой кислоты).

Ацетат натрия, 50%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. Навеску металлического алюминия 1 г растворяют в колбе в смеси 20 мл серной кислоты и 2 мл соляной кислоты (1:1), разбавляют водой до 50 мл, фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл (при определении $\geq 0,005\%$ Ti) или 250 мл (при определении 0,4% Ti) и разбавляют водой до метки. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят по 10 или 5 мл (соответственно при содержании 0,005—0,4% Ti) раствора, 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора сульфата титанида, 5 мл раствора восстановителя и нейтрализуют раствором ацетата натрия до фиолетового окрашивания бумаги конго. Затем прибавляют по 10 мл 1 п. соляной кислоты, 5 мл раствора 2,7-дихлорхромотроповой кислоты и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность растворов при 490 нм и $l = 5$ см относительно холостого раствора и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску алюминиевого сплава 1 г, содержащую 0,005—0,4% Ti, растворяют в конической колбе в смеси 20 мл серной кислоты и 2 мл соляной кислоты (1:1). Раствор разбавляют водой до объема 30 мл и фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл (при определении сотых долей процента титана) или в колбу емкостью 250 мл (при определении десятых долей процента) через фильтр «белая лента». Колбу, в которой проводили растворение, и фильтр тщательно промывают горячей водой, раствор в мерной колбе охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. Отбирают аликвотную часть 10 или 5 мл (для сотых и десятых долей процента титана соответственно) в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют немного водой и поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание титана находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение титана в сталях с помощью 2,7-дихлорхромотроповой кислоты

Очень малые концентрации титана (0,01—1 мкг/мл) определяют экстракционно-фотометрическим методом. Вводимый дифенилгуанидин образует малодиссоциированное соединение с сульфогруппами 2,7-дихлорхромотроповой кислоты, которое экстрагируется *n*-бутиловым или изоамиловым спиртом. Еще меньшие концентрации (0,001—0,01 мкг/мл) определяют, соосаждая соединения титана с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой при помощи α -антраценсульфоната дифенилгуанидиния. Осадок отфильтровывают и растворяют его в *n*-бутиловом спирте. Вместе с титаном экстрагируются Mo, W; не экстрагируются Cr^{III} , Ni, Cu, V^{IV} ; ионы Fe^{III} , V^{V} и Cr^{VI} восстанавливают аскорбиновой кислотой. Метод применим для определения титана в сложных по составу сталях.

Реактивы

Стандартный раствор соли титана, 1 мл соответствует 5 мкг титана.

Серная кислота, разбавленная 1:8.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Гексаметафосфат натрия, 1%-ный раствор (пригоден в течение недели).

Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор.

2,7-Дихлорхромотроповая кислота, 1%-ный раствор.

Дифенилгуанидин солянокислый, 20%-ный раствор.

n-Бутиловый спирт.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 50 мл вводят 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора соли титана, по 5 мл раствора гексаметафосфата натрия, 10 мл раствора аскорбиновой кислоты и по 2 мл раствора 2,7-дихлорхромотроповой кислоты. Растворы перемешивают и через 5 мин вводят по каплям по 4 мл раствора солянокислого дифенилгуанидина, перемешивают, приливают по 10 мл *n*-бутилового спирта и экстрагируют 2 мин. Измеряют оптическую плотность экстрактов при 490 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Растворяют 0,25 г стали (0,02—0,1% Ti) в стакане из жаростойкого стекла емкостью 100 мл в 20 мл серной кислоты, при нагревании на песочной бане. Вводят 1 мл азотной кислоты, кипятят до удаления окислов азота, раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Далее поступают, как описано при построении калибровочного графика, отобрав аликвотную часть раствора 5 мл. По калибровочному графику находят содержание титана.

Примечания. 1. Введение гексаметафосфата в холостой раствор позволяет определить титан в присутствии большого количества катионов. Гексаметафосфат маскирует вольфрам(VI), который образует в условиях определения титана окрашенное соединение с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой.

2. Экстрагирование лучше проводить из сернокислой, чем из солянокислой среды.

Фотометрическое определение титана с помощью диантипирилметана

Диантипирилметан образует с ионами титана в кислой среде растворимое соединение желтого цвета с максимумом светопоглощения при 380 нм. Изменение кислотности в пределах 0,5—4 н. HCl не влияет на оптическую плотность растворов. Предел определения титана 0,01 мкг/мл, молярный коэффициент поглощения $1,80 \cdot 10^4$. Окраска развивается в течение 45 мин и устойчива несколько месяцев. Оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации титана в широком интервале концентраций.

Определению титана не мешают Mg, Al, Zn, Cd, Mn, Cu, Zr, лантаноиды, Mo, Nb, Ta, V^{IV}. Ионы Fe^{III} и V^V восстанавливают гидроксиламином.

Метод применим для определения титана в легких, черных и цветных сплавах,

Определение титана в присутствии ванадия в сплавах на никелевой основе

Реактивы

Стандартный раствор соли титана, 1 мл соответствует 5 мкг титана.
Диантипирилметан, 1%-ный раствор. Растворяют 10 г диантипирилметана в 300—400 мл воды, подкисленной 15 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и разбавляют водой до объема 1 л.

Ацетат натрия, 50%-ный раствор.

Смесь концентрированных азотной и соляной кислот (1 : 3).

Серная кислота, разбавленная 1 : 1.

Гидроксиламин, 10%-ный раствор.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 1.

Построение калибровочного графика. В 5 мерных колб емкостью 25 мл вводят 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора соли титанила, по 6 мл раствора диантипирилметана, по 2,5 мл соляной кислоты и разбавляют растворы водой до метки. Измеряют оптическую плотность серии растворов при 380 нм относительно воды и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава 0,25 г (0,01—0,1% Ti) растворяют в 15 мл смеси кислот, прибавляют 15 мл серной кислоты и упаривают до появления густых белых паров. Остаток охлаждают, прибавляют 30 мл воды, перемешивают до растворения, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой часть раствора, содержащую 5—25 мкг Ti, прибавляют раствор ацетата натрия до красного окрашивания бумаги конго, а затем по каплям раствор соляной кислоты до появления сиреневой окраски. Прибавляют 2,5 мл раствора гидроксиламина, через 5 мин — 2,5 мл соляной кислоты и 6 мл раствора диантипирилметана.

Аналогично, но без добавления диантипирилметана, готовят нулевой раствор сплава.

Через 45—50 мин измеряют оптическую плотность исследуемого раствора по отношению к нулевому. Содержание титана в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Определение титана в присутствии железа и алюминия

Ионы Fe^{III} в присутствии галогенидов или роданидов осаждаются диантипирилметаном. Образующееся соединение экстрагируется хлороформом. Это позволяет отделять железо от титана. В водной фазе определяют титан фотометрически при помощи диантипирилметана. При очень малом содержании титана определение можно закончить экстракционно-фотометрическим методом, извлекая после отделения железа соединение титана с диантипирилметаном хлороформом.

Реактивы

Стандартный раствор соли титанила, 1 мл соответствует 5 мкг титана.

Диантипирилметан, 5%-ный раствор

Соляная кислота плотностью 1,17—1,19 г/см³.

Хлороформ, чистый.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Смесь концентрированных азотной и соляной кислот (1:3).

Построение калибровочного графика. В 5 мерных колб емкостью 25 мл вводят 5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора соли титанила, по 5 мл раствора диантипирилметана и по 5 мл соляной кислоты. Растворы разбавляют водой до метки, измеряют оптическую плотность при 380 нм относительно воды и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску анализируемого материала (100—200 мкг Ti) растворяют в 10 мл серной кислоты при нагревании на песочной бане, упаривают раствор до объема 1—2 мл и остаток растворяют в воде. Раствор разбавляют до объема 15 мл водой, прибавляют 15 мл соляной кислоты, 10 мл раствора диантипирилметана и 10 мл хлороформа. Экстрагируют соединение железа 5—6 мин, органическую фазу отделяют, а к водной фазе прибавляют хлороформ, 10 мл раствора диантипирилметана и повторяют экстракцию железа.

Водную фазу переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора в колбу емкостью 25 мл, прибавляют 5 мл раствора диантипирилметана и разбавляют раствор водой до метки. Измеряют оптическую плотность раствора. Содержание титана находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение титана с помощью роданида и диантипирилметана

Малорастворимый в водных растворах комплекс диантипирилметана, роданида и титана(IV) экстрагируют очищенным хлороформом из 2—4 М соляной кислоты. Оптическую плотность экстракта измеряют при 420 нм. Молярный коэффициент поглощения при этой длине волны составляет около $6,0 \cdot 10^4$. Влияние железа(III), меди(II) и других элементов устраняют тиосульфатом натрия, вводимым в раствор перед экстрагированием.

Предел определения 2 мкг титана в 25 мл хлороформного экстракта. Оптическая плотность экстракта пропорциональна концентрации титана в пределах 2—20 мкг на 25 мл хлороформного экстракта.

Определению титана не мешают Fe^{II}, Ta, Cr, Al, Mn, Zn, Cd, Sn, Sb, Zr, ЭДТА, фториды и фосфаты, небольшие количества Ni и V. Мешают ионы Co, W, Mo, Nb.

При определении в сталях 0,03—0,6% титана ошибка не превышает $\pm 5\%$.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная 1 : 5.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1 : 5.

Азотная кислота плотностью 1,40 г/см³.

Роданид аммония, 20%-ный раствор.

Тиосульфат натрия, 20%-ный раствор.

Диантипирилметан, 5%-ный раствор в 2 н. соляной кислоте.

Хлороформ очищенный. Встряхивают хлороформ в делительной воронке с концентрированной серной кислотой, затем последовательно промывают водой и раствором KOH.

Стандартный раствор соли титана, 1 мл соответствует 10 мкг титана.

Построение калибровочного графика. Навеску 0,1 г хромоникелевой стали, не содержащей титана (например, стандартный образец стали 125), растворяют, как указано в методике. Полученный раствор разбавляют водой в мерной колбе емкостью 100 мл, отбирают серию порций этого раствора по 5 мл в делительные воронки, вводят стандартный раствор соли титана в интервале концентраций от 2,4 до 24 мкг Ti и поступают, как указано в методике. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Растворяют 0,1 г анализируемой стали при нагревании в 30 мл серной кислоты 1 : 5. Окисляют карбиды азотной кислотой при нагревании. После растворения стали раствор разбавляют водой до объема 40—50 мл, кипятят для удаления окислов азота, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и прибавляют воду до метки.

При содержании 0,1—0,5% титана в стали переносят 5 мл этого раствора в делительную воронку, прибавляют 5 мл раствора роданида аммония и постепенно раствор тиосульфата натрия до исчезновения окраски, вызванной присутствием роданида железа (III). Затем к раствору прибавляют 5 мл раствора диантипирилметана и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Соединение титана экстрагируют хлороформом порциями 10 мл в два приема. Экстракты фильтруют через сухой фильтр в мерную колбу емкостью 25 мл и прибавляют хлороформ до метки.

Оптическую плотность экстракта измеряют на фотокolorиметре с синим светофильтром или на спектрофотометре СФ-4 в кювете с толщиной слоя 20 мм при 420 нм относительно экстракта реактивов. Содержание титана находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение титана в алюминиевых сплавах с помощью тихромин

Тихромин [N-метил-N,N-бис(метилхромотроповая кислота)-амин] образует с ионами Ti^{IV} при pH = 1,0 соединение желтого цвета, при подкислении раствора до 3 M HCl окраска переходит в буро-красную, устойчивую несколько суток. Растворы соединения имеют максимум светопоглощения при 470 нм, молярное соотношение Ti : HR = 1 : 2, молярный коэффициент поглощения $1,03 \cdot 10^4$, константа равновесия реакции $1,34 \cdot 10^8$. Определению титана не мешают 10 000-кратные количества Al, Fe²⁺, Zn, Mg, Ca,

Ga, In, Tl, редкоземельных элементов, 5000-кратные количества Th, 2000-кратные — оксалатов, тартратов, ЭДТА, цитратов, фосфатов, 1000-кратные — Cu, Ni, 500-кратные — Cr^{III} , 150-кратные — Co, V^{IV} , 100-кратные фторидов, 4-кратные — Mo. Мешающее влияние Cr^{VI} , V^{V} , Fe^{III} устраняют введением аскорбиновой кислоты.

Метод применен для определения $1,2 \cdot 10^{-3}\%$ Ti в глиноземе, $4,4 \cdot 10^{-3}\%$ Ti в шлаке, $1,1 \cdot 10^{-3}$ — $1,5 \cdot 10^{-2}\%$ Ti в алюминиевых сплавах, 0,1—15 мг/л Ti в высокоминерализованных термальных водах вулканического происхождения.

Реактивы

Стандартный раствор сульфата титанила в 1 н. соляной кислоте, 1 мл соответствует 5 мкг титана.

Соляная кислота, разбавленная 1:1 и 1 н. раствор.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Аскорбиновая кислота, 2%-ный раствор.

Тихромин, 1%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 0,5—8 мл с интервалом 0,5 мл стандартного раствора сульфата титанила, 5 мл раствора аскорбиновой кислоты, через 2—3 мин 5 мл раствора тихромина и разбавляют до метки 1 н. соляной кислотой. Измеряют оптическую плотность растворов на фотометре в кювете с толщиной слоя 5 см или на спектрофотометре в кювете с толщиной слоя 1 см при 470 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава около 2 г растворяют в смеси 30—35 мл соляной (1:1) и 5 мл серной (1:1) кислот, по окончании бурной реакции стакан нагревают на песочной бане до полного растворения сплава. Покровное стекло и стенки стакана обмывают горячей водой и вновь нагревают 5—7 мин. После охлаждения раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки водой. Отбирают аликвотную часть раствора 25 мл при определении $n \cdot 10^{-3}\%$ Ti и 10 мл — при определении $n \cdot 10^{-2}\%$ Ti и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика. Содержание титана находят по калибровочному графику.

Дифференциальное определение титана в ниобиевых сплавах с помощью диантипирилметана

Метод позволяет определить $\leq 50\%$ титана в ниобиевых сплавах с относительной ошибкой $\pm 0,5\%$. Определению не мешают Al, Mg, Cd, Zn, Fe^{II} , V^{IV} , Nb, Ta, Mo, W, Mn, Ce, Zr, лантаноиды.

Реактивы

Стандартные растворы соли титана, 1 мл соответствует 0,2 мг титана и 0,1 мг титана соответственно; растворы содержат 3% винной кислоты.

Диантипирилметан, 2%-ный раствор. Растворяют 20 г реагента в 300—400 мл воды, содержащей 60 мл H_2SO_4 (1:1), вводят около 2 г аскорбиновой кислоты и разбавляют водой до объема 1 л.

Винная кислота, 15%-ный раствор.

Пиросульфат калия.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят по 10 мл стандартного раствора соли титана с концентрацией Ti 0,2 мг/мл и затем 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора с концентрацией Ti 0,1 мг/мл, вводят по 10 мл раствора винной кислоты и помещают колбы на 5 мин в кипящую воду. К горячим растворам прибавляют по 15 мл раствора диантипирилметана, по 10 мл соляной кислоты, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность при 480 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно раствора, приготовленного аналогично и содержащего 2,0 мг титана в объеме 50 мл. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава 0,1 г сплавляют с 3—5 г пиросульфата калия, при необходимости добавляют несколько капель концентрированной H_2SO_4 . Плав растворяют в 20 мл винной кислоты, охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Для определения титана отбирают аликвотную часть, содержащую 2,0—2,5 мг титана, и продолжают анализ, как описано при построении калибровочного графика. Содержание титана находят по калибровочному графику.

Дифференциальное определение титана в ильменитовых концентратах с помощью перекиси водорода

Метод позволяет определять до 62% TiO_2 с относительной ошибкой $\pm 0,5\%$. Мешающее влияние железа(III) устраняют введением фосфорной кислоты.

Реактивы

Стандартный раствор соли титана, 1 мл соответствует 1,2 мг титана. Навеску 0,5000 г прокаленной при 900 °С TiO_2 обрабатывают в конической колбе 12,5 г $(NH_4)_2SO_4$ и 27,5 мл концентрированной H_2SO_4 и нагревают до полного растворения. Охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл и разбавляют до метки водой.

Перекись водорода, 6%-ный раствор.

Пиросульфат калия.

Серная кислота, 20%-ный раствор.

Фосфорная кислота, концентрированная.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 10—15 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора соли титана, 20 мл H_3PO_4 , 50 мл H_2SO_4 , 5 мл H_2O_2 и разбавляют до метки раствором H_2SO_4 . Измеряют оптическую плотность растворов при 390 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см относительно раствора, содержащего 12 мг титана в 100 мл раствора и приготовленного аналогично. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску концентрата 0,3 г сплавляют в платиновом тигле с 5 г пиросульфата калия при 800—900 °С до получения прозрачного плава, растворяют в 50 мл H_2SO_4 , содержащей 1 мл раствора перекиси водорода, охлажденный раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки раствором H_2SO_4 . Отбирают аликвотную часть раствора, содержащую 12—18 мг титана, и продолжают анализ, как описано при построении калибровочного графика. Содержание титана находят по калибровочному графику.

Литература

1. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., Издательский центр, 1960. См. с. 72—73, 310, 336—337.
2. Wilkins D. H. Anal. Chim. Acta, 1959, v. 20, p. 113—116.
3. Bieber B., Vecera Z. Coll. Czech. Chem. Comm., 1961, v. 26, p. 2081—2084.
4. Чулков Я. Н. Зав. лаб., 1960, т. 26, с. 272—273.
5. Lieber W. Z. anal. Chem., 1960, Bd. 177, s. 429—430.
6. Wilkins D. Anal. Chim. Acta, 1959, v. 20, p. 113—116.
7. Bieber B., Vecera Z. Coll. Czech. Chem. Comm., 1961, v. 26, p. 2081—2084.
8. Елинсон С. В., Победина Л. И. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 139—142.
9. Малютина Т. М., Добкина Б. М. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 650—652.
10. Okač A., Sommer L. Coll. Czech. Chem. Comm., 1957, v. 22, p. 464—467.
11. Sathe R.-M., Venkateswarlu C. Coll. Czech. Chem. Comm., 1962, v. 27, p. 701—707.
12. Sommer L. Coll. Czech. Chem. Comm., 1957, v. 22, p. 414—432; 453—463.
13. Tananaeff N. A., Pantschenko G. A. Z. anorg. Chem., 1926, Bd. 150, S. 163—166.
14. Okač A., Sommer L. Coll. Czech. Chem. Comm., 1957, v. 22, p. 433—452.
15. Генерозов Б. А., Зав. лаб., 1952, т. 18, с. 161—164.
16. Brandt W., Preiser A. E. Anal. Chem., 1953, v. 25, p. 567—571.
17. Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 573—577.
18. Кузнецов В. И., Басаргин Н. Н., Кукишева Т. Н. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 457—460.
19. Басаргин Н. Н., Ткаченко А. Н., Ступа Л. Р., Бородаевская Л. Н. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 1311—1313.
20. Буданова Л. М., Пинаева С. Н. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 149—151.
21. Басаргин Н. Н., Кукишева Т. Н., Соловьева Н. В. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 553—556.
22. Классова Н. С., Леонова Л. Л. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 131—132.
23. Басаргин Н. Н., Петрова Т. В. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 835—841.
24. Бабко А. К., Попова О. И. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 147—156.
25. Шнайдерман С. Я., Калинин И. Е. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1843—1849.
26. Бабко А. К., Тананайко М. М. ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2549—2556.
27. Тананайко М. М., Винокурова Г. Н. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 316—319.
28. Басаргин Н. Н., Ахмедли М. К., Ширинов М. М. ЖАХ, 1969, т. 24, с. 384—389.
29. Никитина Л. П., Басаргин Н. Н. ЖАХ, 1970, г. 25, с. 1521—1524.
30. Majumdar A. K., Savariar C. P., Anal. Chim. Acta, 1959, v. 21, p. 584—587.
31. Назаренко В. А., Бирюк Е. А. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 306—310.
32. Hines E., Boltz D. F. Anal. Chem., 1952, v. 24, p. 947—948.
33. Korkisch J., Farag A. Mikrochim. Acta, 1958, p. 659—673.
34. Sommer L. Coll. Czech. Chem. Comm., 1963, v. 28, p. 449—462.
35. Минин А. А. Уч. зап. Пермского ун-та, 1955, т. 9, кн. 4, с. 177—181; 1958, т. 15, вып. 4, с. 96—110; 1961, т. 19, вып. 1, с. 97—102.
36. Живописцев В. П., Минин А. А. Зав. лаб., 1960, т. 26, с. 1346—1347.
37. Зинченко В. А., Рудина С. И. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 956—958.
38. Поляк Л. Я. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 206—211.
39. Поляк Л. Я. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 956—960.
40. Малютина Т. М. и др. Зав. лаб., 1965, т. 31, с. 1054—1057.
41. Бабко А. К., Тананайко М. М. ЖНХ, 1962, т. 7, с. 562—570.
42. Тананайко М. М., Небылицкая С. Л. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 263—265.
43. Schwarberg J. E., Moshier R. W. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 525—529.
44. Shome S. C. Analyst, 1950, v. 75, p. 27—32.
45. Langmyhr F. J., Hongslo T. Anal. Chim. Acta, 1960, v. 22, p. 301—305.
46. Sogani N. C., Bhattacharyya S. C. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 1616—1618.
47. Мелентьев Б. Н., Федорова Л. Я. Итоги науки и техники. Серия Технический анализ в металлургии, 1968. М., ВИНТИ, 1969, с. 5—56.

ЦИРКОНИЙ Zr И ГАФНИЙ Hf

Цирконий и гафний в соединениях проявляют положительную валентность 4. Известны галогенидные соединения циркония и гафния, в которых эти элементы проявляют положительную валентность 2 и 3. Эти соединения не имеют значения для аналитической химии. Для циркония и гафния отсутствуют аналитические методы, основанные на изменении их валентности.

По химическим свойствам цирконий и гафний очень близки. Реагенты, которые дали бы возможность надежно отделить ионы циркония от ионов гафния, отсутствуют; ионы этих элементов взаимодействуют с неорганическими и органическими реагентами почти при одинаковых условиях, а продукты реакции мало отличаются друг от друга по свойствам. Надежное обнаружение и количественное определение гафния в присутствии циркония возможно физическими методами — рентгеноспектральным, оптическим спектральным, а также радиоактивационным. Некоторые успехи достигнуты при использовании фотометрического метода и органических реагентов. Удается раздельное определение циркония и гафния в их смеси фотометрическими методами.

Водные растворы солей циркония и гафния легко подвергаются гидролизу. В растворах солей циркония могут существовать одновременно бесцветные ионы Zr^{4+} , ионы цирконила ZrO^{2+} и различные полимеризованные ионы. Степень полимеризации увеличивается с повышением концентрации соли циркония и зависит от кислотности раствора. При введении фтористоводородной кислоты полимеризация ионов циркония снижается.

Относительно границ существования различных ионов циркония в растворах нет полной ясности. При концентрации хлорной кислоты выше 2 н. в растворе находятся простые ионы Zr^{4+} . При $pH \leq 0,7$ находятся преимущественно ионы $Zr(OH)^{3+}$, а при $pH > 0,7$ — ионы $Zr(OH)_2^{2+}$.

Ионы Zr^{4+} взаимодействуют со многими аналитическими реагентами значительно быстрее, чем оксикатионы ZrO^{2+} и различные изополиоксикатионы. Для того чтобы получить цирконий в растворе преимущественно в виде ионов Zr^{4+} , прибавляют не менее чем десятикратное количество соли алюминия в качестве соосадителя, осаждают цирконий и алюминий аммиаком и осадок растворяют в разбавленной соляной кислоте [1]. Этот прием

позволяет повысить чувствительность и воспроизводимость фотометрического определения циркония при помощи арсеназо I.

Двуокиси ZrO_2 и HfO_2 не растворимы в воде. Соответствующие им гидраты получают гидролизом водных растворов солей, при этом образуются метакислоты $ZrO(OH)_2$ или H_2ZrO_3 , или же прибавлением растворов щелочей к растворам солей, тогда образуются ортокислоты $Zr(OH)_4$ или H_4ZrO_4 . Получающиеся продукты всегда загрязнены основными солями циркония. Двуокиси ZrO_2 и HfO_2 переводят в растворимое состояние сплавлением со щелочами или гидросульфатом калия. При сплавлении ZrO_2 и HfO_2 со щелочами образуются цирконаты и гафнаты, они подвергаются гидролизу в присутствии воды. При сплавлении ZrO_2 и HfO_2 с SiO_2 или TiO_2 образуются силикаты или титанаты циркония и гафния. Двуокись циркония ZrO_2 плавится при температуре не ниже $2700^\circ C$, а двуокись гафния HfO_2 при температуре $2990^\circ C$.

Продукты гидролиза солей циркония могут оставаться в растворе в коллоидном состоянии.

Карбонаты аммония или щелочных металлов осаждают основные соли циркония и гафния белого цвета. Осадок растворяется при избытке карбоната аммония и снова выделяется при кипячении раствора.

При постепенном повышении pH раствора, содержащего ионы циркония и гафния (добавлением раствора щелочи), сначала осаждается преимущественно основная соль циркония, а затем — основная соль гафния. При $pH \approx 2$ из 0,01 М раствора хлорида циркония осаждается основная соль циркония белого цвета.

Гидратированные окиси циркония и гафния проявляют амфотерный характер, кислотные и основные свойства выражены слабо. Эти соединения растворяются в сильных кислотах, причем растворимость уменьшается со временем (вследствие старения).

Сероводород не осаждает ионы циркония и гафния из водных растворов.

Цирконий и гафний образуют большое число соединений, мало-растворимых в разбавленных кислотах (фосфат, арсенат, селенит, иодат, ариларсенаты и др.) и комплексных соединений. Известны галогенидные, сульфатные, оксалатные, тартратные, цитратные, этилендиаминтетраацетатные и другие комплексы. Сведения о составе и константах устойчивости многих из них противоречивы.

Галогенидные комплексные соединения имеют формулу M_2ZrHal_6 . Фторидные комплексные ионы циркония и гафния ZrF_6^{2-} , HfF_6^{2-} очень устойчивы, соответствующие твердые соединения растворимы в воде.

При добавлении фторида щелочного металла к растворам различных окрашенных соединений циркония и гафния с органическими реагентами образуются растворимые бесцветные фторцирконат и фторгафнат и выделяется органический реагент; при этом происходит изменение окраски раствора. Фториды щелочных металлов применяют для маскировки циркония.

Фтористоводородная кислота и фториды щелочных металлов осаждают из концентрированных растворов солей циркония и гафния объемистые осадки ZrF_4 и HfF_4 белого цвета, легко растворимые в избытке осадителя. Фтористоводородную кислоту применяют для отделения лантаноидов и тория от циркония и гафния (последние остаются в растворе).

Сульфатные комплексы $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$, $[Zr(SO_4)_4]^{4-}$ и другие сравнительно устойчивы.

Фосфат аммония $(NH_4)_2HPO_4$ количественно осаждает ионы циркония и гафния из сильноокислых растворов, содержащих 10% (объемн.) серной или соляной кислот. Состав осадков зависит от условий осаждения. Осадки трудно отфильтровываются, поэтому при отделении циркония и гафния от других элементов не всегда получаются хорошие результаты. Если присутствуют ионы Ti, а также Nb и Ta, то цирконий осаждают в присутствии перекиси водорода; мешают ионы Sn^{IV} .

Двузамещенный арсенат аммония количественно осаждает ионы циркония из 2,5 н. раствора HCl или 3,75 н. раствора HNO_3 . Если присутствуют ионы Th, Ce и Ti, то необходимо арсенат циркония переосадить. Осадок прокаливают до ZrO_2 .

Селенистая кислота количественно осаждает ионы циркония из солянокислых растворов в виде основного селенита. Отфильтрованный и промытый осадок прокаливают до ZrO_2 . Селенистая кислота позволяет отделять цирконий от алюминия, некоторых лантаноидов, небольших количеств железа, а при добавлении в раствор перекиси водорода — от небольших количеств титана. Торий и фосфор загрязняют осадок. В определенных условиях можно получить селенит циркония, по составу отвечающий формуле $Zr(SeO_3)_2$.

Иодат калия осаждает из азотнокислых растворов двойную соль $2Zr(IO_3)_4 \cdot KIO_3 \cdot 8H_2O$. Можно создать условия, при которых будет выделяться осадок более или менее постоянного состава, отвечающий указанной формуле. Ионы Th и Ce осаждаются иодатом калия при тех же условиях, что и Zr. Иодат калия позволяет отделять цирконий от алюминия. При титриметрическом определении отфильтрованный и промытый осадок растворяют в соляной кислоте, прибавляют KI и выделившийся иод оттитровывают раствором тиосульфата.

Гексаацианоферрат(II) калия осаждает ионы циркония, осадки имеют непостоянный состав.

Оксалат аммония осаждает оксалат циркония белого цвета, растворимый в избытке осадителя и в сильных кислотах (в отличие от оксалатов церия и тория). Осаждению оксалата циркония препятствуют ионы SO_4^{2-} вследствие образования ионов $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$.

Ариларсоновые кислоты являются высокоселективными осадителями для ионов Zr^{4+} из растворов в разбавленных минеральных кислотах. Наиболее часто применяют феноларсоновую кислоту $C_6H_5AsO_3H_2$. Как осадители были изучены также *n*-оксифенил-

арсоновая, *м*-нитрофениларсоновая, *п*-диметиламино-азо-фениларсоновая и другие арсоновые кислоты. Осадки имеют белый цвет. Фениларсоновая кислота количественно осаждает [2] ионы циркония и гафния из раствора в соляной кислоте, разбавленной 1:9. Ее применяют для отделения Zr и Hf от ионов многих элементов: Fe, Al, лантаноидов, Th и др. С помощью *п*-оксифениларсоновой кислоты [3] определяют цирконий в присутствии ионов Fe, Al, Zn, Co, Ni, Be, Cr, Mn, Ca, Mg, Ba, Ti, Ce^{III} , Th, V, U и др. Цирконий осаждают из 2,5—3,0 н. раствора HCl или 2,5—3,0 н. раствора H_2SO_4 . В присутствии ионов Ti в раствор добавляют H_2O_2 . Определению мешают ионы Ce^{IV} и Sn^{IV} .

Ионы циркония и гафния количественно осаждаются миндальной, фталевой, фумаровой и другими органическими кислотами и их различными производными. С помощью миндальной кислоты $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ отделяют цирконий от Ti, Fe, Al, Cr, V, Mo, редкоземельных элементов и других элементов. При небольших количествах циркония (около 10 мг) осадок $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_4\text{Zr}$ взвешивают непосредственно, при больших количествах (>25 мг) — сначала прокаливают [4, 5] до двуокиси циркония ZrO_2 .

Тиодигликолевая кислота $\text{HOOCCH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$ количественно осаждает [6] ионы циркония из 0,2—0,4 н. растворов HCl или HNO_3 . Состав кристаллического осадка приблизительно отвечает формуле $(\text{OOCCH}_2\text{SCH}_2\text{COO})\text{ZrO}$. Осадок прокаливают до ZrO_2 . Определению не мешают ионы Co, Ni, Zn, Mg, Cd, Mn, Al, Pb, Ti, Be, редкоземельных элементов и небольшие количества ионов Th.

Тиояблочная кислота $\text{HOOCCHSHCH}_2\text{COOH}$ является высоко-селективным осадителем [7] для циркония из разбавленных растворов HCl или HNO_3 , мешают только ионы Bi. Реагент при кипячении раствора осаждает осадок, по составу приблизительно отвечающий формуле $(\text{OOCCHSHCH}_2\text{COO})\text{ZrO}$.

Купферон количественно осаждает ионы циркония и гафния из сернокислого раствора, его применяют для отделения циркония от ряда элементов.

N-Бензоилфенилгидроксиламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$ количественно осаждает ионы циркония из кислых растворов [8, 9]. Комплекс, осажденный из $\leq 0,5$ н. раствора серной кислоты, имеет постоянный состав [2] $(\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N})_4\text{Zr}$ и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовым формам, после высушивания при 110°C . Фактор пересчета на цирконий равен 0,0970. Осадок, полученный из солянокислых растворов (5%-ный раствор HCl), не имеет постоянного состава, его прокаливают до ZrO_2 . Реагент обладает высокой чувствительностью, он позволяет обнаружить 1 мкг Zr в 1 мл и количественно определить 0,2 мг Zr. Определению не мешают ионы Th и лантаноидов, мешают ионы Sn^{IV} , VV, Ce^{IV} и Ti^{IV} . В присутствии фторидов щелочных металлов ионы Zr не осаждаются.

Различные оксисоединения образуют с ионами циркония окрашенные соединения, их применяют для обнаружения Zr и его фотометрического определения. Из таких реагентов следует назвать оксиантрахионы (ализарин, хинализарин, пурпурин, руфигалловая кислота и др.), оксипроизводные флавона (кверцетин, морин и др.), карминовую кислоту, гематоксилин, ксиленоловый оранжевый, пирокатехиновый фиолетовый и многие другие [10].

Оксипроизводные флавона применяют для люминесцентного определения циркония.

Ксиленоловый оранжевый представляет высокоселективный реагент на ионы циркония и гафния в сильноокислых растворах (0,8—1,0 н. HClO_4). Реагент применяют для фотометрического определения небольших количеств циркония [11]. Имеются условия, при которых возможно раздельное определение циркония и гафния при совместном присутствии [12]. Реагент применяют также для фотометрического определения микрограммовых количеств циркония в металлическом ниобии. Окрашенные соединения циркония получают в 0,4 н. H_2SO_4 в присутствии перекиси водорода, вводимой в минимальных количествах для удержания ниобия в растворе. Ксиленоловый оранжевый также применяют как комплексонометрический индикатор. Аналогично ксиленоловому оранжевому ведет себя его аналог — метилтимоловый синий.

Пирокатехиновый фиолетовый применяют для фотометрического определения циркония [13—15].

Арсеназо I взаимодействует [1] с ионами Zr в 0,08—0,1 н. растворе HCl , при этом образуется соединение фиолетового цвета (реагент в этих условиях имеет розовую окраску). Оптимальное значение $\text{pH} = 1,5\text{—}1,8$. Определению мешают только ионы Hf и Ti , а также фторид- и фосфат-ионы, оксикислоты. Прибавление небольших количеств раствора желатина предотвращает образование осадка окрашенного соединения циркония. Арсеназо I применяют для фотометрического определения циркония в алюминиевых и магниевых сплавах, а также в рудах.

Арсеназо III применяют для фотометрического определения циркония [16—20].

Инозитгексафосфорная кислота осаждает из растворов солей циркония белый осадок, ее применяют для гравиметрического определения циркония.

Датисцин применяют для флуориметрического определения циркония.

Для аналитической химии циркония большое значение имеют комплексонометрические методы. Известно несколько прямых и косвенных методов определения циркония [21, 22].

Для определения 3—5% циркония в сплавах на основе ниобия [21, 23, 24] к раствору сплава прибавляют избыток титрованного раствора ЭДТА, доводят pH до 2 и избыток реагента оттитровывают раствором нитрата висмута амперометрически, используя ртутный капельный электрод (при потенциале $-0,3\text{ В}$ относи-

тельно насыщенного каломельного электрода). Возможно титровать 1 мг Zr в присутствии 50 мг Nb.

Три-*n*-октиламин (0,1 М раствор) количественно экстрагирует ионы циркония из 9—12 н. растворов HCl [25]. Для определения циркония к полученному экстракту прибавляют спиртовой раствор ксиленолового оранжевого и уксусную кислоту; оптическую плотность полученного окрашенного раствора измеряют при 550 нм (максимум поглощения). Цирконий и ксиленоловый оранжевый при этих условиях реагируют в молярном соотношении 1 : 1. Молярный коэффициент поглощения $5,30 \cdot 10^4$ (при 550 нм). Цирконий этим методом можно определить в присутствии 10 000-кратных количеств неэкстрагируемых из водных растворов ионов щелочных, щелочноземельных металлов и лантаноидов, а также алюминия и 100-кратных количеств многих других экстрагируемых ионов — Mn, Sn^{II} , Bi, Cd, Pb, Cr, Hg^{II} , Tl^{III} , Au^{III} , Pd, Se^{IV} , Zn, Th, La, In.

Цирконий и гафний селективно экстрагируются диантипирилметаном [26], тетраэтилдиамидом гептилфосфорной кислоты [11] и 2-теноилтрифторацетоном [27].

Гафний и цирконий определяют косвенными химическими методами. Например осаждают цирконий и гафний *n*-бромминдальной кислотой $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ из сильносолянокислого раствора в присутствии H_2SO_4 при 85—95°C и высушенный при 120—130°C осадок $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Br})_4\text{Zr}$ и $(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{Br})_4\text{Hf}$ взвешивают. Затем осадок прокаливают до ZrO_2 и HfO_2 и также взвешивают. На основании полученных данных вычисляют содержание циркония и гафния в смеси [28]. При определении более 10% Hf в смеси с цирконием абсолютная погрешность составляет $\pm 0,5\%$. Продолжительность определения 5—6 ч.

Цирконий и гафний разделяют методом ионообменной хроматографии и экстракционными методами.

Гафний определяют в цирконии спектральным и радиоактивными методами.

Обзор количественных методов определения циркония и гафния приведен в литературе [29, 30].

Селективная экстракция циркония и гафния

Диантипирилметан (ДАМ) и его алкильные гомологи в присутствии нитратов селективно экстрагируют цирконий и гафний из 6 н. растворов HNO_3 . Метод позволяет отделять цирконий и гафний от редкоземельных элементов, Sc, Th, U, Ti, Mo, Fe, Pb, Co, Ni, Hg, Ga, In. После отделения цирконий и гафний определяют любым подходящим методом.

Реактивы

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³ и 2 н. раствор.
Диантипирилметан, 7%-ный хлороформный раствор.

Выполнение отделения. К анализируемому раствору, содержащему 3—30 мг циркония (гафния), прибавляют азотную кислоту плотностью 1,4 г/см³ до концентрации 6 н. (объем раствора 15—30 мл), 15 мл раствора реагента и встряхивают в делительной воронке 5—10 мин. Растворы выдерживают 2—3 мин, экстракт фильтруют через сухой беззольный фильтр во вторую делительную воронку. К водной фазе прибавляют 10 мл раствора реагента, вновь экстрагируют в тех же условиях, органический слой фильтруют и присоединяют к первому экстракту. К экстрактам прибавляют 10 мл 2 н. HNO₃ и встряхивают 15—20 мин, затем разбавляют 40—50 мл воды и вновь встряхивают 10—15 мин. В водной фазе определяют цирконий (гафний).

Примечание. Для рекстракции циркония (гафния) вместе с HNO₃ можно ввести стандартный раствор ЭДТА и затем оттитровать его избыток раствором нитрата висмута в присутствии кислого оранжевого.

Селективная экстракция циркония тетраэтилдиамидом гептилфосфорной кислоты

Тетраэтилдиамид гептилфосфорной кислоты (ДАГФ) в бензоле количественно экстрагирует цирконий из 8 М растворов HCl. Отделению не мешают 5000-кратные количества Sc, Th, Y, Nd; 4000-кратные количества In, 300-кратные количества Fe^{II}.

Реактивы

Соляная кислота плотность 1,17—1,19 г/см³.

Тетраэтилдиамид гептилфосфорной кислоты, 0,02 М раствор в бензоле.

Выполнение отделения. К анализируемому раствору прибавляют соляную кислоту до концентрации в конечном растворе 9 М и экстрагируют цирконий в течение 2 мин раствором экстрагента.

Примечание. Для определения циркония в органической фазе можно использовать фотометрический метод определения с помощью кислого оранжевого.

Селективная экстракция циркония 2-теноилтрифторацетоном

Цирконий количественно экстрагируется 0,5 М раствором 2-теноилтрифторацетона в ксилоле из 1,3—12,5 н. растворов HNO₃ или 1,7—6,9 н. HCl. При экстрагировании из растворов 2 М HCl или HNO₃ реагент позволяет избирательно отделять цирконий от щелочных, щелочноземельных, трехвалентных лантаноидов, Sn^{II}, Ni, Co, Cr^{III}, UO₂²⁺, Th, Fe^{II}, Al, Bi, Nb. Для отделения от ⁹⁵Nb в водную фазу перед экстракцией вводят 0,9% H₂O₂ или 1,25 М NH₂OH·HCl; в присутствии Fe^{III} цирконий экстрагируют из 6 М растворов HCl; этот же экстрагент применяют для отделения циркония от ²³³Ra, но в анализируемый раствор вводят 2 М HNO₃ и 1% H₂O₂.

а органическую фазу трижды промывают 31,2%-ным раствором перекиси водорода. Из органической фазы цирконий можно экстрагировать смесью 0,25 М HNO_3 и 0,25 М HF , а также 8 М HNO_3 или концентрированной соляной кислотой, предварительно разбавив экстракт до 0,05 М концентрации по 2-теноилтрифторацетону.

Метод пригоден для отделения микроколичеств циркония и для быстрого определения ^{95}Zr в смеси с ^{95}Nb и другими осколками.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота плотностью 1,17—1,19 г/см³.

2-Теноилтрифторацетон, 0,5 М раствор в ксилоле.

Выполнение отделения. К анализируемому раствору прибавляют азотную (соляную) кислоту до концентрации 2 М, 10 мл раствора экстрагента и встряхивают 10 мин. Органический слой отделяют, а к водной фазе добавляют еще 10 мл экстрагента и экстрагируют 10 мин. Объединенные экстракты промывают 2 М азотной (соляной) кислотой и определяют в них цирконий.

Комплексонометрическое определение циркония

ЭДТА образует с ионами Zr в сильноокислой среде (2 н. раствор HCl) устойчивое комплексное соединение с молярным соотношением 1:1. Титрование проводят в присутствии *n*-сульфобензолазопирокатехина, эриохром черного Т или других индикаторов. В присутствии *n*-сульфобензолазопирокатехина определение можно проводить в среде 1,5—2,2 н. соляной кислоты. В конечной точке титрования наблюдается резкий переход малиново-розовой окраски раствора в желтую. Метод позволяет определить 0,5—40 мг циркония в объеме 10 мл. При больших количествах циркония раствор соответственно разбавляют.

Определению не мешают равные содержанию циркония количества ионов Fe^{II} , Th , Ti , Sn^{IV} , Mo , Nb , Al , Bi , Sb , Ni , Ge , а также ионов щелочных, щелочноземельных элементов и лантанондов.

Окислители, разрушающие индикатор, например железо(III), предварительно восстанавливают гидроксиламином. Определению мешают Ta и W , выпадающие в осадок в виде кислот, которые адсорбируют соединение циркония с индикатором. Допустимо присутствие 10—20 мг сульфатов, 10 мг винной кислоты. Оксалат-, фторид- и фосфат-ионы мешают определению.

Метод применим при анализе самых разнообразных материалов: руд, концентратов, полупродуктов обогащения, сплавов, содержащих более 0,2% циркония.

Ионы циркония образуют с эриохром черным Т в среде 1,5—2 н. соляной кислоты окрашенное в сине-фиолетовый цвет соединение, менее прочное, чем комплексопат циркония. Титрование можно проводить 0,01 М раствором ЭДТА, это повышает чувстви-

тельность определения. Однако при титровании в 2 н. растворе HCl не наблюдается строгого стехиометрического соотношения между количеством циркония, взятым для определения, и количеством израсходованного на его титрование раствора ЭДТА. Поэтому раствор ЭДТА стандартизируют по раствору соли циркония. Преимущество эриохром черного Т по сравнению с другими комплексометрическими индикаторами состоит в том, что он дает возможность определить цирконий в присутствии больших количеств (около 200 мг) сульфата. Это очень важно, поскольку для разложения цирконийсодержащих материалов чаще всего применяют серную кислоту. Определению не мешает олово(II), при введении которого уменьшается ошибка определения циркония в присутствии 100 мг меди, ванадия, молибдена или железа (в результате восстановления этих элементов). Допустимо присутствие ионов Mg , Ca , Ba , Zn , Sn^{II} (до 500 мг), Mn , UO_2^{2+} , Ti^{IV} , Ni (до 200 мг), Al (до 100 мг), Cr^{III} (до 75 мг), Bi , La (до 50 мг), Nb (до 30 мг), Th (до 4 мг).

Определению мешают гафний, титрующийся совместно с цирконием, фторид-, фосфат-, оксалат- и тартрат-ионы, образующие с цирконием малодиссоциированные соединения.

Метод позволяет определить 1—100 мг циркония в его солях и различных цирконийсодержащих материалах в объеме не более 100 мл. Ошибка определения около 1%.

Реактивы

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 2 н. раствор.

ЭДТА, 0,01 М и 0,05 М растворы.

n-Сульфобензолазопирокateхин, 0,02%-ный раствор.

Эриохром черный Т в смеси с NaCl (соотношение 1 : 50 соответственно).

Выполнение определения. Определение циркония с использованием *n-сульфобензолазопирокateхина*. Раствор, содержащий 40—80 мг циркония в виде хлорида или перхлората, разбавляют до объема 50 мл соляной кислотой и перемешивают. В коническую колбу емкостью 100—150 мл отбирают пипеткой 15 мл раствора, нагревают до кипения, вводят в колбу 5 капель раствора индикатора и титруют 0,05 М раствором ЭДТА до перехода малиново-розовой окраски в желтую.

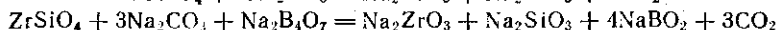
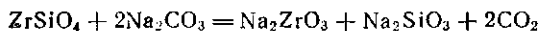
1 мл 0,0500 М раствора ЭДТА эквивалентен 4,56 мг циркония.

Определение циркония с использованием эриохром черного Т. Раствор, содержащий 15—30 мг циркония в виде хлорида, нитрата или сульфата, разбавляют в мерной колбе до объема 50 мл 2 н. соляной кислотой и перемешивают. В коническую колбу емкостью 100 мл переносят 15 мл раствора, нагревают до кипения, прибавляют на кончике шпателя индикатор и титруют 0,01 М раствором ЭДТА до перехода сине-фиолетовой окраски раствора в розовую.

1 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен 0,9122 мг циркония.

Комплексонометрическое определение циркония в цирконе и эвдиалитовой руде

Циркониевые руды, содержащие много кремния, сплавляют с щелочными плавнями Na_2CO_3 или смесью $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. При этом происходят процессы:



Плав выщелачивают концентрированной соляной кислотой во избежание гидролиза циркония и для коагуляции кремневой кислоты.

Реактивы

Смесь карбоната и тетрабората натрия (1:1); хранят в плотно закрытой склянке.

Остальные реактивы см. в предыдущей методике.

Выполнение определения. Навеску циркона или эвдиалитовой руды, содержащей 5—10 мг циркония, сплавляют с десятикратным количеством смеси для сплавления в платиновом тигле. Для этого около $\frac{1}{3}$ смеси плавят в тигле, затем вносят навеску анализируемого вещества, добавляют вновь смесь для сплавления, слабо нагревают в пламени горелки, затем до красного каления, а потом 15—30 мин в муфельной печи при 900—1000°C. К плаву прибавляют соляную кислоту плотностью 1,19 г/см³, накрывают тигель часовым стеклом и нагревают на водяной бане. После прекращения выделения двуокси углерода снимают стекло и раствор выпаривают досуха. Обработку соляной кислотой и упаривание досуха повторяют еще дважды, после чего остаток нагревают 15—30 мин в сушильном шкафу при 100—110°C. Остаток смачивают соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³, перемешивают палочкой; тигель накрывают часовым стеклом, ставят на 5 мин на водяную баню, прибавляют до $\frac{2}{3}$ объема тигля воду, перемешивают и снова нагревают на водяной бане до растворения солей.

Осадок $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ отфильтровывают, промывают 2 н. соляной кислотой, фильтрат и промывные воды собирают в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки. Раствор должен быть 2 М по соляной кислоте. К анализируемому раствору прибавляют немного эриохром черного Т, кипятят 7—10 мин до появления устойчивой сине-фиолетовой окраски и титруют 0,01 М раствором ЭДТА до перехода окраски в фиолетово-розовую. После титрования раствор снова нагревают и, если сине-фиолетовая окраска восстанавливается, продолжают титровать ЭДТА до появления устойчивой фиолетово-розовой окраски.

Экстракционно-фотометрическое определение циркония с помощью ксиленолового оранжевого

Цирконий взаимодействует с ксиленоловым оранжевым в кислой среде в смеси органических растворителей, состоящей из бен-

зола и этанола и содержащей тетраэтилдиамида гептилфосфорной кислоты. Образующееся соединение устойчиво во времени; для максимального развития окраски необходим 10-кратный избыток реагента. Оптимальная концентрация соляной кислоты 0,8—1,0 М.

Реактивы

Стандартный раствор соли циркония, 1 мл соответствует 20 мкг циркония.

Соляная кислота плотностью 1,17—1,19 г/см³.

Ксиленоловый оранжевый, 0,2%-ный этанольный раствор.

Тетраэтилдиамида гептилфосфорной кислоты, 0,02 М раствор в бензоле.
Бензол.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 0—1 мл с интервалом 0,2 мл стандартного раствора соли циркония, 2 мл соляной кислоты, 3 мл раствора тетраэтилдиамида гептилфосфорной кислоты, 5 мл бензола, 2,5 мл раствора ксиленолового оранжевого и разбавляют до метки этанолом. Измеряют оптическую плотность растворов (при 535 нм) относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Отбирают аликвотную часть экстракта соединения циркония с тетраэтилдиамидом гептилфосфорной кислоты (см. стр. 157), содержащую 10—15 мкг циркония, и определяют в ней цирконий, как описано при построении калибровочного графика. Содержание циркония находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение циркония с помощью арсеназо III

Арсеназо III — высокочувствительный и селективный реагент для фотометрического определения циркония. Окрашенный в кислой среде в красный цвет раствор реагента при введении соли циркония быстро изменяет окраску на синюю или сине-фиолетовую в зависимости от соотношения реагента и ионов циркония. Интенсивность окраски постоянна в интервале кислотности 1—3 н. по HCl, но сильно изменяется со временем. Для стабилизации окраски вводят желатин. Светопоглощение растворов подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера в интервале концентраций 5—30 мкг циркония в 50 мл раствора. Для получения стабильных результатов цирконий предварительно переводят в постоянную ионную форму (цирконил-ион) кипячением с 2 н. соляной кислотой. Воспроизводимость результатов повышают проведением реакции в среде 6—8 М HCl, содержащей 20% (об.) ацетона.

Определение микрограммовых количеств циркония возможно в присутствии более 100 мг Al, до 20 мг Sn, до 10 мг Be, Ni, Ti; до 5 мг Cr, лантаноидов и Nb, до 50 мг тартрат-ионов, до 100 мг сульфат-ионов. При введении олова(II) определение возможно в присутствии 15 мг Fe и 5 мг Cu. Определению мешают уран, торий, образующие с реагентом в кислой среде окрашенные соединения; фторид-, фосфат- и оксалат-ионы образуют с ионами циркония прочные комплексные соединения и разрушают окрашенное соединение циркония с арсеназо III.

Метод применим для определения циркония в рудах и побочных продуктах (хвосты, шламы, фракции с высоким содержанием титана, железа, алюминия, олова).

Реактивы

Стандартный раствор оксихлорида циркония $ZrOCl_2$ в 2 н. соляной кислоте, 1 мл соответствует 5 мкг циркония.

Соляная кислота, 2 н. раствор.

Арсеназо III, 0,05%-ный водный раствор.

Желатин, 1%-ный раствор.

Смесь карбоната натрия и тетрабората натрия (3:2).

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл с интервалами в 1 мл стандартного раствора оксихлорида циркония и разбавляют соляной кислотой до объема 10 мл. Растворы нагревают до кипения на песочной бане, охлаждают, вводят в колбы по 3 мл раствора желатина, по 2 мл раствора арсеназо III и приливают до метки соляную кислоту. Измеряют оптическую плотность растворов при 655 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 0,1—0,2 г анализируемого вещества (0,1—0,5% циркония) помещают в платиновую чашку, в которую предварительно внесено 5 г смеси карбоната и тетрабората натрия, перемешивают и сплавляют в муфельной печи при 900 °С в течение 7—10 мин. Распределяют плав вращением чашки так, чтобы он застыл на стенках тонким слоем, наливают в чашку воду и нагревают на песочной бане. Раствор с осадком переносят в стакан емкостью 300 мл, разбавляют водой до объема 100—150 мл и нагревают для коагуляции осадка. Осадок отфильтровывают, промывают горячей водой и растворяют на фильтре в соляной кислоте. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 50 мл (при навеске 0,2 г и содержании циркония в объекте 0,1%) или 100 мл (при навеске 0,1 г и содержании циркония 0,5%) и разбавляют до метки соляной кислотой. Для определения циркония отбирают аликвотную часть раствора, содержащую около 10—15 мкг циркония, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и продолжают анализ как при построении калибровочного графика. Содержание циркония находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение циркония в фосфоритах с помощью пирокатехинового фиолетового

Пирокатехиновый фиолетовый образует с ионами циркония соединение синего цвета с максимумом светопоглощения при 625 нм. Водный раствор реагента окрашен в желтый цвет, максимум светопоглощения находится при 450 нм. Окрашенное соединение образуется в среде соляной, азотной и серной кислот. Оптимальное для определения значение $pH = 5-5,5$. Окраска растворов развивается через 30 мин и устойчива в течение 2—3 ч. Светопоглощение растворов подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера в интервале концентраций 0—100 мкг циркония в 50 мл. Соединение циркония с реагентом устойчиво в присутствии ЭДТА. Это поз-

воляет применять ЭДТА для маскирования ионов других элементов. Определению микрограммовых количеств циркония не мешают ионы Al (5 мг), Fe^{II} (15 мг), Fe^{III} (<2 мг), Ti (3 мг), Th (1 мг), Be, U, Bi, V, Mo, W и Co (не более 5 мг каждого иона), Cu и Ni (не более 0,5 мг).

Метод дает возможность определить сотые доли процента циркония в металлическом уране и его сплавах, в руде (фосфоритах, монацитах) и других объектах с ошибкой $\pm 10\%$.

Реактивы

Стандартный раствор соли циркония. 1 мл соответствует 10 мкг циркония.

Азотная кислота, разбавленная 1:3.

Гидрофторид калия, кристаллический.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1:2.

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Аммиак, раствор 1:1.

Метиловый красный, 0,001%-ный спиртовой раствор.

Пирокатехиновый фиолетовый, 0,04%-ный водный раствор.

Ацетатный буферный раствор (pH = 5,2—5,4). Смешивают 32 мл уксусной кислоты плотностью 1,05 г/см³ с 34 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют водой до объема 1 л.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора соли циркония, по 5 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и упаривают растворы на песочной бане до объема 1—1,5 мл.

ЭДТА перемешивают и нейтрализуют аммиаком в присутствии 1—2 капель метилового красного, а затем соляной кислотой (1:2) до появления слабо-розовой окраски. Переносят растворы в мерные колбы емкостью 50 мл, прибавляют по 4 мл пирокатехинового фиолетового, разбавляют до метки ацетатным буферным раствором и перемешивают. Через 30 мин измеряют оптическую плотность серии растворов при 625 нм относительно холостого раствора и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 0,05—0,2 г тщательно измельченного анализируемого материала обрабатывают 10 мл азотной кислоты в стакане емкостью 100 мл, накрывают стакан часовым стеклом и нагревают на песочной бане 15—20 мин. Нерастворимый остаток, содержащий весь цирконий (ZrSiO₄), отделяют на фильтре «синяя лента», тщательно промывают горячей водой, фильтр с остатком переносят в платиновую чашку, подсушивают, озоляют фильтр и прокаливают 15—20 мин. Остаток охлаждают, прибавляют к нему 0,5—1,5 г гидрофторида калия и сплавляют в муфельной печи при 900°C до получения прозрачного плава. К охлажденному плаву прибавляют 10 мл серной кислоты, выпаривают на песочной бане до обильного выделения паров H₂SO₄, охлаждают остаток и растворяют в небольшом количестве воды, раствор количественно переносят в колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную часть раствора (содержащую 15—45 мкг циркония) переносят в стакан емкостью 50 мл и продолжают анализ, как описано при построении калибровочного графика. Содержание циркония в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение гафния в присутствии циркония с помощью ксиленолового оранжевого или метилтимолового синего

Ксиленоловый оранжевый и его аналог метилтимоловый синий образуют с ионами циркония и гафния окрашенные соединения, используемые для фотометрического определения этих элементов. Ионы циркония, в отличие от ионов гафния, при определенных условиях маскируются перекисью водорода в присутствии ионов сульфата. Это позволяет фотометрически определить гафний в присутствии циркония. Соединения гафния с обоими реагентами образуются практически сразу при сливании растворов компонентов; рекомендуется избыток: 3-кратный молярный для ксиленолового оранжевого и 2-кратный молярный для метилтимолового синего. Интенсивность окраски постоянна в течение суток. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций гафния 0—0,65 мкмоль в 25 мл (ксиленоловый оранжевый) и 0,1—0,5 мкмоль в 25 мл (метилтимоловый синий).

Аналогично взаимодействуют с реагентами ионы Bi , Fe^{III} , Sn^{IV} , Th , Nb , Mo , V^{IV} , Ti ; Ce окисляет реагенты; Se^{IV} , Te^{IV} , Pr^{IV} , Ge , Ta , W и некоторые другие элементы не образуют с реагентами окрашенных соединений; все эти элементы, за исключением ниобия, маскируются ЭДТА. Ниже приведены характеристики соединений Zr и Hf с реагентами.

**Характеристика соединений циркония и гафния с ксиленоловым
оранжевым и метилтимоловым синим**

Характеристика комплексов	Ксиленоловый оранжевый		Метилтимоловый синий	
	Zr	Hf	Zr	Hf
Максимум поглощения, нм	535	530	580 (600)	570 (590)
Оптимальная кислотность	0,5—1,0 н. HClO_4	0,2—0,4 н. HClO_4	0,3—1,2 н. HClO_4	pH = 3
Константа образования комплекса 1 : 1	$4,0 \cdot 10^7$ (0,8 н. HClO_4)	$3,2 \cdot 10^6$ (0,3 н. HClO_4)	$1,0 \cdot 10^8$ (1,0 н. HClO_4)	—
Молярный коэффициент поглощения, $\epsilon \cdot 10^{-4}$	2,42 (0,8 н. HClO_4)	1,57 (0,2 н. HClO_4)	2,17 (1,0 н. HClO_4)	1,87 (pH = 3)
Чувствительность в мкг/см^2 ($D = 0,001$)	0,004	0,011	0,004	0,010
Окраска соединения	Красная	Красная	Красная (1 : 1) Фиолетовая (2 : 1)	Красная (1 : 1) Фиолетовая (2 : 1)
Вещества, маскирующие комплекс	ЭДТА, F^- , цитрат-ионы, H_2O_2 , PO_4^{3-}	ЭДТА, F^- , цитрат-ионы, PO_4^{3-}	ЭДТА, F^- , цитрат-ионы, H_2O_2 , PO_4^{3-}	ЭДТА, F^- , цитрат-ионы, PO_4^{3-}

Определению гафния мешают этилендиаминстраацетат-, фосфат-, цитрат-, фторид-ионы, более чем 2-кратные молярные количества сульфат-ионов, не мешают перхлорат-, хлорид- и нитрат-ионы, а также перекись водорода (5 мл 30%-ного раствора перекиси водорода на 0,5 мкмоль гафния).

Метод лучше применять после отделения циркония и гафния от большинства сопутствующих ионов.

Реактивы

Стандартный раствор перхлората циркония в 0,2 н. хлорной кислоте, 1 мл соответствует 10 мкг циркония.

Стандартный раствор перхлората гафния в 0,2 н. хлорной кислоте, 1 мл соответствует 10 мкг гафния.

Сульфат натрия, 10^{-3} М раствор.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Ксиленоловый оранжевый, 10^{-3} М раствор.

Хлорная кислота, 5 н. раствор.

Построение калибровочных графиков. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1–5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора перхлората гафния (циркония), по 1,5 мл хлорной кислоты, по 2 мл ксиленолового оранжевого. Разбавляют растворы водой до метки и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов при 535 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочные графики.

Выполнение определения. В мерную колбу емкостью 25 мл вводят анализируемый раствор (5–40 мкг гафния и не более 25 мкг циркония) и все реагенты в последовательности и количествах, указанных при построении калибровочных графиков. Измеряют оптическую плотность раствора (D).

В другую мерную колбу емкостью 25 мл вводят такую же аликвотную часть раствора, 1,5 мл хлорной кислоты, 5 мл перекиси водорода, 1 мл раствора сульфата натрия, 2 мл раствора ксиленолового оранжевого и разбавляют смесь водой до метки. Измеряют оптическую плотность (D_1) и находят по калибровочному графику содержания гафния.

Разность оптических плотностей $D_2 = D - D_1$ соответствует светопоглощению раствора соединения циркония с реагентом. Содержание циркония находят по калибровочному графику, полученному с чистыми растворами перхлората циркония.

Фотометрическое определение циркония в гафнии с помощью арсеназо III

Оптимальная среда для образования окрашенных соединений циркония и гафния с арсеназо III — 1 н. раствор HCl. При концентрации HCl 4 н. оптическая плотность растворов соединения гафния резко уменьшается, а для растворов соединения циркония остается практически постоянной. Метод основан на измерении оптической плотности растворов соединения циркония

с арсеназо III, образованных в среде 4 н. HCl. Определению мешают Th, U^{IV}, Th^{IV}. Железо(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой. При определении 0,5—1% Zr в гафнии ошибка соответственно 20 и 10%.

Реактивы

Стандартный раствор соли циркония в 4 н. соляной кислоте, 1 мл соответствует 2 мкг циркония.

Стандартный раствор соли гафния в 4 н. соляной кислоте, 1 мл соответствует 4 мкг гафния.

Фтористоводородная кислота, концентрированная.

Серная кислота, концентрированная.

Соляная кислота, 4 н. раствор.

Арсеназо III, 0,05%-ный свежеприготовленный раствор. Растворяют 0,05 г реагента в 80—90 мл воды, вводят 5 мл 6 н. соляной кислоты и разбавляют водой до объема 100 мл.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—4 мл раствора соли циркония с интервалом 1 мл 12—10,5 мл раствора соли гафния (сумма циркония и гафния в каждой колбе должна составлять 50 мкг), 25—35 мл соляной кислоты нагревают до кипения и охлаждают. Вводят по 2 мл раствора арсеназо III и разбавляют до метки 4 н. раствором HCl. Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов при 655 мμ. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К 10—20 мг металлического гафния в платиновой чашке прибавляют 50 мл воды и 1 мл фтористоводородной кислоты, накрывают крышкой и оставляют до полного растворения. К раствору прибавляют 1 мл H₂SO₄, упаривают до появления густых белых паров, стенки чашки ополаскивают 2—3 мл воды и выпаривают досуха. Остаток растворяют в 4 н. соляной кислоте, переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют до метки 4 н. соляной кислотой. Из раствора отбирают аликвотную часть, содержащую не более 50 мкг гафния, и переносят в мерную колбу емкостью 50 мл. Далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание циркония находят по калибровочному графику.

Примечание. Если объект содержит молибден, то после растворения и упаривания навески с H₂SO₄ остаток растворяют в 10—15 мл воды, переносят в центрифужную пробирку и осаждают гафний аммиаком. Осадок центрифугируют, промывают водой, содержащей аммиак, растворяют в 4 н. соляной кислоте, переносят в мерную колбу и далее поступают, как описано выше.

Литература

1. Кузнецов В. И., Буданова Л. П., Матросова Т. В. Зав. лаб., 1956, т. 22, с. 406—412.
2. Алимарин И. П., Медведева О. А. Зав. лаб., 1945, т. 11, с. 254—258.
3. Simpson C. T., Chandless G. C. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 1938, v. 10, p. 642—643.
4. Kumins C. A. Anal. Chem., 1947, v. 19, p. 376—377.
5. Астанина А. А., Остроумов Э. А. ЖАХ, 1951, т. 6, с. 27—33.
6. Sant S. B., Sant B. R. Anal. Chim. Acta, 1959, v. 21, p. 221—223.
7. Sant S. B., Sant B. R. Anal. Chem., 1960, v. 32, p. 379—380.

8. Ryan D. E. *Canad. J. Chem.*, 1960, v. 38, p. 2488—2492.
9. Алимарин И. П., Цзе Юнь-сян. *ЖАХ*, 1959, т. 14, с. 574—577.
10. Дедков Ю. М., Рябчиков Д. И. В сб. «Органические реагенты в аналитической химии циркония». М., «Наука», 1970. См. с. 7—40.
11. Литвинчева А. С., Экстракция скандия, тория и циркония амидами фосфорорганических кислот. Диссертация. М., МГУ, 1971.
12. Cheng K. L. *Talanta*, 1959, v. 2, p. 61—66; 1959, v. 3, p. 81—90; *Anal. Chim. Acta*, 1963, v. 28, p. 41—43.
13. Flaschka H., Farah M. Z. *anal. Chem.*, 1956, Bd. 152, S. 401—404.
14. Черников Ю. А., Лукьянов В. Ф., Князева Т. М. *ЖАХ*, 1959, т. 14, с. 207—210.
15. Горюшина В. Г., Арчакова Т. А. Научные труды Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ). Т. 3. Металлургиздат, 1961, с. 13—23.
16. Горюшина В. Г., Романова Е. В. Научные труды Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ). Т. 3. М., Metallurgizdat, 1961, с. 5—12.
17. Горюшина В. Г., Романова Е. В., Арчакова Т. А. *Зав. лаб.*, 1961, т. 27, с. 795—797.
18. Горюшина В. Г., Романова Е. В. *Зав. лаб.*, 1960, т. 26, с. 415—418.
19. Горюшина В. Г., Романова Е. В., Арчакова Т. А. *Зав. лаб.*, 1961, т. 27, с. 795—797.
20. Елинсон С. В., Мирзоян Н. А. *Зав. лаб.*, 1961, т. 27, с. 798—801.
21. Горюшина В. Г., Романова Е. В. *Зав. лаб.*, 1957, т. 23, с. 781—784.
22. Полуэктов Н. С. и др. *Зав. лаб.*, 1957, т. 23, с. 660—662.
23. Владимирова В. М. *Зав. лаб.*, 1956, т. 22, с. 529—532.
24. Черников Ю. А., Владимирова В. М. Научные труды Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ). Т. 3. М., Metallurgizdat, 1961, с. 69—78.
25. Cerrai E., Testa C. *Anal. Chim. Acta*, 1962, v. 26, p. 204—211.
26. Живописцев В. П., Петров Б. И. *ЖАХ*, 1968, т. 23, с. 1634—1639.
27. Moore F. L. *Anal. Chem.*, 1956, v. 28, p. 997—1001.
28. Hahn R. V. *Anal. Chem.*, 1951, v. 23, p. 1259—1261.
29. Елинсон С. В., Петров К. И. Аналитическая химия циркония и гафния. М., «Наука», 1965. 240 с.
30. Долгоров А. В., Пальникова Т. И., Подчайнова В. Н. *Зав. лаб.*, 1974, т. 29, с. 129—136.

ВАНАДИЙ V

Ванадий проявляет в соединениях положительную валентность 2—5. Катионы V^{2+} , V^{3+} и VO^{2+} в растворах окисляются до ванадат-ионов. В растворах наиболее устойчивы соединения V^V . В кислых растворах также устойчивы соединения V^{IV} .

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25 °С имеют следующие значения (относительно потенциала стандартного водородного электрода):

$V \rightleftharpoons V^{2+} + 2e^-$	-1,175В
$V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-$	-0,255В
$VO^+ \rightleftharpoons VO^{2+} + e^-$	-0,044В
$V^{3+} + H_2O \rightleftharpoons VO^{2+} + 2H^+ + e^-$	0,337В
$VO^{2+} + H_2O \rightleftharpoons VO_2^+ + 2H^+ + e^-$	1,004В
$VO^+ + 3H_2O \rightleftharpoons VO_4^{3-} + 6H^+ + 2e^-$	1,256В
$VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons H_2VO_4^- + 4H^+ + e^-$	1,314В

Важнейшие формы существования ванадия в различных валентных состояниях и соответствующие реальные нормальные окислительно-восстановительные потенциалы указаны на рис. 2.

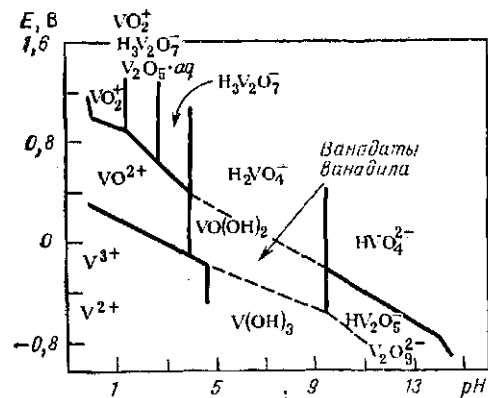
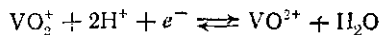


Рис. 2. Зависимость реальных окислительно-восстановительных потенциалов и форм существования ванадия от pH. Концентрация ванадия в исходном растворе 10^{-2} М.

На реакциях восстановления V^V и окисления ванадия низшей валентности основаны многочисленные варианты титриметрического определения этого элемента.

Окислительно-восстановительный потенциал системы (при 25 °С)



$$E = 1,01 + 0,06 \lg \frac{[VO_2^+][H^+]^2}{[VO^{2+}]}$$

изменяется в широких пределах при изменении кислотности раствора: в 9 н. HClO_4 или 8 н. H_2SO_4 $E^\circ = 1,30$ В. В щелочной среде потенциал становится очень низким ($E^\circ = -0,74$ В при $\text{pH} = 14$). Ионы ванадия(V) в сильноокислых средах (например, 6 н. H_2SO_4) проявляют сильные окислительные свойства. Растворы ванадата применяют для титриметрического определения многих восстановителей. При понижении концентрации кислоты окислительные свойства пентавалентного ванадия ослабевают. В слабоокислых растворах ионы ванадата уже не окисляют многих восстановителей.

Соли ванадила (VO^{2+}) окисляются в умереннокислых растворах сильными окислителями. Так, они количественно окисляются раствором перманганата в среде примерно 5%-ной H_2SO_4 или раствором бромата калия в разбавленных солянокислых растворах, содержащих соли аммония. При повышении pH тенденция к окислению V^{IV} усиливается. В щелочной среде он окисляется даже кислородом воздуха.

Рассмотрим взаимодействие соединений ванадия и железа:



В кислой среде процесс протекает слева направо практически количественно. В щелочной среде реакция идет справа налево [1], т. е. Fe^{III} окисляет V^{IV} до V^{V} ; при этом образуются ионы Fe^{II} , легко обнаруживаемые при помощи диметилглиоксима и о-фенантролина.

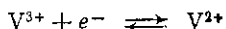
Реальный окислительно-восстановительный потенциал системы



в 1 н. H_2SO_4 равен 0,34 В.

Ионы V^{3+} (VOH^{2+}) окисляются кислородом воздуха до VO^{2+} . В нейтральных или щелочных растворах V^{III} быстро окисляется до V^{V} .

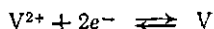
Реальный потенциал системы



лежит в пределах от $-0,21$ до $-0,25$ В [2].

Соли V^{II} получают восстановлением соединений V^{V} или V^{IV} металлическим цинком или амальгамой цинка в кислом растворе. Соли V^{II} обладают сильными восстановительными свойствами, их используют для потенциометрического титрования ряда веществ. В кислых растворах они восстанавливают ионы NO_3^- до NH_4^+ ; ClO_3^- и ClO_4^- до Cl^- ; Cu^{2+} до Cu^0 ; Bi^{3+} до Bi^0 ; ионы H^+ медленно восстанавливаются ионами V^{II} до H_2 . Соли V^{II} легко окисляются кислородом воздуха. В щелочных растворах ионы V^{II} проявляют более энергичные восстановительные свойства, чем в кислых растворах. Соединение $\text{V}(\text{OH})_2$ взаимодействует с водой

с выделением H_2 . Окислительно-восстановительный потенциал системы



равен $-1,5 \pm 0,3$ В. Однако вследствие пассивирования вода не действует на металлический ванадий. Металлический ванадий растворяется в азотной, в 8 М соляной или фтористоводородной кислотах.

Ионы V^{2+} имеют светло-фиолетовую окраску. Ионы V^{3+} и VOH^{2+} — зеленого цвета, реагируют примерно так же, как ионы Fe^{3+} , Al^{3+} и Ti^{3+} . Легко образуют комплексные ионы $[VF_5]^{2-}$, $[V(CN)_6]^{3-}$ и оксалатные комплексы. Известны квасцы состава $K_2SO_4 \cdot V_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$.

Роданиды образуют в слабокислом растворе с ионами V^{III} желтое соединение (максимум светопоглощения раствора находится при 400 нм). Для ионов $V(SCN)^{2+}$ pK составляет 1,7—2,0 ($\mu = 2,6$). Имеются указания на образование других роданидных комплексов V^{III} . Спектрофотометрически ионы V^{III} определяют в форме роданидного комплекса в среде 60%-ного ацетона [3].

Гидроокиси щелочных металлов осаждают при $pH = 4-5$ $V(OH)_3$ зеленого цвета, которая быстро окисляется с побурением. Гидроокись $V(OH)_3$ проявляет основные свойства. Соли V^{III} восстанавливают ионы Ag^+ , Cu^{2+} , Hg^{2+} .

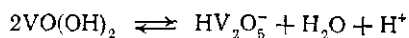
Ионы ванадия(IV) VO^{2+} в водных растворах окрашены в голубой цвет, окраска заметна еще при концентрации ванадия 0,1 мг/мл. В кислых растворах соединения V^{IV} не окисляются кислородом воздуха и вполне устойчивы, в щелочных растворах легко окисляются до ванадатов.

Соли ванадия(IV) получают восстановлением ванадатов гидросиламином, аскорбиновой кислотой и др. при кипячении. Хлорид четырехвалентного ванадия образуется при выпаривании растворов ванадата с соляной кислотой.

Сульфид аммония осаждает ионы ванадила VO^{2+} в виде оксисульфидов VOS .

При $pH \approx 4$ из 0,01 М раствора соли ванадия(IV) осаждается $VO(OH)_2$, серовато-бурого цвета — $pL_{VO(OH)_2} = 22,1$ (рис. 3). Осадок заметно растворим в едких щелочах с образованием полиионов четырехвалентного ванадия $HV_2O_5^-$ или $V_4O_9^{2-}$ красновато-бурого, а затем красного цвета.

Для реакции



pK составляет 10,5. Таким образом, гидроокись ванадила $VO(OH)_2$ проявляет амфотерные свойства,

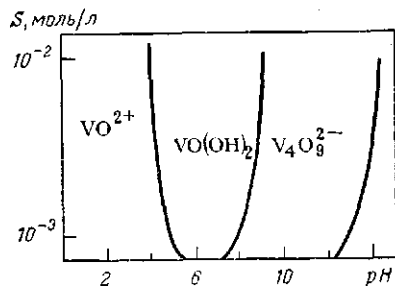
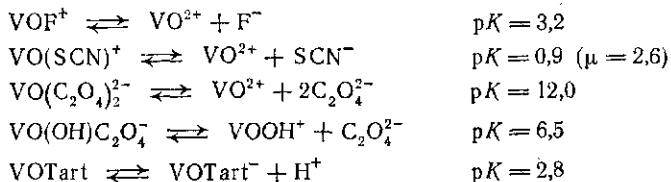


Рис. 3. Зависимость растворимости $VO(OH)_2$ от pH .

Фосфат натрия при взаимодействии с V^{IV} выделяет осадок сине-зеленого цвета, цианид калия дает с ним осадок светло-зеленого цвета. Осадки в обоих случаях растворимы в избытке осадителя, при этом получаются растворы зеленого цвета.

Ванадий(IV) образует сильнодиссоциирующие фторидные комплексы и очень сильнодиссоциирующие роданидные комплексы. Существуют довольно устойчивые оксалатные и тартратные (Tart) комплексы:



Ванадий(IV) количественно окисляется солью Ce^{IV} [4].

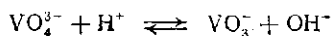
Ионы ванадия(IV) образуют роданидные комплексы ($VO SCN^+$ и др.) голубого цвета [2, 5], при этом интенсивность окраски голубого раствора увеличивается примерно в 4—5 раз по сравнению с раствором соли ванадила одинаковой молярной концентрации. При фотометрическом определении ванадия получают роданидный комплекс ванадия(IV) в водно-уксусной среде, оптическую плотность измеряют при 750 нм [5].

Для ионов V^{IV} характерно взаимодействие с гидроксилсодержащими и некоторыми другими органическими реагентами [6], однако эти реакции изучены мало. Пирокатехин образует с ионами V^{IV} комплексное соединение синего цвета, используемое для фотометрического определения ванадия. Гидроксилсодержащее азосоединение — кислотный хром синий К взаимодействует с ионами V^{IV} , образуя соединение фиолетового цвета. Реагент применяют для фотометрического определения ванадия. β -Оксиафтилэтиламин и β -оксиафтилальдоксим количественно осаждают ванадий(IV) в виде кристаллических соединений $VO[OC_{10}H_6CHNC_2H_5]$ и $VO[OC_{10}H_6CHNOH]_2$ соответственно желто-зеленого и серо-зеленого цвета [7]. Осадки удовлетворяют требованиям, предъявляемым к весовым формам, и позволяют определять ванадий гравиметрическим методом в феррованадии. Определению не мешают ионы Fe; мешают ионы Cu^{II} и Ti^{IV} .

ЭДТА взаимодействует с ионами V^{IV} в слабокислых растворах, ее применяют для его титриметрического определения [8].

Формальдоксим является высокочувствительным реагентом на ионы V^{IV} , его применяют для фотометрического определения ванадия [9]. Реагент образует с ионами V^{IV} растворимое соединение желтого цвета.

Ионы ванадия(V) VO_4^{3-} преобладают в щелочных растворах. Ионы метаванадата существуют в кислых растворах



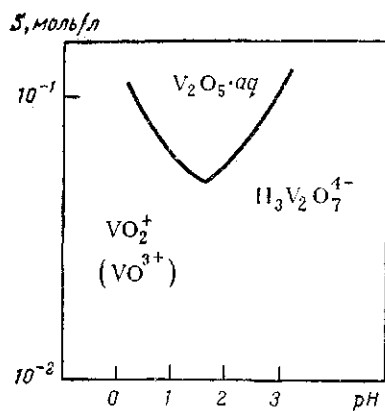


Рис. 4. Зависимость растворимости гидратированной пятиокиси ванадия $V_2O_5 \cdot aq$ от pH.

Наряду с ионами метаванадата образуются также полиметаванадат-ионы ($V_2O_7^{4-}$, $V_3O_9^{3-}$, $V_4O_{11}^{2-}$, $V_{10}O_{28}^{6-}$ и др.). При $pH < 3$ имеются кроме того катионы желтого цвета VO_2^+ и немного VO^{3+} (рис. 4). Реакции ионов VO_4^{3-} напоминают некоторые реакции ионов PO_4^{3-} и AsO_4^{3-} , а также ионов Mo^{VI} , W^{VI} и Cr^{VI} . Соли ортованадиевой (H_3VO_4) и метаванадиевой (HVO_3) кислот обычно бесцветны или слабо окрашены, соли поливанадиевых кислот имеют желтый или оранжевый цвет.

Пятиокись ванадия V_2O_5 — твердое нелетучее вещество темно-красного цвета с температурой плавления $658^\circ C$. Пятиокись образуется при прокаливании соединения ванадия с купфером и удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовой форме. Она легко растворима в растворах щелочей, хуже — в кислотах и плохо растворима в растворах аммиака. Пятиокись ванадия имеет отчетливо выраженный кислотный характер, но в кислых растворах имеются катионы VO^{3+} и VO_2^+ .

Ванадаты большинства металлов малорастворимы в воде. Исключение составляют ванадаты калия и натрия. Растворимость метаванадата аммония NH_4VO_3 уменьшается при добавлении больших количеств хлорида аммония, в этом случае выделяется белый кристаллический осадок NH_4VO_3 . Ацетат свинца выделяет желтый осадок ванадата не постоянного состава, растворимый в HNO_3 . Бесцветный раствор метаванадата при подкислении уксусной кислотой становится оранжевым. При добавлении к такому раствору (после нагревания) нитрата серебра медленно осаждается кристаллический пированадат серебра $Ag_4V_2O_7$ оранжевого цвета.

Аммиак не осаждает ионов ванадия(V). Но если в растворе присутствуют достаточные количества солей алюминия, железа или титана, то аммиак при $pH = 6-7$ количественно осаждает ионы V^V совместно с гидроокисями названных элементов [10], вероятно, в виде ванадатов. Это используют в химическом анализе для выделения небольших количеств ванадия.

При добавлении сульфида аммония к раствору ванадата появляется кирпично-красная окраска вследствие образования ионов VS_4^{3-} . При подкислении полученного раствора серной кислотой осаждается, но не количественно, сульфид V_2S_5 коричневого цвета. Осадок V_2S_5 малорастворим в очень разбавленных кислотах, рас-

творяется в растворах щелочей и сульфидов; при этом образуются оранжево-красные сульфосоли.

Сероводород не осаждает сульфид ванадия из кислых растворов, но восстанавливает ионы V^V до ионов V^{IV} . Ванадий отделяют от металлов сероводородной группы осаждением последних из кислых растворов в присутствии винной кислоты (для предотвращения соосаждения ионов ванадия с сульфидами других металлов).

Ванадофосфаты и вольфрамованадофосфаты имеют желтый цвет и растворимы в органических растворителях. На образовании желтой вольфрамованадофосфорной кислоты при прибавлении фосфорной кислоты и вольфрамата натрия к кислому раствору ванадата основаны различные варианты фотометрического определения ванадия [11—13].

Перекись водорода в кислых растворах образует с ионами V^V перекисные соединения красно-бурого цвета. При большом избытке H_2O_2 интенсивность окраски уменьшается, получаются растворы желтого цвета. В среде концентрированной H_2SO_4 перекись водорода восстанавливает пентавалентный ванадий до четырехвалентного. Перекисные соединения ванадия не экстрагируются диэтиловым эфиром (отличие от перекисных соединений шестивалентного хрома). Перекись водорода применяют для фотометрического определения ванадия в сернокислом или азотнокислом растворе [14, 15].

Ионы V^V в кислых растворах также легко восстанавливаются до ионов V^{IV} под действием SO_2 и соли Мора.

Разработан ряд титриметрических методов определения ванадия в рудах, сталях, чугунах и других материалах, основанных на реакции окисления ионов Fe^{II} в кислых растворах ионами V^V [16]. Для установления точки эквивалентности применяют *N*-фенилантраниловую кислоту. На практике большое распространение получили методы, в которых точку эквивалентности устанавливают потенциметрически или амперметрически (по появлению тока окисления ионов Fe^{II} на платиновом вращающемся аноде).

Ионы ванадия(V) окисляют в кислых растворах ряд органических веществ с образованием интенсивно окрашенных продуктов. Так, бензидин окисляется до бензидиновой сини, анилин — до анилинового черного. Дифениламин в среде концентрированной H_2SO_4 окисляется до соединения синего цвета. *n*-Фенилендиамин образует при кипячении с ионами V^V в разбавленных солянокислых растворах красное соединение, в нейтральном растворе — желтое. Очень чувствительна реакция V^V с диантипирил-3,4-диметоксифенилметаном [17].

3,3-Диаминобензидин окисляется ионами ванадата в фосфорнокислом растворе с образованием красновато-бурых продуктов. Реагент применяют для определения небольших количеств ванадия [18]. Оптическую плотность раствора измеряют при 470 нм.

Метод характеризуется высокой селективностью и большой скоростью выполнения. Определению не мешают ионы Fe^{III} , Cr^{III} , Tl^{IV} , Nb^{V} , Ta^{V} , Sn^{IV} , Mo^{VI} , Zr^{IV} , Cu^{II} , W^{VI} , Mn^{II} .

Пирокатехин восстанавливает V^{V} до V^{IV} и образует с ним соединения синего цвета, пригодное для фотометрического определения ванадия [19]. Трибромпирогаллол применяют для экстракционно-фотометрического определения ванадия [20].

Дифенилкарбазид при добавлении к слабокислому (H_2SO_4) раствору ванадата образует оранжево-бурое соединение, он является высокочувствительным реагентом на ванадий. Мешают ионы CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , Fe^{3+} , Hg^{2+} . Ионы Fe^{3+} и MoO_4^{2-} маскируют добавлением NaF , а ионы Hg^{2+} — хлоридами.

Купферон количественно осаждает ионы ванадия(V) из растворов в 1%-ной соляной кислоте, его применяют для отделения V^{V} от Cr^{III} , Al^{III} , фосфат-ионов и др. [21]. Осадок красного цвета прокаливают до V_2O_5 и взвешивают.

N-Бензоилфенилгидроксиламин (спиртовой раствор) выделяет из разбавленного раствора ванадата в серной кислоте осадок бурого цвета [22]. Осадок легко экстрагируется хлороформом; экстракт оранжево-желтого цвета имеет максимум поглощения при 450 нм, молярный коэффициент поглощения составляет $3,7 \cdot 10^3$. В солянокислых растворах, содержащих ионы V^{V} , при добавлении реагента раствор окрашивается в пурпурный цвет или образуется осадок; хлороформный экстракт пурпурного цвета имеет максимум поглощения при 530 нм, молярный коэффициент поглощения равен $4,5 \cdot 10^3$. При использовании хлороформного раствора реагента экстракты устойчивы в том случае, если концентрация HCl в водной фазе составляет 5—9 моль/л. Ионы V^{IV} в указанных условиях не образуют окрашенных соединений. N-Бензоилфенилгидроксиламин — высокоселективный реагент на ионы V^{V} , его применяют для фотометрического определения ванадия в сталях и рудах.

Гидроксамовые кислоты (например, бензгидроксамовая кислота) взаимодействуют с ионами ванадия(V) с образованием окрашенных и экстрагируемых соединений, которые используют для фотометрического определения ванадия [23].

Ксиленоловый оранжевый образует с ионами V^{V} в слабокислых растворах окрашенные соединения, его применяют для фотометрического определения [24]. Реагент высокоселективен в присутствии 1,2-диаминоциклогексантауксусной кислоты и позволяет определять следы ванадия.

При взаимодействии 8-оксихинолина с ионами ванадата образуются два различно окрашенных соединения, природа которых еще не выяснена. Экстракцию хлороформом при $\text{pH} = 4$ красного соединения ванадия с 8-оксихинолином используют [25] для отделения ванадия от Cr^{VI} (но не от Fe^{III} , Mo^{VI} , W^{VI}).

Таннин количественно осаждает ионы V^{V} из почти нейтрального раствора в присутствии хлорида и ацетата аммония. Очень

объемистый осадок имеет сине-черную окраску. Таннин применяют для выделения небольших количеств ванадия.

Чувствительна и селективна реакция ванадия с сульфонитразо, применяемая для фотометрического определения ванадия в сталях [26]. Азосоединение гетероциклического ряда — 1-(2-пиридил-азо)резорцин — в присутствии гидроксиламина образует с VV трехкомпонентное соединение, пригодное для фотометрического определения ванадия [27, 28].

Соединения ванадия катализируют реакции окисления ряда органических веществ, например реакцию окисления *n*-фенетидина хлоратом калия (причем активатором служит фенол). Разработан ряд количественных каталитических (кинетических) методов определения небольших количеств ванадия [29]. Вероятно, каталитические свойства ванадия связаны с его способностью переходить из одного валентного состояния в другое.

Для определения сравнительно больших количеств ванадия применяются главным образом титриметрические методы, основанные на реакциях окисления — восстановления. Гравиметрические методы используют сравнительно редко. Небольшие количества ванадия определяют фотометрическими методами (в виде перекисных соединений или вольфрамованадофосфата). Полярографические методы не имеют большого практического значения. В сплавах ванадий часто определяют спектральным методом.

Обзор методов определения ванадия см. в литературе [30].

Титриметрическое определение ванадия в рудах с помощью соли Мора

Метод основан на титровании ионов VV в среде 5 н. H_2SO_4 стандартным раствором соли Мора в присутствии избытка фосфорной кислоты, связывающей ионы Fe^{3+} в бесцветный комплекс. Конечную точку титрования устанавливают внутренним индикатором — фенилантрапиновой кислотой или потенциометрическим методом, применяя в качестве индикаторного электрода платиновую пластинку или спираль.

Окисление ионов VVI до VV в кислых растворах проводят на холоду разбавленным раствором $KMnO_4$, прибавляя его по каплям, при интенсивном перемешивании, до появления устойчивой розовой окраски. Избыток окислителя удаляют при нагревании с соляной кислотой (или $NaCl$), действием нитрита натрия (избыток разрушают карбамидом) при комнатной температуре или действием щавелевой кислоты.

Руду растворяют в смеси серной и фосфорной кислот при нагревании.

Реактивы

Смесь кислот. К 300 мл воды осторожно добавляют 150 мл H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см³ и после охлаждения — 150 мл H_3PO_4 плотностью 1,70 г/см³.
Перманганат калия, 3%-ный раствор.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 2.

Серная кислота, разбавленная 1 : 1.

N-Фенилантраниловая кислота, 0,2 г препарата и 0,2 г Na_2CO_3 растворяют при нагревании в 100 мл воды.

Соль Мора. Растворяют 1,08 г препарата в 5%-ной H_2SO_4 и разбавляют раствором этой же кислотой до объема 1 л. Раствор стандартизируют по раствору, содержащему 0,135 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в объеме 1 л.

Выполнение определения. В колбу емкостью 250—300 мл помещают 1 г анализируемой руды и растворяют ее в 20—30 мл смеси кислот при нагревании, время от времени перемешивая раствор; по окончании растворения раствор охлаждают до комнатной температуры. К холодному раствору прибавляют по каплям раствор перманганата калия до появления устойчивой розовой окраски, не изменяющейся в течение 5 мин; после этого прибавляют 3—5 капель соляной кислоты и кипятят раствор до его полного обесцвечивания. Раствор охлаждают, добавляют 15 мл серной кислоты и 5—6 капель N-фенилантраниловой кислоты; разбавляют раствор водой до объема 100 мл и тщательно перемешивают. Титруют раствором соли Мора до перехода вишнево-красной окраски в бледно-зеленую.

Комплексонометрическое определение ванадия

Метод основан на образовании устойчивого в слабокислой среде комплексного соединения V^{IV} с ЭДТА ($\lg K = 18,77$). Комплекс окрашен в синий цвет. Индикатором при титровании служит N-бензоилфенилгидроксиламин, который при $\text{pH} = 3$ образует с ионами ванадила окрашенный в красный цвет комплекс, растворимый в 50%-ном этаноле. В конечной точке титрования наблюдается переход красной окраски в синюю. Восстановление ионов V^{V} до ионов V^{IV} проводят в сернокислой среде сульфитом натрия. Определению не мешают ионы Ti , Mn и Mo (≤ 10 мг). Ионы Fe^{III} следует отделить осаждением аммиаком в присутствии H_2O_2 .

Метод позволяет определять 3—40 мг V.

Реактивы

Сульфит натрия, кристаллический.

Ацетатный буферный раствор, $\text{pH} = 3$.

N-Бензоилфенилгидроксиламин, 2%-ный раствор в 95%-ном этаноле.

ЭДТА, 0,01 M раствор.

Этанол, 96%-ный.

Выполнение определения. К кислому анализируемому раствору ванадата прибавляют твердый сульфит натрия и кипятят до удаления SO_2 . Нейтрализуют раствор до $\text{pH} = 3$ и вводят ацетатный буферный раствор, затем добавляют спирт до его концентрации 50%. Титруют раствором ЭДТА до перехода красной окраски в синюю.

1 мл 0,01 M раствора ЭДТА эквивалентен 0,5095 мг ванадия,

Амперометрическое определение ванадия(IV)

Метод основан на титровании ионов V^{IV} раствором сульфата церия(IV). Конечную точку находят по появлению тока восстановления избыточных ионов Ce^{4+} (платиновый вращающийся электрод) при потенциале от +0,5 В (относительно насыщенного каломельного электрода).

Метод применен для определения ванадия в феррохроме.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная 1 : 4.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Сульфат церия(IV), 0,004 н. раствор.

Соли Мора, приблизительно 0,02 н. раствор.

Выполнение определения. Плавеску феррохрома (0,5—1,0 г) растворяют при нагревании в 30—40 мл серной кислоты, добавляют немного азотной кислоты и кипятят до удаления окислов азота. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой до метки. Помещают аликвотную часть (25 мл) раствора в электролизер, погружают электроды и устанавливают потенциал +0,9 В. Отсутствие диффузионного тока показывает, что в растворе нет ионов Fe^{2+} . В этом случае добавляют по каплям немного раствора соли Мора. Затем титруют раствором $Ce(SO_4)_2$. Когда все ионы Fe^{2+} будут оттитрованы, гальванометр покажет отсутствие тока. После этого устанавливают потенциал +0,5 В и титруют раствором $Ce(SO_4)_2$ до появления диффузионного тока.

Фотометрическое определение ванадия в форме вольфрамованадофосфорной кислоты

Ванадий в присутствии достаточного избытка ионов вольфрамата ($V_2O_5:WO_3 = 1:100$) и фосфата образует вольфрамованадофосфорную кислоту, которую восстанавливают до синей формы при кислотности 0,2—0,75 н. (при этом вольфрамфосфорная кислота не восстанавливается). Максимум светопоглощения восстановленной гетерополиоксикислоты находится при 510—550 нм. Вольфрамованадофосфорная кислота наиболее полно образуется при температуре кипения, а восстанавливать ее следует при комнатной температуре.

Метод может быть применен для анализа сталей и сплавов. От ионов, мешающих собственной окраской (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+}), ванадат-ионы отделяют осаждением вместе с гидроксидом железа; мешающий хром(III) окисляют до $Cr_2O_7^{2-}$ при помощи $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии $AgNO_3$ (катализатор). Не мешают определению Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Hg^{II} , Al, Pb, As, Th.

Этим методом можно определять десятые доли микрограмма ванадия в 1 мл раствора.

Определение ванадия в растворах

Реактивы

Вольфрамат натрия, 5%-ный раствор.

Фосфорная кислота плотностью 1,7 г/см³.

Хлорид олова (II), 0,5%-ный раствор. Растворяют 50 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 250 мл концентрированной соляной кислоты и доводят водой до объема 500 мл; полученный раствор разбавляют в 20 раз водой.

Стандартный раствор ванадата аммония, 1 мл соответствует 0,2 мг ванадия.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят от 1 до 5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора ванадата и нагревают до кипения. Прибавляют по 4 мл раствора вольфрамата натрия, по 3 мл фосфорной кислоты и по 5 мл воды и снова нагревают до 90—95 °С (температуру контролируют термометром); дают растворам постоять 2 мин и охлаждают их до комнатной температуры, после чего прибавляют по 2 мл раствора хлорида олова(II) и разбавляют водой до метки. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре или фотометре с зеленым светофильтром и строят калибровочный график.

Выполнение определения. К анализируемому раствору добавляют необходимые реагенты как при построении калибровочного графика, измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят содержание ванадия.

Определение ванадия в рудах

Реактивы

Перекись натрия, твердая.

Серная кислота, разбавленная 1 : 1.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 2.

Азотная кислота, разбавленная 1 : 2.

Остальные реактивы см. в предыдущей методике.

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строят по различным навескам стандартного образца (как при выполнении определения). При наличии руды, сходной по составу с анализируемой, но не содержащей ванадия, калибровочный график строят с добавлением в раствор после выщелачивания определенного количества титрованного раствора NH_4VO_3 .

Выполнение определения. В железный тигель помещают 0,4 г руды, смешивают ее стеклянной палочкой с 4 г Na_2O_2 . Тигель со смесью постепенно нагревают в муфельной печи или на горелке при темно-красном калении (500—600 °С) до расплавления. Затем тигель берут щипцами, быстро перемешивают вращательным движением расплавленную массу и продолжают нагревать еще 5 мин. Следует избегать перегрева, во избежание получения трудно растворимого плава. Затем охлаждают до 30—40 °С. После охлаждения плав вымывают струей теплой воды из промывалки в стакан емкостью 100—150 мл. К полученному раствору прибавляют 12 мл серной кислоты, 4 мл соляной кислоты и 4 мл азотной кислоты. Раствор нагревают и выпаривают до объема 50 мл. Остаток отфильтровывают, фильтр несколько раз промывают горячей

водой. Фильтрат охлаждают до комнатной температуры, добавляют 5 мл фосфорной кислоты (при этом раствор должен обесцветиться). Если фосфорную кислоту добавить к теплomu раствору, то раствор приобретает исчезающую желтую окраску, и определение оказывается невозможным.

К обесцвеченному раствору прибавляют 20 мл раствора вольфрамата натрия и нагревают до 90—95 °С. Дают раствору постоять 5 мин и, охладив его до комнатной температуры, добавляют 2 мл раствора хлорида олова(II). Переводят раствор в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Оптическую плотность измеряют с зеленым светофильтром. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение ванадия с помощью перекиси водорода

Метод основан на образовании в сернокислой среде оранжево-красного комплекса ионов ванадия(V) с перекисью водорода. Константа реакции образования $K = 1,2 \cdot 10^{-5}$. Максимум светопоглощения раствора комплекса находится при 450 нм. Оптимальные концентрации — H_2O_2 0,03%, H_2SO_4 0,6—6 н. При концентрации H_2O_2 выше 0,09% окраска переходит из красно-коричневой в желтую. Определению мешают ионы Ti^{IV} , значительные количества ионов Fe^{III} и Mo^{VI} . Влияние ионов Ti^{IV} и Fe^{III} устраняют добавлением ионов F^- и PO_4^{3-} . Мешают определению восстановители, в частности I^- и Br^- .

Метод применяют для определения ванадия в чугунах и сталях.

Реактивы

Перекись водорода, 3%-ный раствор.

Перманганат калия, 0,01 н. раствор.

Щавелевая кислота, 2,5%-ный раствор.

Фосфорная кислота плотностью 1,7 г/см³.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота, разбавленная 1 : 4.

Стандартный раствор ванадата аммония, 1 мл соответствует 0,01 мг ванадия. Растворяют 0,1286 г NH_4VO_3 в 1 л воды, полученный раствор разбавляют в 10 раз.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 100 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора ванадата, разбавляют водой до объема 50 мл, вводят по 3 мл фосфорной кислоты, раствор перманганата калия до появления бледно-розовой окраски и через 1—2 мин — по 3—4 капли раствора щавелевой кислоты. Выдерживают растворы в течение 3 мин, прибавляют в каждую колбу по 2 мл перекиси водорода, разбавляют растворы водой до метки и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с зеленым светофильтром. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 0,5 г стали растворяют в смеси 30 мл соляной и 10 мл азотной кислот или в 50 мл серной кислоты с добавлением азотной. Если сталь содержит вольфрам, то прибавляют 3 мл фосфорной кислоты. Полученный раствор выпаривают с 10 мл серной кислоты до выделения паров H_2SO_4 . Соли растворяют в 50 мл воды, отфильтровывают кремневую кислоту, фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 250 мл, охлаждают, разбавляют водой до метки и перемешивают. Затем в две мерные колбы емкостью 100 мл отбирают по 50 мл полученного раствора, прибавляют в колбы по 3 мл фосфорной кислоты (если ее не применяли при растворении стали) и далее поступают, как при построении калибровочного графика, с той разницей, что в одну из колб не вводят перекись водорода. Относительно этого раствора измеряют оптическую плотность анализируемого раствора с зеленым светофильтром. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение ванадия с помощью пирокатехина

Метод основан на способности ионов ванадия реагировать с пирокатехином в щелочной среде с образованием окрашенного в синий цвет комплекса, в состав которого входит V^{IV} . Мешающее влияние ионов Fe, Co, Ni, Cr, Mo, W и Cu устраняют введением аскорбиновой кислоты, цитрат- и цианид-ионов и ЭДТА. Не мешают определению Zn, Cd, Zr, Th, Sn, Pb, As, La, Ce, U ($<20\%$); Sb ($<10\%$), Ga ($<10\%$) и др. Влияние ионов Nb, Bi, Ti и др., образующих желтые комплексы, полностью исключается измерением оптической плотности при 800 нм.

Метод высокоселективен, позволяет определять $\leq 1\%$ ванадия в самых разнообразных по составу материалах.

Реактивы

Хлорная кислота, концентрированная.

Пирокатехин, 35 г реагента растворяют в 300 мл воды, прибавляют 50 мл раствора лимонной кислоты, 2 г аскорбиновой кислоты, 60 мл раствора аммиака плотностью 0,92 г/см³ и разбавляют водой до объема 500 мл; раствор хранят под слоем толуола (для предохранения от окисления кислородом воздуха).

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Лимонная кислота, раствор 500 г реагента в 1 л.

Раствор цианида калия и ЭДТА. Растворяют 25 г KCN и 12,5 г ЭДТА в 250 мл концентрированного раствора аммиака.

Стандартный раствор ванадата натрия, 1 мл соответствует 0,5 мг ванадия. В платиновом тигле сплавляют 0,8925 г химически чистой V_2O_5 с 6 г Na_2CO_3 , плав растворяют в 100 мл воды, раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют до метки водой.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 0,2—1,0 мл, с интервалом 0,2 мл, стандартного раствора ванадата, 5 мл раствора цианида калия и ЭДТА; кипятят 1—2 мин, охлаждают и разбавляют водой до объема 100 мл. Аликвотную часть раствора 5 мл помещают в мерную

колбу емкостью 25 мл, прибавляют раствор пирокатехина до метки и через 20 мин измеряют оптическую плотность при 800 нм и $l = 3$ см. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К раствору, полученному после разложения анализируемого материала (0,1—0,5 мг V), прибавляют несколько миллилитров HClO_4 и выпаривают. Остаток переводят количественно 35 мл воды в колбу емкостью 100 мл. Прибавляют 5 мл раствора цианида калия и ЭДТА; кипятят 1—2 мин, охлаждают и разбавляют водой до объема 100 мл. Отфильтровывают KClO_4 , отбирают 5 мл прозрачного фильтрата в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение ванадия с помощью бензгидроксамовой кислоты

Метод основан на образовании ионами V^{V} с бензгидроксамовой кислотой комплекса, окрашенного в сильноокислой среде в синий цвет, а в слабоокислой среде — в красный цвет. Комплекс, образующийся при $\text{pH} = 1,2\text{—}5,5$, экстрагируется 1-гексанолом. Оптическая плотность растворов пропорциональна концентрации в интервале концентраций ванадия 0,4—8 мкг/мл. Определению не мешают Ta, Cr, Cu, Zn, Cd, F^- , SCN^- , цитрат- и тартрат-ионы. Окислители и восстановители должны отсутствовать. Мешают ионы Ti, Zr, Mn, Fe^{III} , Th, Al, Sn, Mo^{VI} и W^{VI} . Влияние элементов, образующих бесцветные комплексы с реагентом, устраняют введением избытка последнего.

Реактивы

Бензгидроксамат калия, 0,3%-ный водный раствор, $\text{pH} = 5$.

Серная кислота, разбавленная 1:5.

Гексанол-1.

Стандартный раствор ванадата аммония, 1 мл соответствует 0,05 мкг ванадия.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки помещают 1—5 мл с интервалом в 1 мл стандартного раствора ванадата, до 10 мл раствора бензгидроксамата калия и разбавляют растворами водой до объема 30 мл. Устанавливают $\text{pH} = 2$ при помощи серной кислоты и экстрагируют комплекс ванадия 20 мл гексанола-1. Измеряют оптическую плотность экстрактов при 450 нм относительно гексанола и строят калибровочный график.

Выполнение определения. При определении ванадия поступают так же, как при построении калибровочного графика. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение ванадия с помощью диантипирил-3,4-диметоксифенилметана

Метод основан на способности V^V окислять диантипирил-3,4-диметоксифенилметан с образованием окрашенного соединения с максимумом светопоглощения при 475 нм. Молярный коэффициент поглощения $9,2 \cdot 10^4$. Чувствительность определения ванадия 0,03 мкг/мл. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций V 0,25—2,5 мкг/мл. Ионы Fe , Cu , Al , Ti , Ni , Co , W , Mo , Nb , Cr^{III} , Mg , Zn , Ta , Be , Se , Cl^- , PO_4^{3-} , $C_2O_4^{2-}$ не образуют окрашенных соединений. Мешают собственной окраской при концентрации более 500 мг/л Fe^{III} , более 1000 мг/л Cr , более 30 мг/л Co и более 2500 мг/л Cu .

Реактивы

Стандартный раствор ванадия, 1 мл соответствует 20 мкг ванадия.

Диантипирил-3,4-диметоксифенилметан, 1%-ный этанольный раствор

Фосфорная кислота, разбавленная 1 : 1.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Перманганат калия, 10%-ный раствор.

Щавелевая кислота, насыщенный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 20—150 мкг ванадия с интервалом 20 мкг, прибавляют 25 мл соляной кислоты, 1 мл 1%-ного раствора реагента и разбавляют до метки фосфорной кислотой. Выдерживают раствор 15 мин и измеряют оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 5 см на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром, относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К анализируемому раствору в мерной колбе емкостью 100 мл прибавляют несколько капель раствора перманганата калия для окисления ванадия и через 5 мин разрушают избыток перманганата раствором щавелевой кислоты. Далее прибавляют те же реактивы и в той же последовательности, как при построении калибровочного графика. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение ванадия с помощью трибромпирогаллола

Метод основан на образовании окрашенного в синий цвет комплекса V^V или V^{IV} с трибромпирогаллолом (ТБП), который в присутствии дифенилгуанидина (ДФГ) экстрагируется смесью (1 : 2) хлороформа и изоамилового спирта. Экстракт имеет максимум светопоглощения при 600—650 нм. Комплекс образуется при соотношении $V : ТБП : ДФГ = 1 : 2 : 1$. Определению не мешают ионы Ni , Mn , Cu , Co , Cr , Al , а в присутствии тиогликолевой кислоты также Fe^{III} и Mo . Вольфрам маскируют тартратом, цирконий — фторидом.

Реактивы

Стандартный раствор соли ванадия. 1 мл соответствует 5 мкг ванадия.

Ацетатный буферный раствор, pH = 3,5.

Дифенилгуанидиний, хлорид, 2%-ный раствор.

Смесь хлороформа и изоамилового спирта (1:2), содержащая 0,35% трибромпропанола.

Аскорбиновая кислота, 20%-ный раствор.

Аммиак, водный раствор, разбавленный 1:10.

Серная кислота, разбавленная 1:4.

Тартрат аммония, 10%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 5—25 мкг V с интервалом 5 мкг, прибавляют ацетатный буферный раствор, 0,5 мл раствора дифенилгуанидиния, разбавляют водой до объема 10 мл и экстрагируют 10 мл раствора экстрагента. Измеряют оптическую плотность экстракта относительно экстракта холостого опыта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К анализируемому раствору, содержащему до 40 мг Fe, 5 мг Zr и 3,5 мг W, прибавляют 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты, осторожно нейтрализуют раствором аммиака до появления фиолетовой окраски, вводят серную кислоту до обесцвечивания и оставляют стоять на 5 мин. Затем вводят 0,2 мл раствора тартрата аммония, 0,5 мл раствора хлорида дифенилгуанидиния, 2 мл буферного раствора, разбавляют водой до объема 10—15 мл и экстрагируют 10 мл экстрагента. Измеряют оптическую плотность экстракта относительно экстракта холостого опыта. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение ванадия в сталях с помощью сульфонитразо

Метод основан на взаимодействии V^{IV} в кислых растворах с $pH = 2,3 \pm 0,3$ с сульфонитразо [2-(2-окси-5-нитро-3-сульфобензол)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота] с образованием окрашенного комплекса с отношением компонентов 1:1. Молярный коэффициент поглощения при 582 нм составляет $2,1 \cdot 10^4$. На окраску комплекса не влияют многие маскирующие вещества в довольно высоких концентрациях: 1 г аскорбиновой кислоты, 300 мг H_3PO_4 , 700 мг тиогликолевой кислоты, 200 мг винной кислоты, 2 г тиокарбамида, 500 мг $NaBF_4$, 200 мг пирокатехин-3,5-дисульфокислоты. В присутствии перечисленных маскирующих веществ реагент практически избирателен на ванадий.

Реактивы

Стандартный раствор соли ванадия. 1 мл соответствует 5 мкг ванадия.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Винная кислота, 10%-ный раствор.

Аскорбиновая кислота, 10%-ный раствор.

Фосфорная кислота, 10%-ный раствор.

Тиогликолевая кислота, 5%-ный раствор.

Фтороборат натрия, 5%-ный раствор.

Тиокарбамид, 10%-ный раствор.

Пирокатехин-3,5-дисульфокислота, 4%-ный раствор.

Сульфонитразо, 0,2%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 0,1—2 мл с интервалом 0,4 мл или 1—5 мл с интервалом 1 мл раствора ванадия, 2,5 мл раствора реагента, устанавливают $pH = 2,3 \pm 0,3$, разбавляют водой до метки и перемешивают. Через 10 мин измеряют оптическую плотность относительно холостого раствора при 582 нм в кюветах с толщиной слоя 5 см (0,4—10 мкг V) или 1 см (2—25 мкг V) и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемую пробу стали 0,1 г растворяют при умеренном нагревании в 15 мл смеси соляной и азотной кислот (3 : 1) и раствор упаривают до сиропообразного состояния. К остатку прибавляют 40 мл горячей воды, нагревают до кипения, фильтруют через плотный фильтр в мерную колбу емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл раствора винной кислоты, разбавляют до метки водой и перемешивают. Аликвотную часть раствора, содержащую 0,4—25 мкг ванадия, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 10 мл раствора аскорбиновой кислоты, 2 мл раствора тиокарбамида, 2 мл раствора H_3PO_4 , 10 мл раствора $NaBF_4$, 1 мл раствора тиогликолевой кислоты (в присутствии молибдена), 5 мл раствора пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (в присутствии титана) и перемешивают. Через 5 минут вводят 2,5 мл раствора реагента и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение ванадия в сплавах на основе урана с помощью гидроксиламина и 1-(2-пиридилазо)-резорцина

Метод основан на образовании трехкомпонентного комплекса ванадия(V) с гидроксиламином и 1-(2-пиридилазо)-резорцином 1 : 1 : 1 в среде 0,4 н. H_2SO_4 . Молярный коэффициент поглощения $3,0 \cdot 10^4$, максимум светопоглощения растворов комплекса находится при 550 нм. Определению не мешают Re, Th, U, Mo, Mn, Zr и др., мешают Cu, Fe, W. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций ванадия 1—8 мкг/мл.

Реактивы

Стандартный раствор соли ванадия, 1 мл соответствует 0,1 мг ванадия.

1-(2-Пиридилазо)-резорцин, 0,1%-ный раствор.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³ и 1 н. раствор.

Тартрат аммония, 2%-ный раствор.

Гидроксиламин солянокислый, 10%-ный раствор.

Аммиак, разбавленный раствор 1 : 10.

Фенолфталеин, 1%-ный этанольный раствор.

Ацетатный буферный раствор, $pH = 4,0—4,3$.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 0,05—0,4 мг ванадия с интервалом 0,05 мг, 1 мл раствора тартрата аммония и нейтрализуют по фенолфталеину аммиаком. Затем вводят 10 мл буферного раствора и 1 мл раствора гидроксилamina. Раствор нагревают 2 мин на водяной бане, вводят 1 мл раствора 1-(2-пиридилазо)-резорцина и оставляют на 15—20 мин, охлаждают в воде, вводят 20 мл 1 н. раствора H_2SO_4 и разбавляют водой до метки. Оптическую плотность измеряют через 1,5 ч на фотоэлектроколориметре в кювете с толщиной слоя 5 см относительно раствора холостого опыта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемый сплав (0,1 г) помещают в стакан из жаростойкого стекла емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл смеси (3 : 1) соляной и азотной кислот и нагревают на песочной бане до растворения. По охлаждении прибавляют 3 мл H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см³ и упаривают до выделения густых белых паров. Затем осторожно обмывают стенки стакана водой, переводят содержимое в мерную колбу емкостью 50 мл и доливают воду до метки. Аликвотную часть раствора помещают в колбу емкостью 50 мл, добавляют 1 мл раствора тартрата аммония и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика. Содержание ванадия в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Кинетическое определение ванадия

Метод основан на ускорении ванадием (V) окисления 1,5-дифенил-3-аминопиразолина броматом калия. Каталитическое действие VV усиливается в присутствии 8-оксихинолина. Образуется один продукт окисления с максимумом поглощения при 530 нм. Чувствительность определения V $5 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, оптимальная концентрация $KBrO_3$ 0,05 М, pH = 4,0. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Реактивы

Стандартный раствор соли ванадия, 1 мл соответствует 0,1 мкг ванадия.

Ацетатный буферный раствор, pH = 4,0, очищенный экстракцией хлороформным раствором 5,7-дибром-8-оксихинолина.

1,5-Дифенил-3-аминопиразолин, свежеприготовленный 0,1%-ный раствор в ацетоне.

Бромат калия чда, перекристаллизованный, 0,05%-ный раствор.

8-Оксихинолин чда, очищенный возгонкой, 0,01 М раствор в ацетоне.

Вода дистиллированная, дополнительно очищенная на катионите КУ-2.

Построение калибровочного графика. К стандартным растворам, содержащим 0,02—0,2 мкг V, с интервалом 0,02 мкг, добавляют 5 мл буферного раствора и переводят в один из отростков сосуда-смесителя. Во второй отросток вводят 1 мл раствора 1,5-дифенил-3-аминопиразолина, в третий — по 1 мл растворов бромата калия и 8-оксихинолина и воду до общего объема 10 мл. Сосуд-смеситель выдерживают около 30 мин в термостате при $25 \pm 0,1^\circ C$. Затем растворы в сосуде перемешивают, включают секундомер и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-Н-57 в кювете с толщиной слоя 2 см со свето-фильтром № 5. Измерения начинают со второй минуты после перемешивания и проводят через каждую минуту в течение 10 мин. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. К анализируемому раствору, содержащему 0,03—0,15 мкг V, добавляют 5 мл буферного раствора и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание ванадия находят по калибровочному графику.

Литература

1. Ephraim F. Helv. Chim. Acta, 1931, v. 14, p. 1266—1269.
2. Furman S. C., Garner C. S. J. Am. Chem. Soc., 1951, v. 73, p. 4528—4533.
3. Crouthamel C. E., Hjelte B. E., Johnson C. E. Anal. Chem. 1955, v. 27, p. 507—513.
4. Алимарин Н. П., Терин С. И. Зав. лаб., 1955, т. 21, с. 777—779.
5. Feinstein H. I. Anal. Chim. Acta, 1956, v. 15, p. 141—144.
6. Кузнецов В. И., Козырева Л. С. ЖАХ, 1953, т. 8, с. 90—104.
7. Гусев С. И., Кумов В. И., Соколова Е. В. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 180—183.
8. Kaimal V. R. M., Shome S. C. Anal. Chim. Acta, 1962, v. 27, p. 594—596.
9. Tanaka M. Mikrochim. Acta, 1954, p. 701—707.
10. Sugawara K., Tanaka M., Naito H. Bull. Chem. Soc. Japan, 1953, v. 26, p. 417—419.
11. Давыдов А. Л., Вайсберг З. М. Зав. лаб., 1940, т. 6, с. 715—716.
12. Тихонова А. А. Зав. лаб., 1950, т. 16, с. 1168—1170.
13. Ляликов Ю. С., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. М., Metallurgizdat, 1954. См. с. 177—179.
14. Пенькова Е. Ф., Гладкова А. В., Новикова Т. В. Зав. лаб., 1956, т. 22, с. 918—918.
15. Сендел Е. Колориметрические методы определения следов металлов. Пер. с англ. Под ред. В. Н. Прусакова. М., «Мир», 1964. См. с. 835—836.
16. Ляликов Ю. С., Сакунов В. И., Ткаченко Н. С. Анализ железных и марганцевых руд. М., Metallurgizdat, 1954. См. с. 174—176.
17. Подчайнова В. Н., Долгоров А. В., Дергачев В. Я. ЖАХ, 1966, т. 21, с. 53—58.
18. Cheng K. L. Talanta, 1961, v. 8, p. 658—663.
19. Blanquet P. Chim. Anal., 1959, v. 41, p. 359—362.
20. Бусев А. И., Карякина З. П. ЖАХ, 1967, т. 22, с. 1350—1356.
21. Jones G. B. Anal. Chim. Acta, 1957, v. 17, p. 254—258.
22. Ryan D. E. Analyst, 1960, v. 85, p. 569—574.
23. Wise W. M., Brandt W. W. Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 1392—1395.
24. Budevsky O., Pribil R. Talanta, 1964, v. 11, p. 1313—1318.
25. Bock R., Gorbach S. Mikrochim. Acta, 1958, p. 593—629.
26. Баренбаум М. Е., Дедков Ю. М., Орлова Е. С. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1967—1971.
27. Мальцева Л. С., Шаламова Г. Г., Гусев С. И. ЖАХ, 1974, т. 29, с. 2053—2055.
28. Лукачина В. В., Пилипенко А. Т., Карпова О. И. ЖАХ, 1973, т. 28, с. 86—93.
29. Панталер Р. П., Черноморд Л. Д. В сб.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты. Ч. II. М., «Химия», 1971, с. 92—98.
30. Долгоров А. В., Пальчикова Т. И. ЖАХ, 1975, т. 30, с. 2020—2034.

НИОБИЙ Nb И ТАНТАЛ Ta

Для аналитической химии имеют значение соединения, в которых ниобий и тантал проявляют положительную валентность 5, а также некоторые соединения трехвалентного ниобия.

Соединения ниобия(V) — ниобаты — не проявляют достаточно ясно выраженных окислительных свойств, они восстанавливаются только энергичными восстановителями (например, металлическим цинком в кислых растворах). Этим ниобаты отличаются от ванадатов, которые в кислых растворах являются энергичными окислителями.

Разработаны титриметрические методы определения ниобия, основанные на его восстановлении до трехвалентного состояния в кислых растворах с помощью металлических цинка, кадмия или алюминия и последующем титровании стандартным раствором окислителя [1]. Наибольшие трудности возникают при количественном восстановлении Nb^V в присутствии тантала и других элементов, поэтому титриметрические методы еще не получили широкого распространения на практике.

Соединения тантала(V) не восстанавливаются в водных растворах.

Ниобий и тантал по свойствам проявляют большое сходство друг с другом, а также с титаном, цирконием и вольфрамом. Все эти элементы часто встречаются в природных материалах.

Анализ сложных по химическому составу минералов тантала и ниобия, содержащих титан, цирконий и вольфрам, очень продолжителен и требует самой высокой квалификации химика-аналитика, причем достоверность получаемых результатов невелика. Отсутствуют достаточно надежные и легко выполнимые методы выделения малых количеств ниобия и тантала при анализе горных пород, чистых металлов и сплавов, а также методы определения ниобия и тантала при их содержании около $10^{-5}\%$ в металлических титане, цирконии, вольфраме и других металлах. Наиболее удовлетворительные результаты дают экстракционные и хроматографические методы разделения. Трудности в аналитической химии ниобия и тантала возникают из-за большой склонности соединений ниобия и тантала, а также титана, циркония и вольфрама к образованию коллоидных водных растворов, гидролизу и образованию полиядерных соединений.

Комплексообразование ниобия и тантала изучено сравнительно мало. В отдельных случаях установлены только молярные соотношения при взаимодействии ионов ниобия и тантала с органическими реагентами, при этом не обращали достаточного внимания на возможность образования разнолигандных (смешанных) комплексных соединений. Отсутствуют надежные значения констант устойчивости комплексных соединений ниобия и тантала и констант реакций их образования.

При выполнении химического анализа обычно работают с растворами оксалатных, тартратных, фторидных, перекисных соединений ниобия и тантала, а также с растворами ниобатов и танталатов. Некоторые методы приготовления таких растворов указаны в практической части. Щавелевая кислота и оксалат аммония применяют для удержания ниобия и тантала в растворах. Воднорастворимые оксалатные комплексные соединения ниобия и тантала устойчивы в присутствии избытка ионов оксалата. Состав комплексных ионов, видимо, зависит от условий их образования. В твердом состоянии выделены оксалатониобаты щелочных металлов $M_3[NbO(C_2O_4)_3][M - Na^+, K^+, NH_4^+]$.

Некоторые α -оксикарбоновые кислоты (вишняя, лимонная, молочная, триоксиглутаровая кислоты) образуют с ионами ниобия(V) и тантала(V) комплексные соединения.

Ниобаты и танталаты устойчивы в растворах в присутствии избытка КОН; они склонны к полимеризации с образованием различных полианионов.

При подкислении растворов ниобата или танталата калия разбавленной серной кислотой выделяются белые аморфные осадки ниобиевой или танталовой кислот. Осадки растворяются в теплой концентрированной серной кислоте; после охлаждения и разбавления водой ниобиевая кислота остается в растворе, а танталовая кислота осаждается. Однако таким путем количественно разделить ниобий и тантал не удастся.

При прокаливании ниобиевой и танталовой кислот образуются тугоплавкие пятиокиси Nb_2O_5 и Ta_2O_5 белого цвета. При нагревании Nb_2O_5 желтеет. Пятиокиси Nb_2O_5 и Ta_2O_5 удовлетворяют многим требованиям, предъявляемым к весовым формам. Но обычно они бывают загрязнены окислами других металлов. Поэтому после взвешивания пятиокиси ниобия или тантала определяют примеси и вводят поправку. Пятиокиси Nb_2O_5 и Ta_2O_5 получают также при прокаливании соединений ниобия и тантала с пирогаллолом, таннином и др.

Ниобий(V) в концентрированной соляной кислоте, вероятно, находится [2] главным образом в форме $H[Nb(OH)_2Cl_4]$. Растворы имеют максимум светопоглощения [3] при 281 нм; кажущийся молярный коэффициент поглощения составляет $9,0 \cdot 10^3$. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в пределах концентраций Nb_2O_5 0,9 — 10 мкг/мл. Определению ниобия мешают заметные количества ионов Fe, а также ионы Mo, U, Ti, в меньшей степени —

ионы Ta. Почти не влияют на результаты определения Zr, W, редкоземельные элементы, винная кислота и небольшие количества сульфат-ионов.

Возможно дифференциальное спектрофотометрическое определение больших количеств ниобия в его сплавах, содержащих 3—30% тантала, а также небольшие количества титана и железа [4]. Дифференциальный спектрофотометрический метод по точности не уступает гравиметрическому методу (погрешность $\pm 0,03\%$), но в 4—5 раз быстрее его.

Ионы NbV образуют с роданистоводородной кислотой (при высокой ее концентрации) комплексное соединение $H[NbO(SCN)_4]$, окрашенное в желтый цвет [5]. Из водных растворов комплексного соединения алкалоиды выделяют характерно окрашенный осадок. Соединение экстрагируется спиртами, эфирами, альдегидами и кетонами. Содержащие ниобия находят по оптической плотности эфирного экстракта соединения. Предложены также методы, основанные на измерении оптической плотности водно-ацетоновых растворов роданидного комплекса ниобия [6, 7].

Тантал образует бесцветный комплекс $H_2[TaO(SCN)_5]$. Комплекс экстрагируется органическими растворителями и осаждается алкалоидами (при этом, в отличие от ниобия, осаждаются бесцветные соединения). На образовании роданидного комплексного соединения основаны различные варианты обнаружения и фотометрического определения ниобия в присутствии тантала и некоторых других элементов [8—11]. Роданидный метод применяют для определения малых количеств ниобия в рудах, содержащих титан, вольфрам, молибден и хром.

В водной фтористоводородной кислоте растворимость фторотанталата калия K_2TaF_7 и фтороксিনিобата калия K_2NbOF_5 неодинакова. Это позволяет дробной кристаллизацией разделять ниобий и тантал (метод Мариньяка). Теоретические основы такого разделения даны в литературе [12]. В настоящее время в аналитической химии применяют другие, более совершенные методы разделения ниобия и тантала.

Селенистая кислота количественно осаждает ионы ниобия и тантала из нагретых до кипения виннокислых растворов, содержащих соляную кислоту. Селенистую кислоту применяют для отделения этих элементов от титана, а также для отделения ниобия от циркония [13, 14].

Фосфорноватистая кислота количественно осаждает тантал из щавелевокислых растворов в виде гипофосфита. Ионы ниобия в этих условиях не осаждаются, что позволяет разделять оба элемента [15]. Фосфорноватистая кислота нашла применение при определении тантала в сталях и минералах.

Для фотометрического определения ниобия используют образование ионами NbV молибдониобофосфорной гетерополикислоты.

Перекись водорода образует с ионами NbV в сернокислых и фосфорнокислых растворах окрашенные в желтый цвет надкислоты.

На их образовании основаны варианты фотометрического определения ниобия [16—18].

Фениларсоновая кислота [19] и ее производные — ценные реагенты для совместного выделения больших и малых количеств ниобия и тантала и их отделения от ряда элементов. Фениларсоновая кислота количественно осаждает ионы тантала из оксалатных растворов при $\text{pH} \leq 5,8$ (кислотность устанавливают [20] добавлением H_2SO_4). Ионы ниобия осаждаются при $\text{pH} > 4,8$. Обычно ионы тантала осаждаются при $\text{pH} < 3,0$ (или из 5%-ной H_2SO_4). Затем из фильтрата при $\text{pH} 5,0$ осаждают ионы ниобия (добавляя ацетат аммония и фениларсоновую кислоту). Если в фильтрате содержится много оксалатов, то ионы ниобия осаждают купферомом. При соотношении массы окислов ниобия и тантала больше 2 необходимо проводить пересаживание соединения тантала, при этом не всегда получаются хорошие результаты. Фениларсоновая кислота позволяет отделять тантал от ионов Fe^{III} , Cr^{III} , Al^{III} , лантаноидов Ce^{IV} , Be^{II} , U^{VI} , Th^{IV} , Ca , Mg , Sn^{II} , Cu^{II} , Cd , Bi^{III} , Hg^{II} , Zn , Mn , Ni , Co^{II} , As^{III} , Sb^{III} , W^{VI} и Mo^{VI} осаждением при $\text{pH} = 2—3$ из растворов, содержащих избыток ЭДТА. Реагент применяют для гравиметрического определения ниобия и тантала [6].

Купферон количественно осаждает Nb, Ta, а также Ti, Zr, Fe^{III} , V и Sn из 10%-ного раствора серной кислоты. В растворе остаются ионы Al^{III} , Cr^{VI} , U^{VI} , Be^{II} , Mn^{II} , Ni^{II} , Co^{II} , Zn^{II} , P, B. Реагент применяют [21] для отделения ниобия от тантала и других элементов в тартратных растворах, содержащих ацетат аммония ($\text{pH} = 4,5—5,0$), в присутствии ЭДТА. Ионы ниобия осаждают купферомом, применяя в качестве соосадителя олово. В присутствии стократных количеств ионов железа (III) и других трехвалентных металлов необходимо переосаждение. Для отделения ниобия от вольфрама ионы ниобия осаждают купферомом из слабокислых растворов в присутствии щавелевой или винной кислот [22, 23].

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин [24—26] осаждает ниобий из виннокислых растворов при $\text{pH} = 3,5—6,5$, его применяют для отделения ниобия от тантала. Тантал осаждают из фильтрата при $\text{pH} < 1,5$. Соединение ниобия с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином экстрагируется хлороформом из виннокислых растворов при $\text{pH} = 4—6$. Одной порцией хлороформа экстрагируется 98—100% соединений ниобия [27]. Ионы тантала при этих условиях остаются в водной фазе.

С помощью бензгидроксамовой кислоты ниобий определяют фотометрическим методом в сталях [28].

Для ниобия и тантала характерно взаимодействие с различными гидроксилсодержащими органическими реагентами: пирогаллолом, таннином, пирокатехином, производными 2,3,7-триокси-6-флуорона, 4-(2-пиридилазо)-резорцином, арсеназо I и др.

Пирогаллол осаждает ионы ниобия и тантала из солянокислых растворов. Ионы Ti и Zr при этом остаются в растворе [29]. Оса-

ждение не происходит в присутствии винной или лимонной кислоты. В щавелевокислых растворах, содержащих минеральную кислоту, ионы тантала образуют с пирогаллолом желто-оранжевое растворимое в воде соединение; ионы ниобия в этих условиях не образуют окрашенных соединений [30]. В слабощелочной среде, напротив, ионы ниобия образуют окрашенное соединение оранжевого цвета [30], в то время как ионы тантала окрашенных соединений не образуют. Эти свойства соединений ниобия и тантала использованы в различных вариантах фотометрического метода определения ниобия и тантала при их совместном присутствии [30—47].

Таннин осаждает тантал, а затем ниобий из щавелевокислых растворов при разных значениях pH [38, 39]. Осадок тантала окрашен в желтый цвет, ниобия — в красный. Полное осаждение тантала сопровождается частичным соосаждением ниобия. Повторяя несколько раз фракционное осаждение, удастся достигнуть практически количественного разделения тантала и ниобия. Разделению ниобия и тантала мешают ионы титана (более 2% от концентрации тантала). Таннин также применяют для совместного выделения ниобия и тантала из солянокислых растворов и их отделения от многих элементов. При осаждении ионов ниобия и тантала применяют различные маскирующие вещества. Так, ионы ниобия(V) количественно осаждаются таннином из 5%-ного раствора соляной кислоты в присутствии аскорбиновой кислоты; ионы титана при этом остаются в растворе [22].

Таннин количественно осаждает [40] ионы ниобия, тантала, а также титана из оксالاتно-тарtratных растворов при $\text{pH} = 4,5$ в присутствии ЭДТА. Ионы вольфрама (при содержании его в анализируемом материале менее 2%), а также многих других элементов остаются в растворе. Реагент был применен для определения суммы ниобия, тантала и титана в различных минералах. Для отделения ниобия и тантала от титана растворяют фториды этих элементов в солянокислом растворе таннина, получается довольно устойчивый прозрачный раствор. При добавлении к этому раствору борной кислоты выпадает осадок соединений ниобия и тантала с таннином, а ионы титана остаются в растворе [41]. Метод применяют при анализе различных минералов.

В растворах, содержащих ЭДТА и пирокатехин, образуются с ионами ниобия и тантала при $\text{pH} = 2,5$ тройные комплексы соответственно красного и желтого цвета [42]. Ионы ниобия (или тантала) и ЭДТА взаимодействуют в молярном соотношении 1:1. Можно создать условия, при которых окрашенное соединение образует только ниобий или только тантал.

Разработан метод отдельного определения ниобия и тантала в смеси их оксидов с соотношением от 1:5 до 5:1.

Для определения ниобия в присутствии тантала гидросульфатный плав оксидов переводят в раствор винной кислоты, прибавляют к раствору последовательно ЭДТА и избыток пирокатехина,

устанавливают рН 2,5, нагревают раствор до кипения и измеряют его оптическую плотность при 470 нм. Количество ниобия находят по калибровочному графику. Тантал в виннокислых растворах не образует окрашенного соединения. Для определения тантала в присутствии ниобия гидросульфатный плав окислов переводят в концентрированный раствор оксалата аммония, прибавляют ЭДТА, большой избыток пирокатехина, затем кристаллический оксалат аммония, устанавливают рН = 2,5 и измеряют оптическую плотность желтого раствора. При указанных условиях ниобий не образует окрашенного соединения.

Пирокатехин применяют также при экстракционном разделении и последующем фотометрическом определении ниобия, тантала и титана [43]. Комплексы титана и тантала с пирокатехином экстрагируются *n*-бутанолом из оксалатных растворов при рН = 3, ионы ниобия при этом остаются в водной фазе. Таким путем удается количественно отделить титан и тантал от ниобия.

Производные 2,3,7-триокси-6-флуорона, замещенные в положении 9, в частности диметилфлуорон, реагируют с ионами ниобия, титана и тантала. При определенных условиях (кислотность среды, комплексообразующие вещества и др.) реакция может быть достаточно избирательной для каждого элемента. Так, в растворах минеральных кислот (серной, соляной, фосфорной) с замещенными триоксифлуорона реагируют только ионы ниобия; ионы тантала в этих условиях почти не реагируют или реагируют очень медленно [44, 45].

Арсеназо I образует с ионами тантала в сильноокислых растворах (преимущественно солянокислых), содержащих тартраты или дитраты, растворимое в воде окрашенное в фиолетовый цвет соединение [46]. Соединение устойчиво при нагревании до 100 °С; окрашенный комплекс титана с арсеназо I в этих условиях полностью разрушается и поэтому титан не мешает фотометрическому определению тантала. Ионы ниобия в условиях определения тантала также образуют окрашенное соединение и мешают. Фторид- и оксалат-ионы препятствуют образованию окрашенных соединений. Фотометрический метод позволяет определять тантал в титановых сплавах при его содержании 1—15% без предварительного отделения.

Перекисное соединение ниобия взаимодействует с метилтимоловым синим [47, 48], 4-(2-пиридилазо)-резорцином [47, 49], нитрилотриуксусной кислотой, диэтилентриамин-*N,N,N',N'',N'''*-пентауксусной кислотой, *N*-оксиэтилэтилендиамин-*N,N',N''*-триуксусной кислотой [50, 51]. При этом образуются смешанные комплексные соединения, содержащие H_2O_2 и органический реагент. Разнолигандное соединение ниобия с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и тартратом используют для определения ниобия в рудах и минералах [52].

С нитрилотриуксусной кислотой или с *N*-оксиэтилэтилендиамин-*N,N',N''*-триуксусной кислотой перекисное соединение ниобия

реагирует [50] в молярном соотношении 1 : 1. Возможно комплексометрическое определение ниобия [50].

Тантал, так же как и ниобий, в виде перекисного соединения взаимодействует с различными комплексонами с образованием смешанных комплексных соединений [51].

4-(2-Пиридилазо)-резорцин образует при $pH = 4-5,5$ с ионами тантала в присутствии оксалатов, фторидов, цитратов или перекиси водорода окрашенные комплексные соединения [49, 53—55] в молярном соотношении 1 : 1. Для фотометрического определения тантала в сплавах на основе циркония, молибдена, вольфрама и урана наиболее пригоден комплекс с 4-(2-пиридилазо)-резорцином и оксалат-ионами. Оптическая плотность раствора не зависит от концентрации оксалат-ионов в широких пределах. Максимум светопоглощения находится при 535 нм (для реагента — при 410 нм). Молярный коэффициент поглощения равен $1,70 \cdot 10^4$. Чувствительность определения Ta 0,2 мкг/мл. Метод применим при содержании тантала в сплавах более 0,1 %.

Ниобий в виде комплексов с перекисью водорода, оксалат-, тарtrat- или фторид-ионами [56, 57] образует при $pH = 2-3$ окрашенные соединения с ксиленоловым оранжевым. Максимум светопоглощения растворов находится при 570 нм (для реагента — при 445 нм). Молярный коэффициент поглощения составляет около $1,4 \cdot 10^4$. Разработан фотометрический метод определения ниобия при помощи ксиленолового оранжевого в присутствии оксалата аммония в сплавах на основе урана, молибдена и вольфрама. Чувствительность определения Nb 0,1 мкг/мл. Средняя квадратичная ошибка при содержании 10% ниобия в сплавах составляет $\pm 0,2\%$.

Люмогаллион образует с тартратным комплексом Nb^V в 0,5—2 н. H_2SO_4 соединение с максимумом светопоглощения при 510 нм [58]. В этих условиях тантал не образует окрашенного соединения с люмогаллионом и не мешает фотометрическому определению ниобия. Влияние ионов Zr, Fe и Ti устраняют добавлением небольших количеств ЭДТА. Реагент был применен для определения ниобия в лопаритовом концентрате [59].

8-Оксихинолин количественно осаждает ионы ниобия при $pH = 6$ из виннокислого раствора [60], его применяют для отделения ниобия от тантала и других элементов.

Фторидный комплекс тантала экстрагируется бензолом из кислых растворов в присутствии метилового фиолетового [61], родамина 6Ж [62], бутилродамина Б [62], бриллиантового зеленого [63] и других органических соединений, способных в кислых растворах давать катионы. Экстракцию проводят из растворов, содержащих HF. Содержание тантала находят фотометрическим методом. Определению не мешают небольшие количества ионов ниобия, а также титана, циркония и гафния.

Метилловый фиолетовый применяют для экстракционно-фотометрического определения тантала в рудах [61], а также в металлических цирконии, гафнии и ниобии [64, 65]. Экстракционные и

хроматографические методы разделения ниобия, тантала и титана имеют большое значение в связи с отсутствием достаточно селективных реагентов для определения этих элементов. Экстракционные методы дают возможность достигнуть более полного разделения ниобия и тантала с меньшей затратой времени по сравнению с методами, основанными на реакциях осаждения. Однако применение их на практике ограничивается необходимостью работать со специальной пластмассовой посудой, устойчивой к воздействию растворов фтористоводородной кислоты.

Чувствительным и селективным реагентом на ниобий является сульфохлорфенол С [66—68], позволяющий фотометрически определять ниобий в присутствии Zr, Hf, Ti, Fe^{III}, хлоридов, сульфатов, фосфатов, тартратов и цитратов. Еще более перспективен сульфонитрофенол М [69—71].

Кетоны [72, 73], амины [74, 75], смесь *n*-бутилфосфорных кислот (раствор в ди-*n*-бутиловом эфире) [76], трибутилфосфат [77, 78], диизобутилкарбинол [79, 80] применяют для экстракционного разделения ниобия и тантала в виде хлоридных и фторидных комплексов, а также для отделения ниобия и тантала. Кетоны экстрагируют комплексы тантала при значительно более низкой концентрации HF, чем комплексы ниобия. Экстрагируемость фторидных комплексов ниобия и тантала диизопропилкетонами из серно-, азот-, соляно- или хлорнокислых растворов неодинакова, причем комплекс тантала экстрагируется значительно лучше, чем комплекс ниобия [72]. Это различие позволяет количественно разделять тантал и ниобий.

Ионы ниобия хорошо экстрагируются из 11 *M* растворов HCl 8%-ным раствором трибензиламина в хлороформе или хлористом метиле, при этом ионы тантала экстрагируются незначительно [75]. Это позволяет быстро и количественно отделять ниобий от тантала. Вместо трибензиламина можно взять метилдиоктиламин и другие алифатические или ароматические амины с длинной цепочкой углеродных атомов, растворенные в органических растворителях.

Циклогексанон экстрагирует тантал в виде фторидного комплекса (из раствора HF и H₂SO₄) и не экстрагирует ионы ниобия и титана [37]. Ионы тантала реэкстрагируют затем раствором оксалата аммония, содержащим борную кислоту, и определяют фотометрическим методом с использованием пирогаллола (в оксалатно-сернокислом растворе). Таким путем можно определять сотые и тысячные доли процента тантала в рудах, лопаритовых концентратах и других материалах. Циклогексанон применяют для отделения тантала от циркония трехкратной экстракцией фторидного комплекса тантала из 2—4 *M* растворов серной кислоты [81]. Это один из лучших методов разделения тантала и циркония.

Ниобий, тантал, а также титан удается количественно разделить различными хроматографическими методами [82—88]. При разделении [82] ниобия и тантала методом хроматографии на бу-

маге в качестве растворителя применяют смесь метилизобутилкетона и HF.

Ниобий и тантал обнаруживают с использованием 8-оксихинолина. Обнаруживаемый минимум — 20 мкг каждого элемента. Метод был применен для обнаружения ниобия и тантала в сталях.

Ионы ниобия(V), в отличие от ионов тантала, восстанавливаются на ртутном электроде в растворах неорганических кислот, а также в растворах, содержащих органические адденды, давая каталитические волны.

Перспективным может оказаться полярографический метод раздельного определения ниобия и титана при их совместном присутствии ($Nb:Ti = 1:20$) на фоне пиродифосфорной кислоты [89] и ниобия в пятиокиси тантала на фоне фосфорной кислоты [90].

Определение ниобия и тантала методом изотопного разбавления не требует полного разделения этих элементов — достаточно выделить только часть ниобия или тантала в чистом виде. Радиоактивационный метод применяют для определения тантала в сплавах, содержащих ниобий, титан, цирконий, и рудах, а также для определения ниобия в сплавах.

Для быстрого определения более 0,1% ниобия и тантала в рудах, минералах и сплавах применяется рентгеноспектральный метод.

Практическое значение имеют также эмиссионные спектральные методы определения ниобия и тантала, однако они не отличаются высокой чувствительностью. Эмиссионный анализ применяют для количественного определения ниобия и тантала в промышленном сырье и производственных материалах [91].

В литературе имеются обзоры методов определения тантала и ниобия [92—94].

Гравиметрическое определение ниобия и тантала в сталях с помощью фениларсоновой кислоты в отсутствие вольфрама

Метод основан на количественном выделении ниобия и тантала из разбавленного солянокислого раствора гидролизом с последующим доосаждением фениларсоновой кислотой. Весовой формой являются пятиокиси этих металлов.

Реактивы

Соляная кислота, плотностью 1,18 г/см³, разбавленная 1:1 и 1%-ный раствор.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Фениларсоновая кислота, 3%-ный раствор.

Нитрат аммония, 2%-ный раствор.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³ и разбавленная 1:1.

Фтористоводородная кислота, концентрированная.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Выполнение определения. Навеску стали 1—2 г растворяют в 30 мл концентрированной соляной кислоты и 10 мл азотной кислоты в стакане емкостью 300 мл. Раствор выпаривают досуха и остаток слегка прокаливают. Прибавляют к остатку 10 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают. Раствор с осадком разбавляют горячей водой до объема 200 мл и нагревают до 90 °С, после чего вводят 40 мл раствора фениларсоновой кислоты (для осаждения Nb и Ta) и оставляют на ночь. Осадок, содержащий ниобиевую, танталовую и кремневую кислоты, отделяют на фильтре синяя лента и промывают горячей 1%-ной соляной кислотой, а затем раствором нитрата аммония.

Промытый осадок вместе с фильтром помещают в платиновую чашку, осторожно обугливают фильтр и прокаливают при 1000 °С (под тягой). Для удаления кремневой кислоты прокаленный осадок обрабатывают 6 мл концентрированной серной кислоты и несколькими каплями фтористоводородной кислоты.

Во избежание потерь тантала следят за тем, чтобы при удалении кремневой кислоты был избыток серной кислоты. Содержимое чашки выпаривают до удаления паров серной кислоты. Остаток слегка прокаливают в муфельной печи при 800 °С и сплавляют с пиросульфатом калия. Плав выщелачивают водой и переносят в стакан емкостью 300 мл. Содержимое стакана разбавляют горячей водой до объема 200 мл, прибавляют 8 мл концентрированной соляной кислоты и нагревают 1 ч при 90 °С. При этом большая часть ниобия и тантала выделяется вследствие гидролиза (белые хлопья). Для полноты осаждения в раствор вводят 40 мл раствора фениларсоновой кислоты, нагревают смесь еще 30 мин и оставляют на ночь. Осадок отделяют на фильтре белая лента, промывают горячей 1%-ной соляной кислотой, затем 2 раза водой и прокаливают в фарфоровом тигле при 1000 °С (под тягой); взвешивают в форме Nb_2O_5 и Ta_2O_5 .

Примечания. 1. Если в стали присутствует вольфрам, он выделяется совместно с ниобием и танталом.

2. Если в стали присутствует титан, то осадок пятиокисей ниобия и тантала содержит примесь окиси титана. Взвешенный осадок сплавляют с пиросульфатом калия, выщелачивают 20 мл серной кислоты (1:4), раствор переводят в мерную колбу емкостью 50—100 мл и определяют титан фотометрическим методом. Найденное содержание двуокиси титана (в г) вычитают из полученной массы пятиокисей ниобия и тантала.

Гравиметрическое определение ниобия в присутствии вольфрама с помощью купферона

Метод основан на осаждении ионов ниобия купфероном в слабнокислой среде в присутствии щавелевой кислоты (можно винной), маскирующей ионы вольфрама. При определении ниобия в объектах, содержащих вольфрам, железо, титан, ванадий и другие элементы, осаждающиеся купфероном, необходимо сначала выделить ниобий танином в присутствии аскорбиновой кислоты

(при этом значительно соосаждаются ионы вольфрама), а затем отделить ниобий от вольфрама в щавелевокислом растворе. При определении 12—50% Nb в сплавах, содержащих 36—70% W, получаются удовлетворительные результаты.

Реактивы

Таннин, 1%-ный раствор (свежеприготовленный).

Аскорбиновая кислота.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³, разбавленная 1:2 и 1:1, 4%-ный раствор.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Хлорид аммония, кристаллический.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Щавелевая кислота, 4%-ный раствор.

Купферон, 3%-ный раствор.

Промывной раствор, в 1 л содержится 20 мл 3%-ного раствора купферона и 1 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³.

Выполнение определения. Навеску стали 0,5 г растворяют в 100 мл соляной кислоты (1:1) в стакане емкостью 300 мл. Прибавляют 5 мл азотной кислоты и продолжают кипятить, выпаривая раствор почти досуха. К остатку приливают 30 мл соляной кислоты (1:2) и кипятят для удаления окислов азота (при уменьшении объема раствора на $\frac{1}{3}$ прибавляют 10—20 мл воды). Раствор разбавляют водой до объема 180—190 мл, не обращая внимания на наличие (в некоторых случаях) черного осадка, прибавляют 1—2 г хлорида аммония, 0,1—0,2 г аскорбиновой кислоты и нагревают до кипения. К горячему раствору прибавляют по каплям при непрерывном перемешивании 10 мл раствора таннина и нагревают вблизи температуры кипения 2—3 ч для полной коагуляции осадка.

Вносят в раствор немного фильтрбумажной массы и после охлаждения (можно оставить на ночь) отделяют осадок на фильтре диаметром 7—9 см белой лентой и промывают 6—8 раз холодной 4%-ной соляной кислотой. Фильтр с осадком помещают в платиновый тигель, озоляют и прокалывают осадок в муфельной печи при 500—600 °С до полного выгорания органических веществ. Остаток смачивают водой, прибавляют к нему 2—3 мл серной кислоты, 2—3 мл фтористоводородной кислоты и помещают тигель на песочную баню, нагревая до растворения осадка и до появления паров серной кислоты. После 10 мин выделения паров H₂SO₄ тигель охлаждают, прибавляют к остатку 1—2 мл воды и снова выпаривают, оставляя в тигле не менее 2—3 капель (не досуха!). После охлаждения в тигель прибавляют 10 мл соляной кислоты (1:1) и нагревают до растворения солей. Раствор переводят в стакан емкостью 100 мл (тигель ополаскивают несколько раз холодной водой), прибавляют в стакан 0,05—0,1 г аскорбиновой кислоты и, разбавив водой до объема 80—90 мл, нагревают до

кипения, после чего переосаждают ниобий танпином, поступая, как указано выше.

Осадок озоляют в платиновой чашке, остаток сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия, вводят 10—20 мл щавелевой кислоты и нагревают до растворения плава. Раствор переносят в стакан емкостью 250—300 мл, стенки чашки обмывают холодной водой, доводят объем раствора водой до 150—200 мл, прибавляют 5 капель соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и осаждают ниобий 20—25 мл раствора купферона, который добавляют по каплям при перемешивании. Вносят в раствор немного фильтрующей массы и тщательно перемешивают до полной коагуляции осадка. Осадок отделяют на фильтре белая лента диаметром 7—9 см, промывают его 6—8 раз промывным раствором. Фильтр с осадком помещают в платиновую чашку, озоляют и прокаливают остаток при 500—600 °С. Остаток сплавляют с 1—2 г пиросульфата калия на небольшом пламени горелки. Вводят в чашку 20—30 мл щавелевой кислоты, нагревают смесь, прибавляют 20—30 мл воды и продолжают нагревание до полного растворения плава. Раствор переводят в стакан, прибавляют 5 капель соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и проводят переосаждение, как указано выше.

Фильтр с осадком помещают во взвешенный платиновый или фарфоровый тигель, озоляют, прокаливают остаток 15—20 мин в муфельной печи при 1000 °С, охлаждают в эксикаторе и взвешивают Nb₂O₅. Фактор пересчета на Nb составляет 0,6990.

Разделение тантала и ниобия с помощью N-бензоил-N-фенилгидроксиламина

Ниобий(V) осаждают из виннокислого раствора при pH = 3,5—6,5 N-бензоил-N-фенилгидроксиламином в виде (C₁₃H₁₀NO₂)₃NbO, затем осаждают тантал из фильтрата (после отделения осадка ниобия) при подкислении раствора серной кислотой (до pH = 1). Удовлетворительное разделение достигается при соотношении Nb₂O₅:Ta₂O₅ от 1:16 до 100:1. При переосаждении соединения ниобия с N-бензоил-N-фенилгидроксиламином можно выделить ниобий из смесей, содержащих 100-кратные количества Ta₂O₅ (по отношению к Nb₂O₅). В присутствии ионов Fe, U, Th, Cr, Al, лантаноидов, Cu, Cd, Bi, Pb, Hg, Zn, Mn, Ni, Co, As, Sn, Sb, Ba, Sr, Ca, Mg, P осаждение проводят после прибавления 2—3-кратного избытка (по отношению к теоретически необходимому) ЭДТА.

Реактивы

N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин, 10%-ный раствор в этаноле.

Винная кислота, кристаллическая.

Ацетат аммония, 20%-ный раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Раствор для промывания, 0,1 г реагента растворяют в 100 мл кипящей воды.

Выполнение определения. К анализируемому раствору, содержащему 5% винной кислоты, прибавляют раствор ацетата аммония до $\text{pH} = 3,5\text{--}6,5$ (при больших количествах Ta — до $\text{pH} = 6$), разбавляют раствор водой до объема 350 мл, нагревают до кипения и осаждают ниобий, прибавляя по каплям раствор реагента. Выделившийся осадок отфильтровывают, промывают разбавленным раствором реагента, прокаливают и взвешивают в форме Nb_2O_5 . Фильтрат подкисляют серной кислотой до $\text{pH} = 1,0$, нагревают 45 мин на кипящей бане, выделившийся осадок отфильтровывают на бумажном фильтре, промывают разбавленным раствором реагента, прокаливают до образования Ta_2O_5 и взвешивают.

Титриметрическое определение ниобия в его карбиде

Восстанавливают Nb^{V} до Nb^{III} в среде соляной и серной кислот (на каждые 100 мл раствора прибавляют 15—20 мл концентрированной серной кислоты и 30—40 мл концентрированной соляной кислоты) металлическим кадмием или алюминием, затем проводят дополнительное восстановление в кадмиевом редукторе. Раствор восстановленного ниобия оливково-зеленого цвета прибавляют к раствору железоаммонийных квасцов; образующееся в эквивалентном количестве железо(II) титруют раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии фенилантраниловой кислоты. Метод пригоден для определения ниобия в его карбиде.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³ и разбавленная 1 : 20.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Бихромат калия, 0,1 н. раствор стандартизируют по раствору соединения ниобия.

Фенилантраниловая кислота, 0,1%-ный раствор.

Железоаммонийные квасцы, 0,1 н. раствор.

Кадмий металлический.

Выполнение определения. Навеску карбида 0,1 г в платиновой чашке растворяют в смеси 15—20 мл азотной и 5—10 мл фтористоводородной кислот. По окончании растворения прибавляют 10 мл серной кислоты и упаривают раствор до появления паров H_2SO_4 . Остаток переносят в коническую колбу, ополаскивая чашку 15—20 мл воды. К раствору прибавляют 15—20 мл серной кислоты, 30—40 мл соляной кислоты и доводят объем водой до 100 мл. Вносят небольшими порциями 2—2,5 г металлического кадмия и слегка нагревают до растворения металла (раствор окрашивается в зеленый цвет). Охлаждают раствор и пропускают его через кадмиевый редуктор с высотой слоя не менее 30 см. Редуктор предварительно промывают 2—3 раза серной кислотой (1 : 20). Анализируемый раствор пропускают медленно, по каплям,

собирая в приемник, содержащий 20—25 мл раствора железоаммонийных квасцов. Через приемник пропускают CO_2 . Затем редуктор промывают 2—3 раза 25 мл серной кислоты (1 : 20) и 2—3 раза водой, насыщенной CO_2 . Образующиеся ионы Fe^{II} титруют раствором бихромата калия в присутствии нескольких капель раствора фенолантраниловой кислоты.

Фотометрическое определение ниобия в сталях, содержащих вольфрам, роданидным методом

Метод основан на гидролитическом выделении ниобия в присутствии танина и хлорида олова(II), который прибавляют для восстановления ионов Fe^{III} и стабилизации роданистоводородной кислоты в солянокислых растворах. Хлорид олова не влияет на образование роданидного соединения ниобия. Осадок (содержащий также соосажденный вольфрам) прокалывают, и остаток сплавляют с пиросульфатом калия. Плав растворяют в винной кислоте и определяют ниобий в виннокислом растворе роданидным фотометрическим методом в водно-ацетоновой среде. Определению мешают ионы оксалата и фторида, а также большие количества ионов сульфата. Роданидный метод применим для определения ниобия в сталях и других материалах.

Реактивы

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1 : 9.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота, разбавленная 1 : 1.

Алюминиевая стружка.

Танин, 0,5%- и 10%-ный растворы в серной кислоте, разбавленные (1 : 100).

Хлорид олова(II), 20%-ный раствор в соляной кислоте плотностью 1,19 г/см³.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Роданид калия, 30%-ный раствор.

Ацетон, х. ч.

Винная кислота, 20%-ный раствор.

Стандартный раствор соединения ниобия, 1 мл соответствует 0,1 мг ниобия.

Сплавляют 0,05 г спектрально чистой Nb_2O_5 с 2 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав растворяют в 30 мл 20%-ного раствора винной кислоты и разбавляют раствором водой до метки в мерной колбе емкостью 500 мл.

Приготовление шкалы стандартов. В пять колориметрических цилиндров вводят 0,1—0,5 мл стандартного раствора соединения пентавалентного ниобия с интервалом 0,1 мл. Прибавляют в каждый цилиндр по 5 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, по 1 мл раствора хлорида олова(II), по 2 мл воды и по 5 мл ацетона. Перемешивают растворы и охлаждают до 15 °С, после чего вводят в них по 5 мл раствора роданида калия.

Выполнение определения. Навеску стали 0,5 г растворяют в стакане емкостью 100 мл в 30 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и 10 мл азотной кислоты, прибавляют к раствору 10 мл серной кислоты и выпаривают до появления паров H_2SO_4 . Охлаждают остаток, прибавляют осторожно воду и выпаривают до объема 2—3 мл. Содержимое стакана количественно переносят при по-

мощи 100 мл горячей соляной кислоты (1:9) в стакан емкостью 250 мл. Раствор нагревают до кипения, вносят в стакан 0,1—0,15 г алюминиевой стружки и продолжают кипятить до полного ее растворения (при этом восстанавливаются ионы Fe^{III} и Ti^{IV} и раствор приобретает фиолетовый цвет, характерный для ионов Ti^{III}).

Прибавляют 10 мл 10%-ного раствора таннина и 2 мл раствора хлорида олова(II), кипятят 10 мин и оставляют на 10 ч. Осадок, содержащий ниобий, отделяют на фильтре и промывают холодным 0,5%-ным раствором таннина. Озоляют фильтр с осадком в фарфоровом (кварцевом) тигле и прокалывают при 900°C. Остаток сплавляют с 2 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав выщелачивают при нагревании в 50 мл раствора винной кислоты, переводят раствор в мерную колбу емкостью 250 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают.

К аликвотной части раствора 1—2 мл в цилиндре прибавляют 5 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, 1 мл раствора хлорида олова(II), 2 мл воды и 5 мл ацетона. Раствор перемешивают, охлаждают до 15°C и прибавляют 5 мл раствора роданида калия. Окраску раствора через 5 мин после приготовления сравнивают визуально с окраской стандартных растворов и определяют содержание ниобия.

Фотометрическое определение малых количеств ниобия в рудах, содержащих титан, вольфрам, молибден и хром, роданидным методом

Для выделения ниобия и одновременно отделения его от хрома, вольфрама, молибдена, олова, титана, циркония и железа соосаждают ниобий с $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Ниобий переводят в раствор сплавлением с гидросульфатом натрия и выщелачиванием плава винной кислотой. Определение ниобия в растворе заканчивают фотометрическим роданидным методом в среде ацетона.

Реактивы

Едкий натр, кристаллический и 2%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная 2:250 и 1:2.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Сульфат марганца, 1 н. раствор.

Персульфат аммония или калия, кристаллический.

Гидросульфат натрия, кристаллический.

Винная кислота, 15%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску руды 0,1—2 г сплавляют в никелевом или железном тигле с 5—10 г едкого натра. Выщелачивают плав водой, раствор с осадком кипятят 2—3 мин, осадок отделяют на фильтре и промывают его 3—5 раз раствором едкого натра. В фильтрате находятся ионы Cr, W, Mo, Sn, Si, Al, в осадке — Nb, Ta, Ti, Fe. Фильтр с осадком разворачивают на

краю стакана и смывают осадок небольшим количеством воды. Затем несколько раз промывают фильтр серной кислотой (2:250) с несколькими каплями перекиси водорода и отбрасывают его. В стакан с раствором осадка приливают 6—8 мл серной кислоты (1:2) и кипятят до разрушения перекиси водорода. К охлажденному раствору прибавляют 1 мл раствора сульфата марганца, вносят в стакан 2 г персульфата калия или аммония и разбавляют водой до объема 200 мл. Нагревают раствор на электрической плитке, кипятят 7—10 мин и после непродолжительного отстаивания отделяют осадок на небольшом плотном фильтре, промывая его серной кислотой (2:250). В фильтрате находятся ионы Mo, Ti, Cr, Zr, Fe. Ниобий количественно выделяется с двуокисью марганца.

Для полного отделения мешающих элементов осадок двуокиси марганца переосаждают. Для этого осадок смывают с фильтра в тот же стакан, в котором проводили осаждение. Фильтр промывают серной кислотой (2:250) с добавлением нескольких капель перекиси водорода, а затем чистой водой до полного отмывания фильтра от перекиси водорода. Раствор с осадком объемом 200 мл должен содержать 6—8 мл серной кислоты (1:2). Раствор кипятят до полного разрушения перекиси водорода, охлаждают и повторяют осаждение двуокиси марганца, как указано выше. Осадок отфильтровывают через тот же фильтр и промывают его разбавленной серной кислотой.

Осадок двуокиси марганца с соосажденным ниобием сплавляют с 1,5—3 г NaHSO_4 , растворяют плав в растворе винной кислоты и разбавляют раствор до объема 25 или 50 мл. Конечная концентрация винной кислоты должна быть 7,5%. Ниобий определяют фотометрическим методом с помощью роданида (см. предыдущую методику).

Фотометрическое определение ниобия в сплавах с цирконием и титаном с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина

4-(2-Пиридилазо)-резорцин образует с ионами Nb^V в присутствии перекиси водорода при $\text{pH} = 5$ растворимое комплексное соединение красного цвета (молярное соотношение 1:1). Максимум светопоглощения раствора находится при 590 нм. Молярный коэффициент поглощения $3,20 \cdot 10^4$ при 540 нм. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций 2—60 мкг Nb в 50 мл раствора. При использовании ЭДТА в качестве маскирующего агента метод пригоден для определения ниобия в присутствии ионов Ti (≤ 5 мг) и Zr (≤ 10 мг). Однако введение ЭДТА вызывает снижение оптической плотности окрашенного соединения ниобия. Поэтому при определении ниобия в присутствии ионов Zr и Ti в стандартную шкалу растворов необходимо ввести соответствующее количество ЭДТА.

Реактивы

Стандартный раствор соединения ниобия, 1 мл соответствует 5 мкг ниобия. Сплавляют спектрально-чистую Nb_2O_5 с пиросульфатом калия, плав растворяют в мерной колбе.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³ и 1 н. раствор.

Сульфат калия, кристаллический.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Пиросульфат калия, 2%-ный раствор и кристаллический.

ЭДТА, 0,025 М раствор.

Ацетатный буферный раствор с $\text{pH} = 5$.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин, 0,1%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора ниобия, по 5 мл раствора пиросульфата калия, по 0,5 мл раствора ЭДТА, по 0,25 мл перекиси водорода. Доводят объем растворов до 45 мл ацетатным буферным раствором, прибавляют по 0,5 мл раствора 4-(2-пиридилазо)-резорцина и разбавляют ацетатным буферным раствором до метки. Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре со светофильтром, имеющим максимум светопропускания при 536 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава 0,1—0,2 г помещают в стакан из жаростойкого стекла емкостью 100 мл, вносят в стакан 1—2 г сульфата калия и 1—2 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³, нагревают до полного растворения сплава и выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют 0,5—1,0 мл перекиси водорода, 20 мл 1 н. серной кислоты, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть раствора (≤ 10 мг Zr или ≤ 5 мг Ti и 5—10 мкг Nb) в мерную колбу емкостью 50 мл и далее поступают так же, как при приготовлении стандартных растворов. Измеряют оптическую плотность раствора и находят содержание ниобия по калибровочному графику.

Фотометрическое определение тантала с помощью пирогаллола

Пирогаллол образует с Ta^V в среде 4 н. HCl и 0,0175 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ растворимое комплексное соединение; молярный коэффициент поглощения раствора комплекса составляет $4,8 \cdot 10^3$ при 325 нм. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается при концентрациях Ta до 40 мкг/мл. Определению мешают Mo^{VI} , W^{VI} , U^{VI} , Sn^{IV} . Влияние Nb, Ti, Zr, Cr, VV, Bi и Cu незначительно, его можно компенсировать, введя эти ионы в холостой раствор. Определению тантала мешают фторид-ионы и платина. Сплавление анализируемых проб нельзя проводить в платиновой посуде.

Реактивы

Стандартный раствор пятиокиси тантала, 1 мл соответствует 0,2 мг тантала. Сплавляют 0,2000 г спектрально-чистой пятиокиси тантала в кварцевом тигле с 10 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, плав выщелачивают 50 мл раствора, содержащего 50 г оксалата

аммония в 1 л. и нагревают на водяной бане. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 1 л и разбавляют водой до метки.

Пирогаллол. Растворяют 200 г пирогаллола в 100 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, прибавляют 10 мл 2 М раствора хлорида олова(II) и разбавляют водой до объема 1 л; раствор устойчив в течение месяца.

Раствор для разбавления, в 1 л содержится 12,5 г оксалата аммония и 50 г пиросульфата калия. Раствор устойчив в течение двух недель.

Соляная кислота, 8 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора пентаоксида тантала, по 25 мл соляной кислоты, по 10 мл раствора пирогаллола и доводят объемы в колбах раствором для разбавления до метки. Оптическую плотность растворов измеряют на спектрофотометре СФ-4 при 325 нм и строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят все необходимые реактивы, как указано при построении калибровочного графика, измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят содержание тантала.

Фотометрическое определение тантала в тетрахлориде титана с помощью пирогаллола

Тантал отделяют от большей части титана осаждением таннином, предварительно восстанавливая титан до трехвалентного состояния. После растворения осадка экстрагируют тантал циклогексаном и отделяют от соосадившегося титана. Определение тантала заканчивают пирогаллоловым фотометрическим методом.

Реактивы

Таннин, 10%-ный раствор в соляной кислоте 1 : 9.

Кадмий, металлический.

Олово, металлическое.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Смесь кислот, 0,4 М по фтористоводородной и 2 М по серной кислоте.

Циклогексанон.

Сульфат аммония, кристаллический.

Фтористоводородная кислота, 0,1 н. раствор.

Оксалат аммония, 4%-ный раствор, содержащий борную кислоту.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 3.

Выполнение определения. Вводят в 80 мл соляной кислоты 2—5 мл анализируемого тетрахлорида титана и нагревают до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Добавляют олово (в качестве коллектора), 3 г металлического кадмия и нагревают до развития неизменяющейся фиолетовой окраски раствора. Прибавляют 10 мл раствора таннина, кипятят и оставляют на 1 ч. Выделившийся осадок отфильтровывают, озоляют с фильтром, сплавляют остаток с пиросульфатом калия. Плав растворяют при нагревании в 25 мл смеси кислот. Переносят раствор в делительную воронку, добавляют 8 мл циклогексанона, 2 г сульфата аммония

и энергично встряхивают смесь 1 мин. После расслаивания нижний слой переводят в другую делительную воронку и вновь экстрагируют тантал 8 мл циклогексана. Экстракцию тантала повторяют еще раз. Объединенные экстракты промывают раствором фтористоводородной кислоты и встряхивают с небольшим количеством циклогексана, который присоединяют к основным экстрактам. Резэкстракцию проводят три раза, применяя каждый раз по 7 мл 4%-ного раствора оксалата аммония, содержащего борную кислоту. Резэкстракты разбавляют водой до объема 25 мл.

Для определения тантала пирогалловым методом отбирают аликвотную часть раствора и выпаривают ее с серной кислотой в присутствии перекиси водорода для разрушения органических веществ. Стекловидный остаток растворяют в 4%-ном растворе оксалата аммония, переносят раствор в мерную колбу емкостью 50 мл, вводят в колбу 25 мл 8 н. раствора HCl , 10 мл раствора пирогаллола и доводят до метки раствором оксалата аммония. Измеряют оптическую плотность и находят содержание тантала по калибровочному графику (см. предыдущую методику).

Экстракционно-фотометрическое определение тантала в техническом ниобии с помощью метилового фиолетового

Метод основан на измерении оптической плотности бензольного экстракта фторотанталата метилового фиолетового. Оптимальная концентрация HF — 0,25—0,5 н. Содержащиеся в растворе ионы Zr , Hf , Nb не экстрагируются. Окраску экстракта стабилизируют ацетоном при экстрагировании ассоциата толуолом, при этом молярный коэффициент поглощения ассоциата составляет $7,5 \cdot 10^4$. Метод можно применять для определения 10—50% Ta_2O_5 в танталитовых и танталмикролитовых концентратах [53].

Реактивы

Стандартный раствор соли тантала, 1 мл соответствует 50 мкг тантала.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Метилловый фиолетовый, 0,2%-ный раствор.

Бензол.

Раствор для промывания, 0,2—0,3 н. фтористоводородная кислота, содержащая в 100 мл 0,2 г метилового фиолетового.

Построение калибровочного графика. В мерные парафинированные колбы емкостью 50 мл вводят по 40—45 мл воды, по 1,5 мл фтористоводородной кислоты и 0,5—2,0 мл с интервалом 0,5 мл стандартного раствора соли тантала; разбавляют растворы водой до метки. Отбирают по 5 мл каждого раствора в делительные воронки, добавляют по 4 мл воды, по 10 мл бензола и по 1 мл раствора метилового фиолетового; осторожно взбалтывают смеси 3—4 раза. После разделения слоев водные фазы сливают, бензольные слои промывают 5 мл раствора для промывания, помешают в центрифужные пробирки и центрифугируют 1—2 мин. Прозрачные растворы сливают в кювету ($l = 1$ см) и измеряют оптическую плотность с зелено-оранжевым светофильтром (при 570 нм). По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. При нагревании на водяной бане растворяют 10 мг металлического ниобия в фтористоводородной кислоте, добавляя по каплям азотную кислоту. Осторожно выпаривают раствор на плитке досуха, остаток обрабатывают 2—3 мл фтористоводородной кислоты и снова выпаривают досуха, избегая перегрева сухого остатка. Растворяют остаток в 1,5 мл фтористоводородной кислоты и 5—6 мл воды, раствор переносят в мерную парафинированную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть раствора 5 мл в делительную воронку и далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание тантала находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение тантала в рудах с помощью диметилфлуорона

Диметилфлуорон образует с ионами Ta^V осадок красного цвета. При малых концентрациях тантала (< 50 мкг в 10 мл) осадок удерживается в коллоидном состоянии (особенно в присутствии желатина). В слабокислой среде в присутствии щавелевой кислоты соответствующая реакция ниобия резко подавляется. Ионы титана маскируют перекисью водорода. Светопоглощение окрашенных растворов тантала подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера в интервале концентраций 5—50 мкг Ta в 10 мл. Определению в указанных условиях не мешают следующие количества ионов сопутствующих элементов (мкг в 10 мл раствора): Nb — 400, Ti — 100, Zr — 500, W — 150, Mo — 100, Sb^V — 500, Sb^{III} — 3, Sn^{IV} — 5, Ge — 3, Fe — 1000. При анализе бедных танталовых руд необходимо предварительно отделить тантал от основного количества мешающих элементов.

Реактивы

Фтористоводородная кислота, концентрированная.

Серная кислота, разбавленная 1 : 1 и 6%-ный раствор.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Перекись водорода, 3%-ный раствор.

Метагидросульфит калия, кристаллический.

Таннин, 2%-ный раствор.

Желатин, 1%-ный раствор.

Промывная жидкость, 0,6%-ная серная кислота, содержащая 0,2% таннина.

Смесь кислот. Разбавляют 16 мл 40%-ной фтористоводородной кислоты до 200 мл водой и медленно, при охлаждении, приливают 100 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³.

Изобутанол.

Ацетон.

Сульфат аммония, насыщенный раствор.

Промывная жидкость для экстрактов. Взбалтывают в делительной воронке 5 мл смеси фтористоводородной и серной кислот, 5 мл насыщенного раствора сульфата аммония, 5 мл ацетона и 5 мл изобутанола, нижний слой отделяют и используют для промывания.

Борная кислота, 5%-ный раствор.

Щавелевая кислота, 4%-ный раствор.

Едкое кали, 1 н. раствор.

α -Динитрофенол, индикаторный раствор.

Соляная кислота, 2 н. раствор.

Раствор для разбавления, 1%-ный по пиросульфату калия, 2%-ный по борной, 0,2%-ный по щавелевой и 0,1 н. по соляной кислотам.

Диметилфлуорон. Растирают 50 мг реактива с 0,5 мл 6 н. соляной кислоты, прибавляют 50 мл 96%-ного этанола и нагревают смесь до 60 °С; раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл, промывают спиртом фильтр и разбавляют раствор этанолом до метки.

Стандартный раствор тантала. Растворяют 20 мг танталовой жести в смеси 5 мл 40%-ной фтористоводородной и 2 мл азотной плотностью 1,42 г/см³ кислот, упаривают раствор досуха; прибавляют к остатку 4 г борной кислоты и 5 мл воды. Смесь выпаривают досуха и сплавляют в муфельной печи при 700 °С с 4 г пиросульфата калия до образования прозрачного плава. Плав растворяют при нагревании в 100 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты и после охлаждения разбавляют раствор той же кислотой в мерной колбе емкостью 200 мл до метки. 1 мл полученного раствора содержит 0,1 мг Та.

Затем 2,5 мл этого раствора тантала выпаривают досуха на водяной бане, сухой остаток прокалывают на горелке и обрабатывают 2 мл фтористоводородной кислоты, добавив 20 мл 5%-ного раствора борной кислоты, выпаривают раствор досуха, переносят остаток в муфельную печь и сплавляют с 0,5 г пиросульфата калия. Плав растворяют при нагревании в 2,5 мл 4%-ного раствора щавелевой кислоты, переносят водой в колбу емкостью 50 мл и нейтрализуют по α -динитрофенолу 1 н. раствором едкого кали до появления бледно-желтой окраски. Прибавляют 2,5 мл 2 н. соляной кислоты и разбавляют до метки водой, 1 мл полученного раствора соответствует 5 мкг Та.

Построение калибровочного графика. В колориметрические пробирки вводят стандартный раствор тантала, содержащего 5—25 мкг Та, с интервалом 5 мкг. Добавляют 0,4 мл диметилфлуорона и снова перемешивают, затем нагревают в кипящей водяной бане 3 мин и выдерживают в ней до охлаждения воды (0,5 ч). После чего выдерживают еще 1,5 ч при комнатной температуре для развития окраски. Прибавляют 0,5 мл перекиси водорода, взбалтывают раствор и через 15 мин измеряют оптическую плотность на фотометре или фотоэлектроколориметре при 530 нм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В платиновую чашку помещают 1—3 г руды (в зависимости от содержания тантала) и обрабатывают при нагревании на водяной бане 15 мл концентрированной фтористоводородной кислоты. Прибавляют 5 мл серной кислоты (1 : 1) и дальнейшую обработку проводят на песочной бане. После прекращения выделения паров H_2SO_4 остаток сплавляют с 5—7 г пиросульфата калия в муфельной печи. Прозрачный плав переносят в стакан при помощи 50 мл 6%-ной серной кислоты, наливая ее в чашку и нагревая на плитке. Затем добавляют 5 мл 3%-ной перекиси водорода и нагревают.

Нерастворимый остаток отделяют и промывают на фильтре 50 мл воды (общий объем фильтрата и промывных вод 100 мл при концентрации серной кислоты 3%). Раствор нагревают на плитке и разрушают перекись водорода, осторожно прибавляя метагидросульфит калия до исчезновения желтой окраски перекисного соединения титана. В отсутствие титана добавляют 2 г метагидросульфита калия.

При анализе руд, богатых титаном, плав растворяют в 100 мл 6%-ной серной кислоты.

К нагретому до кипения раствору приливают 20 мл горячего раствора таннина, 2 мл раствора желатина и оставляют смесь не менее чем на 6 ч. Осадок отделяют на двойном бумажном фильтре и промывают промывной жидкостью. Фильтр с осадком помещают в платиновую чашку, озоляют и прокалывают в муфельной печи. Остаток растворяют в 2 мл фтористоводородной кислоты и раствор выпаривают досуха на водяной бане. Сухие фториды растворяют в 2 мл смеси кислот, раствор переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, добавляют 5 мл изобутанола, 5 мл ацетона (предварительно ополаскивая ими чашку) и 2 мл насыщенного раствора сульфата аммония. Смесь взбалтывают 1 мин и дают разделиться фазам в течение 5 мин. Верхний слой оставляют в воронке, а нижний сливают в другую делительную воронку и, добавив 2,5 мл ацетона и 2,5 мл изобутанола, повторяют экстрагирование. Верхний слой сливают в первую воронку. Вторую воронку обмывают 1 мл промывной жидкости для экстракта, сливают жидкость в первую воронку с экстрактами и взбалтывают в течение 0,5 мин. Отстоявшийся нижний слой отбрасывают; верхний слой промывают еще раз 1 мл промывной жидкости. Промытый экстракт взбалтывают с 5 мл раствора борной кислоты и выливают содержимое воронки в платиновую чашку; воронку споласкивают тремя порциями по 5 мл раствора борной кислоты, сливая их также в платиновую чашку.

Платиновую чашку с экстрактом помещают на водяную баню, раствор выпаривают досуха, избегая разбрызгивания. Затем чашку с остатком помещают на песочную баню и, не полностью удалив H_2SO_4 , сплавляют при 600—700 °C в течение 30—40 мин с 0,5 г пиросульфата калия. Прозрачный плав растворяют при нагревании на плитке в 2,5 мл раствора щавелевой кислоты, добавляя понемногу воду, так как щавелевая кислота быстро кристаллизуется. Раствор из чашки переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, обмывая чашку несколько раз водой, сливают промывную воду в колбу, но не доливая до метки колбы приблизительно 10 мл, прибавляют в колбу 2 капли раствора α -динитрофенола и по каплям из бюретки раствор едкого кали до едва заметного пожелтения. Прибавляют к пробе 2,5 мл соляной кислоты и разбавляют содержимое колбы до метки водой.

К аликвотной части раствора (2—10 мл) в пробирке прибавляют до 10 мл раствора для разбавления, 1 мл раствора желатина и перемешивают. Далее поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Содержание тантала находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение ниобия с помощью сульфохлорфенола С

Метод основан на образовании комплексного соединения NbV с сульфохлорфенолом С, окрашенного в синий цвет с максимумом поглощения при 650 нм. Окраска развивается при нагрева-

нии в кислом растворе 5 мин и устойчива в течение суток. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается для концентраций 5—40 мкг Nb в 50 мл. Мешающее влияние Zr и Hf устраняют введением комплексообразующих веществ (ЭДТА, KF и др.). Влияние Fe³⁺ устраняют аскорбиновой кислотой. Не мешают определению титан при соотношении Nb : Ti = 1 : 100, приблизительно равные количества Ta, хлориды, сульфаты, фосфаты, тартраты и цитраты. Мешают оксалаты.

Реактивы

Стандартный раствор NbV, 1 мл соответствует 5 мкг ниобия.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Гидроксиламин солянокислый, 10%-ный раствор.

ЭДТА, 5%-ный раствор.

Сульфохлорфенол С, 0,1%-ный водный раствор.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят от 1 до 5 мл стандартного раствора NbV с интервалом 1 мл, добавляют такое количество соляной кислоты, чтобы концентрация ее была 1 н., вводят 1 мл раствора реагента, доводят до метки водой и нагревают на водяной бане при 60—80 °С в течение 20—30 мин. Охлаждают раствор и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре СФ-4 при 650 нм в кюветах с толщиной слоя 50 мм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий не более 25 мкг NbV, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и добавляют 1 мл раствора гидроксиламина. Если присутствует Fe³⁺, вводят 20—50 мг аскорбиновой кислоты и раствор слегка подогревают, добавляют 1 мл раствора ЭДТА и столько соляной кислоты, чтобы концентрация ее была 1 н. Анализ продолжают, как при построении калибровочного графика. Содержания ниобия находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в легированных сталях с помощью бензгидроксамовой кислоты

Ниобий образует в солянокислом растворе с бензгидроксамовой кислотой окрашенное комплексное соединение, которое экстрагируется хлороформом. Молярный коэффициент поглощения экстракта $7,7 \cdot 10^3$. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций ниобия от 2 до 40 мкг. Микрограммовые количества ниобия можно определять в присутствии 1000-кратных количеств Zn, Fe, Co, Ni, Mn, 500-кратных количеств Cr, Mo, Zr, 100-кратных количеств W, 10-кратных количеств Ta и двукратных количеств Ti.

Реактивы

Стандартный раствор ниобия, 1 мл соответствует 20 мкг ниобия. Растворяют спектрально чистую Nb_2O_5 в смеси 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и 1 мл H_2SO_4 при нагревании. Раствор охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³.

Бензгидроксаметовая кислота, 1,5%-ный раствор в соляной кислоте плотностью 1,19 г/см³.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Хлороформ.

Сульфат аммония, кристаллический.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 0,25—2 мл Nb с интервалом 0,25 мл, прибавляют 5 мл раствора бензгидроксаметовой кислоты, добавляют до объема 10 мл соляную кислоту и экстрагируют 10 мл хлороформа в течение 3 мин. Оптическую плотность экстрактов измеряют при 380 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Сплав 0,2 г растворяют при нагревании в смеси 0,5 г сульфата аммония и 1 мл серной кислоты, раствор охлаждают и переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, доводя до метки соляной кислотой. К аликвотной части раствора (<40 мкг Nb) прибавляют 5 мл раствора реагента, добавляют соляную кислоту до объема 10 мл и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика. Содержание ниобия находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение ниобия в горных породах с помощью нитрофенилфлуорона

Метод основан на образовании *о*-нитрофенилфлуоронового окрашенного комплекса ниобия, экстрагируемого хлороформом из солянокислой водно-этанольной среды. Этому предшествует выделение ниобия соосаждением с $\text{Fe}(\text{OH})_3$ для отделения мешающего вольфрама и экстракционное извлечение Nb хлороформным раствором трибензиламина из 11 н. соляной кислоты.

Реактивы

Стандартный раствор ниобия, 1 мл соответствует 5 мкг ниобия.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Хлорид железа(III), раствор с концентрацией Fe 40 мг/мл.

Едкий натр, 20 и 1%-ные растворы.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³, разбавленная 1:4 и 12,3 н. раствор, приготовленный насыщением при 0°C 11 н. раствора газообразным HCl.

Перекись водорода.

Трибензиламин, 8%-ный раствор в хлороформе.

Тиогликолевая кислота, 8%-ный раствор.

Фторид натрия, 1%-ный раствор.

о-Нитрофенилфлуорон, $1 \cdot 10^{-3}$ М спиртовой раствор (0,03 н. по HCl).

Хлорид алюминия, раствор с концентрацией Al 50 мг/мл.

Хлороформ.

Построение калибровочного графика. В ряд делительных воронок емкостью 35—50 мл вводят 0,4—2 мл, с интервалом 0,4 мл, стандартного раствора ниобия, 5 мл раствора реагента и 7,5 мл хлороформа. Взбалтывают 2 мин, отделяют экстракт, фильтруют через сухой бумажный фильтр и измеряют оптическую плотность при 530 нм относительно экстракта холостого опыта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемую пробу 0,1—1 г разлагают в платиновой чашке H_2SO_4 и HF , выпаривают избыток кислоты до получения влажного остатка. Остаток смачивают 3 мл концентрированной серной или соляной кислоты и растворяют при нагревании в 200 мл воды. Если проба содержит мало железа, то прибавляют 1 мл раствора FeCl_3 или столько, чтобы общее его содержание составляло 40—50 мг. Нагревают до кипения, осаждают 20%-ным раствором NaOH и кипятят 2—3 мин. Осадок гидроокисей отфильтровывают через неплотный бумажный фильтр, промывают 4—5 раз 1%-ным раствором NaOH , смывают в стакан емкостью 100 мл и промывают фильтр небольшими порциями (всего 10 мл) горячей соляной кислоты (1:4) с добавлением H_2O_2 . Прибавляют равный объем концентрированной соляной кислоты и кипятят до разложения H_2O_2 . Раствор упаривают до 10 мл. К охлажденному раствору приливают 40 мл 12,3 н. соляной кислоты и экстрагируют ниобий 20 мл раствора трибензиламина в хлороформе, взбалтывая 5 мин. Экстракт дважды промывают по 1 мин 11 н. раствором HCl порциями по 10 мл.

К промытому экстракту прибавляют 7 мл 1 н. соляной кислоты, 2 мл раствора тиогликолевой кислоты, встряхивают 2 мин, затем добавляют 2 мл раствора NaF и 5 мл раствора о-нитрофенилфлуорона. Встряхивают 2 мин и отбрасывают органическую фазу. К водной фазе приливают 0,5 мл раствора AlCl_3 для разрушения комплекса Nb^V и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Содержание ниобия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение тантала в сталях с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина

Метод основан на взаимодействии Ta с 4-(2-пиридилазо)-резорцином при $\text{pH} = 5,4$ в присутствии цитрат-ионов с образованием окрашенного в красный цвет комплекса с максимумом светопоглощения при 540 нм и молярным коэффициентом светопоглощения $2,5 \cdot 10^4$. В присутствии ЭДТА определению не мешают ≥ 1 мг Fe , Ni , Cr , 0,5 мг W , 0,2 мг Nb , Ti , 0,05 мг Zr , 0,02 мг Cu . Мешает уран. Определение в сталях проводят методом сравнения.

Реактивы

Пиросульфат калия, кристаллический.

Серная кислота, концентрированная.

Цитрат натрия, 20- и 3,2%-ные растворы.

Едкий натр, 0,1 М раствор.

Гидросульфат натрия, 0,1 М раствор.

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Ацетатный буферный раствор, рН = 5,4.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин, 0,1%-ный раствор.

Стандартный образец стали, содержащий тантал в количестве, близком к определяемому.

Выполнение определения. Для определения тантала в стали анализируемую пробу 100 мг и пробу стандартного образца сплавляют в кварцевом стакане с 10 г пиросульфата калия с добавлением нескольких миллилитров серной кислоты до получения однородного плава. Плав растворяют в 40 мл горячего 20%-ного раствора цитрата натрия (рН = 5) и 20 мл воды при кипячении в течение 5—6 мин. По охлаждении устанавливают рН = 2,8 раствором NaOH или NaHSO₄, раствор кипятят 5 мин и разбавляют до 200 мл в мерной колбе. К аликвотной части раствора пробы и стандарта (80 мкг Та) добавляют до 3 мл 3,2%-ный раствор цитрата натрия, 2 мл 0,05 М раствора ЭДТА, 40 мл ацетатного буферного раствора, 2 мл раствора реактива и разбавляют водой до 50 мл. Через 50—60 мин измеряют оптическую плотность растворов на ФЭК-Н-57 при 540 нм в кювете с толщиной слоя 2 см.

Содержание Та рассчитывают по формуле

$$x = cD_1/D_2$$

где D_1 и D_2 — оптическая плотность соответственно пробы и стандарта; c — содержание Та в стандартном образце.

Фотометрическое определение ниобия в рудах и минералах с помощью 4-(2-пиридилазо)-резорцина

Ниобий в 1 М растворах соляной кислоты в присутствии тартрата образует с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) разнолигандное соединение с отношением Nb : ПАР = 1 : 2, имеющее два максимума светопоглощения: при 405 и 540 нм. При измерении оптической плотности растворов относительно раствора ПАР первый максимум за счет собственного поглощения ПАР маскируется и оптическую плотность поэтому измеряют при 540 нм. В качестве третьего компонента лучше использовать тартрат, чем винную кислоту, так как в последнем случае окраска комплекса появляется лишь при нагревании. Растворы подчиняются закону Бугера — Ламберта — Бера при концентрации 2—50 мкг Nb в 25 мл. Определению 10 мкг Nb не мешают 400-кратные количества фосфора, 10-кратные — Та, 1000-кратные — Ti, Fe, Al, Mo, 200-кратные — Zr. Коэффициент вариации 2—3%. Метод применен для определения 0,01—0,4% Nb в рудах и эталонах на основе минералов колумбита и лопарита.

Реактивы

Стандартный раствор ниобия, 1 мл соответствует 10 мкг ниобия и 4% тар-трата аммония.

Тартрат аммония, 4 и 25%-ный растворы.

Соляная кислота, 4 М раствор.

ЭДТА, 5%-ный раствор.

4-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,1%-ный водный раствор.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Пиросульфат натрия, кристаллический.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора ниобия; 4%-ный раствор тартрата аммония до объема 5 мл, 6 мл соляной кислоты, 0,5—3 мл раствора ЭДТА (в зависимости от содержания в объекте Zr, Fe и других ионов) и 1 мл раствора ПАР. Растворы разбавляют водой до метки и через 1 ч измеряют оптическую плотность при 540 нм ($l = 3—5$ см) относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску руды 0,3—0,5 г, содержащую 0,5—1 мг ниобия, обрабатывают в платиновой чашке фтористоводородной и серной кислотами, упаривают до выделения густых белых паров серной кислоты до объема около 1,5 мл, вводят 1 г пиросульфата натрия и сплавляют в муфеле при 700 °С до получения прозрачного плава. После охлаждения плава растворяют в 10 мл 25%-ного горячего раствора тартрата аммония, количественно переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают аликвотную часть 5—10 мл в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание ниобия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение ниобия в минеральном сырье с помощью сульфонитрофенола М

Бис-азопроизводное хромотроповой кислоты сульфонитрофенол М образует с ниобием в 0,5—6 М растворах соляной кислоты соединение синего цвета с максимумом поглощения при 620 нм (максимум поглощения реагента лежит при 540 нм) и молярным коэффициентом поглощения $5,3 \cdot 10^4$. Оптимальная концентрация HCl 3 н., оптическая плотность достигает максимального и постоянного значения через 30—40 мин при комнатной температуре и через 10 мин при нагревании до 60—80 °С. Определению не мешают по 100 мг ЭДТА и винной кислоты, 100—200-кратные количества Ti, Mo, 4000-кратные количества урана, 8000-кратные — W. При выполнении определения в 2 н. соляной кислоте в присутствии ЭДТА не мешают 200-кратные количества Zr. При выполнении определения в сернокислой среде чувствительность немного понижается, но возрастает избирательность по отношению

к Ti, Zr, Mo, Ta: определению 0,5% Nb не мешают 1000-кратное количество Al, 500-кратные Ca, Fe, Ti и Zr, 25-кратное Ta и 10-кратное Mo. Метод применен для определения 0,005—20% Nb₂O₅ в лопарите, гатчеттолите, тантал — ниобий — оловосодержащих пегматитах. Анализ 15—20 образцов занимает 2 рабочих дня, коэффициент вариации $\leq 9,8\%$.

Реактивы

Стандартный раствор ниобия, 1 мл содержит 20 мкг Nb₂O₅. Раствор готовят разбавлением H₂SO₄ (1:3) в день работы раствора, приготовленного следующим образом: 10 мг Nb₂O₅ в кварцевом тигле сплавляют при 800—1000 °С с 0,5 г K₂S₂O₇, охлаждают, добавляют несколько капель H₂SO₄ плотностью 1,84 г/см³ и вновь сплавляют. Сплавление и обработку раствором H₂SO₄ выполняют 3—4 раза. Охлажденный раствор растворяют в H₂SO₄ (1:3), охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки H₂SO₄ (1:3). 1 мл раствора содержит 100 мкг Nb₂O₅.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³ и разбавленная 1:3.

Сульфонитрофенол М, 0,1%-ный раствор.

Сульфат аммония, 10%-ный раствор.

ЭДТА, 10%-ный раствор.

Пиросульфат калия, кристаллический.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 0,5—4 мл с интервалом 0,5 мл стандартного раствора Nb₂O₅, разбавляют до объема 6 мл H₂SO₄ (1:3), прибавляют 20 мл воды, 1,5 мл раствора сульфонитрофенола М, 2 мл раствора сульфата аммония, разбавляют водой почти до метки и нагревают 20—30 мин при 60—70 °С. После охлаждения прибавляют 1 мл раствора ЭДТА, разбавляют водой до метки и через 15 мин измеряют оптическую плотность на фотозлектроколориметре ФЭК-Н-57 со светофильтром № 8 (656 нм; $l = 1$ см). По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску образца 0,01—1 г (при содержании 20—0,005% Nb₂O₅ соответственно) помещают в кварцевую чашку, содержащую немного пиросульфата калия, и покрывают другой порцией пиросульфата. Нагревают сначала на плитке, покрытой асбестом, затем переносят в муфель и сплавляют при 800—1000 °С. Количество пиросульфата калия зависит от навески, но не должно превышать 5 г. После охлаждения плава прибавляют несколько капель H₂SO₄ плотностью 1,84 г/см³ и снова сплавляют. Операцию повторяют 3—4 раза. После охлаждения плав количественно переносят в платиновую чашку, прибавляют HF и H₂SO₄ плотностью 1,84 г/см³ и нагревают до обильного выделения паров H₂SO₄. Полученный остаток растворяют при нагревании в H₂SO₄ (1:3), после охлаждения переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки раствором H₂SO₄ (1:3). Аликвотную часть раствора 2—5 мл переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание ниобия в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение тантала с помощью бриллиантового зеленого

Тантал в присутствии фторид-ионов в форме фтортанталата взаимодействует с бриллиантовым зеленым, образуя ионный ассоциат, экстрагирующийся бензолом. Соотношение компонентов в ассоциате 1:1, оптимальная кислотность водной фазы $\text{pH} = 0 - 0,25$ (2,2—3,5 н. H_2SO_4), максимум поглощения бензольного экстракта лежит при 640 нм, молярный коэффициент поглощения $1,2 \cdot 10^5$. Определению тантала не мешают Ti, Nb, W и V, мешают В и NO_3^- , нежелательно присутствие хлорид-ионов. Растворы подчиняются закону Бугера — Ламберта — Бера при содержании ≤ 25 мкг Ta_2O_5 в 5 мл экстракта.

Реактивы

Стандартный раствор соли тантала, 1 мл соответствует 10 мкг Ta_2O_5 , готовят на 4%-ном растворе оксалата аммония и 2,7 н. H_2SO_4 .

Оксалат аммония, 4%-ный раствор на 2,7 н. H_2SO_4 .

Фтористоводородная кислота, 5%-ный раствор.

Серная кислота, 2,7 н. раствор.

Бриллиантовый зеленый, 0,5%-ный раствор.

Бензол.

Построение калибровочного графика. В ряд кварцевых пробирок помещают 0,5—2,5 мл с интервалом 0,5 мл стандартного раствора тантала, разбавляют до 3 мл раствором оксалата аммония, вводят 1 мл фтористоводородной кислоты, 1 мл раствора бриллиантового зеленого и 5 мл бензола. Пробирки закрывают полиэтиленовыми пробками и встряхивают 30 с. После расслоения фаз их разделяют, центрифугируют органический слой и измеряют его оптическую плотность при 640 нм ($l = 0,5$ см) относительно холостого экстракта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Аликвотную часть раствора, содержащую 10—20 мкг пятиоксида тантала, помещают в кварцевую пробирку и далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание тантала находят по калибровочному графику.

Полярографическое определение ниобия в пятиокиси тантала

Полярографическое определение Nb проводят в 20 М растворе H_3PO_4 на полярографе переменного тока. Потенциал пика Nb^{V} — 0,85 В относительно донной ртути.

Реактивы

Стандартный раствор ниобия, 1 мл соответствует 0,1 мг ниобия. Готовят раствором металлического ниобия в HF.

Фосфорная кислота, концентрированная.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Выполнение определения. Анализируемый материал (0,1—0,5 г) растворяют в HF с добавлением HNO_3 в платиновой чашке при нагревании и раствор упаривают до минимального объема. Добавляют 9 мл H_3PO_4 и нагревают 40 мин до полного удаления HF, HNO_3 , H_2O . К охлажденному остатку прибавляют 1 мл воды и полярографируют в пределах —0,5—1,1 В. Содержание ниобия находят по калибровочному графику, построенному в пределах концентраций Nb 0,1—0,5 мг/мл.

Литература

1. Котляр Е. Е., Назарчук Т. Н. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 474—479.
2. Kanzelmeyer J. H., Ryan J. O., Freund H. J. *Am. Chem. Soc.*, 1956, v. 78, p. 3020—3023.
3. Kanzelmeyer J. H., Freund H. *Anal. Chem.*, 1953, v. 25, p. 1807—1809.
4. Алимарин И. П., Гибало И. М., Цинь Гуан-жун. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 60—64.
5. Алимарин И. П., Подвальная Р. Л. ЖАХ, 1946, т. 1, с. 30—46.
6. Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. *Технический анализ в металлургии*. М., Металлургиздат, 1963. 287 с.
7. Дорош В. М. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 250—252.
8. Mundy R. J. *Anal. Chem.*, 1955, v. 27, p. 1408—1412.
9. Bacon A., Milner G. W. C. *Anal. Chim. Acta*, 1956, v. 15, p. 129—140.
10. Bukhsh M. N., Hume D. H. *Anal. Chem.*, 1955, v. 27, p. 116—118.
11. Ward F. N., Marranzino A. P. *Anal. Chem.*, 1955, v. 27, p. 1325—1328.
12. Савченко Г. С., Тананаев И. В. ЖПХ, 1946, т. 19, с. 1093—1106; 1947, т. 20, с. 385—390.
13. Алимарин И. П., Степанюк Е. И. Зав. лаб. 1956, т. 22, с. 1149—1153; 1958, т. 24, с. 1064—1065.
14. Grimaldi F. S., Schnepfe M. M. *Anal. Chem.*, 1958, v. 30, p. 2046—2049.
15. Алимарин И. П., Бурова Т. А. ЖПХ, 1945, т. 18, с. 289—293.
16. Telep G., Boltz D. F. *Anal. Chem.*, 1952, v. 24, p. 163—165.
17. Palilla F. C., Adler N., Hiskey C. F. *Anal. Chem.*, 1953, v. 25, p. 926—931.
18. Banks C. V. e. a. *Anal. Chem.*, 1957, v. 29, p. 995—998.
19. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Труды Всесоюзной конференции по аналитической химии. Т. 2, 1943. См. с. 333—357; Зав. лаб., 1938, т. 7, с. 913—916.
20. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. *Anal. Chim. Acta*, 1959, v. 21, p. 330—333.
21. Majumdar A. K., Ray Chowdhury J. B. *Anal. Chim. Acta*, 1958, v. 19, p. 18—22.
22. Пономарев А. И., Шескольская А. Я. ЖАХ, 1957, т. 12, с. 355—358.
23. Пономарев А. И., Шескольская А. Я. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 67—70.
24. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. *Anal. Chim. Acta*, 1958, v. 19, p. 23—26.
25. Majumdar A. K., Mukherjee A. K. *Anal. Chim. Acta*, 1959, v. 21, p. 245—247.
26. Langmyhr F. J., Hongslo T. *Anal. Chim. Acta*, 1960, v. 22, p. 301—305.
27. Алимарин И. П., Петрухин О. М., Цзэ Юнь-сян ДАН СССР, 1961, т. 136, с. 1073—1074.
28. Гибало И. М., Восков В. С., Лобанов Ф. И. ЖАХ, 1970, т. 25, с. 1918—1921.
29. Алимарин И. П., Фрид Б. И. Зав. лаб., 1938, т. 7, с. 1109—1116.
30. Платонов М. С., Кривошлыков Н. Ф., Макаров А. А. ЖОХ, 1936, т. 6, с. 1815—1817.
31. Кривошлыков Н. Ф., Платонов М. С. ЖПХ, 1937, т. 10, с. 184—191.
32. Алексеевская Н. В., Платонов М. С. ЖПХ, 1937, т. 10, с. 2139—2143.
33. Hunt E. C., Wells R. A. *Analyst*, 1954, v. 79, p. 345—350.
34. Norwitz G., Codell M., Mikula J. *Anal. Chim. Acta*, 1954, v. 11, p. 173—182.
35. Добкина Б. М., Малютина Т. М. Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 1336—1343.
36. Dinnin J. *Anal. Chem.*, 1953, v. 25, p. 1803—1807.

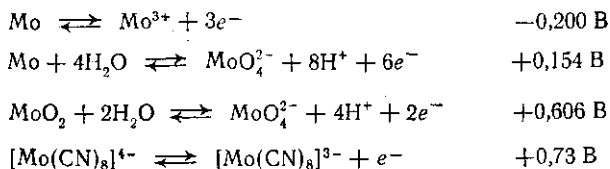
37. Чернышов Ю. А., Грешин Р. С., Поляков К. С. Зав. лаб., 1956, т. 22, с. 637—639. Сборник научных трудов научно-исследовательского института редких и малых металлов. Т. 2. М., Металлургиздат, 1959. См. с. 22—30.
38. Schoeller W. R. The Analytical Chemistry of Tantalum and Niobium. London, Chapman & Hall, 1937.
39. Анализ минерального сырья, изд. 3-е. Под ред. Ю. Н. Кислович и Ю. В. Морачевского. М., Госиздат, 1959. См. с. 678—680.
40. Das M. S., Venkates warly Ch., Athavale V. T. Analyst, 1956, v. 81, p. 249—252.
41. Бюкова В. С. ДАН СССР, 1938, т. 18, с. 653—657.
42. Poltovsky V. Coll. Czech. Chem. Soc., 1958, v. 23, p. 1774—1781.
43. Зинковский Ф. В. ЖАХ, 1956, т. 11, с. 269—277, с. 553—559.
44. Назаренко В. А., Шустова М. Б. Зав. лаб., 1957, т. 23, с. 1283, 1284; Сборник научных трудов научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГНРЕМЛЕТ). Т. 2. М., Металлургиздат, 1959. с. 51—52.
45. Luke H. C. Anal. Chem., 1959, v. 31, p. 904—906.
46. Никитина Е. Н. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 72—78.
47. Lössner E., Pöschel R. Mikrochim. Acta, 1963, p. 560—561.
48. Lössner E. Chemist-Analyst, 1962, v. 51, p. 14.
49. Еликин С. В., Победина Л. Н. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 189—195.
50. Lössner E. Talanta, 1963, v. 10, p. 1229—1233.
51. Pöschel R., Lössner E. Z. anorg. Chem., 1964, Bd. 326, S. 317—320.
52. Кучинская Г. И., Добкова Г. М., Еликин С. В. ЖАХ, 1970, т. 25, с. 742—745.
53. Еликин С. В., Резова А. Т. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 1078—1081.
54. Еликин С. В., Победина Л. Н., Резова А. Т. Зав. лаб., 1971, т. 37, с. 524—525.
55. Еликин С. В., Малюгина Л. С. ЖАХ, 1969, т. 24, с. 1524—1533.
56. Бабко А. К., Шоткало Н. М. ЖАХ, 1968, т. 17, с. 1058—1071.
57. Еликин С. В., Победина Л. Н. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 734—738.
58. Ашмарин Н. Н., Хоче С.-и. Вести МГУ. Серия 11. Химия, 1964, № 1, с. 65—66.
59. Ашмарин Н. П., Хоче С.-и. Вести МГУ. Серия 11. Химия, 1964, № 2, с. 41—44.
60. Belekav G. K., Athavale V. T. Analyst, 1957, v. 82, p. 630—631.
61. Поддубков Н. С., Комоченко Л. Н., Лозур Р. С. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 396—401.
62. Павлова Н. Н., Блод И. А. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 1305—1307.
63. Насадоров А. Н., Бельков Л. А. В сб.: Современные методы химического и спектрального анализа материалов. М., «Металлургия», 1967, с. 180—183.
64. Добкина Б. М. и др. Зав. лаб., 1973, т. 39, с. 671—672.
65. Лозур Р. С., Поддубков Н. С. Зав. лаб., 1959, т. 25, с. 903—906.
66. Аляксин П. П., Саввин С. Б., Дедков Ю. М. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 328—336.
67. Саввин С. Б., Рожков П. Н., Ермаков Ю. Г. ЖАХ, 1968, т. 21, с. 1423—1426.
68. Добкина Б. М., Дымова Н. С., Насадорова Г. Б. ЖАХ, 1968, т. 24, с. 1838—1841.
69. Altman I. P., Savvin S. B., Okhannova L. A. Talanta, 1968, v. 15, p. 601—608.
70. Саввин С. Б., Протищева Р. Ф., Оганова Л. А. ЖАХ, 1969, т. 24, с. 1534—1542.
71. Герхардт Л. Н. и др. Зав. лаб., 1973, т. 39, с. 709—712.
72. Stevenson P. C., Hicks H. G. Anal. Chem., 1953, v. 25, p. 1517—1519.
73. Hicks H. G., Gilbert R. S. Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 1205—1206.
74. Leddicotte G. W., Moore F. L. J. Am. Chem. Soc., 1952, v. 74, p. 1618.
75. Ellenberg J. Y., Leddicotte G. W., Moore F. L. Anal. Chem., 1954, v. 26, p. 1045—1047.
76. Scadden E. M., Bailou N. E. Anal. Chem., 1963, v. 35, p. 1602.
77. Morris D. F., Scargill D. Anal. Chim. Acta, 1956, v. 14, p. 57—61.
78. Рабинович Д. И., Вольский М. П. ЖАХ, 1969, т. 24, с. 700—704.
79. Moore F. L. Anal. Chem., 1956, v. 27, p. 70—72.
80. Conry A. T., Maddock A. G. J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, v. 10, p. 289—306.

81. Елинсон С. В., Петров К. И., Резова А. Т. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 576—579.
82. Scott J. A. P., Magee R. J. Talanta, 1958, v. 1, p. 329—334.
83. Williams A. F. J. Chem. Soc., 1952, p. 3155—3163.
84. Burstall F. H., Williams A. F. Analyst, 1952, v. 77, p. 983—996.
85. Blasius E., Czekay A. Z. anal. Chem., 1957, Bd. 156, S. 81—100.
86. Руденко Н. П., Калинкина О. М. ЖНХ, 1957, т. 2, с. 959—960.
87. Альтшуллер О. В., Субботина Е. А., Афанасьева А. Ф. ЖНХ, 1958, т. 3, с. 1192—1199.
88. Mercer R. A., Wells R. A. Analyst, 1954, v. 79, p. 339—345.
89. Курбатов Д. И. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 743—744; 1964, т. 16, с. 36—38.
90. Курбатов Д. И., Илькова С. Б. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 483—488.
91. Захария Н. Ф. Сборник научных трудов научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ). М., Металлургиздат, Т. 2. 1959, с. 351—356.
92. Гибало И. М. Аналитическая химия ниобия и тантала. М., «Наука», 1967. 352 с.
93. Елинсон С. В. Спектрофотометрия ниобия и тантала. М., Атомиздат, 1973. 288 с.
94. Назаренко В. А., Ягнятинская Г. Я., Антонович В. П. ЖАХ, 1974, т. 29, с. 1977—1980.

МОЛИБДЕН Mo

Молибден проявляет в соединениях положительную валентность 2, 3, 4, 5 и 6. Наибольшее значение имеют соединения шести-, пяти- и трехвалентного молибдена.

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при температуре 25 °C имеют следующие значения (относительно потенциала стандартного водородного электрода):



В растворах наиболее устойчивы соединения молибдена(VI). В солянокислых растворах (4 н. HCl) вполне устойчивы на воздухе также соединения молибдена(V). При понижении кислотности тенденция к окислению кислородом воздуха соединений молибдена(V) повышается. В щелочных растворах ионы молибдена(V) окисляются очень легко.

Ионы молибдена(IV) стабилизируются в форме очень устойчивого цианидного комплекса $[\text{Mo}(\text{CN})_6]^{4-}$.

Соединения молибдена(III) довольно устойчивы в растворах по отношению к окислению кислородом воздуха при высокой концентрации соляной кислоты (9 н. HCl) вследствие образования кирпично-красных комплексных ионов: $[\text{MoCl}_6]^{3-}$, $[\text{MoCl}_5]^{2-}$ и др. В среде 2,5—4 н. HCl существуют гидратированные ионы Mo^{3+} зеленого цвета в равновесии с галогенидными комплексными ионами Mo^{III} (равновесие между этими ионами устанавливается медленно). Ионы Mo^{3+} окисляются очень легко. Ионы молибдена(III) в среде H_2SO_4 окисляются значительно легче, чем в среде HCl. В сернокислых растворах существуют только зеленые ионы молибдена(III). Ионы молибдена(III) образуют комплексы с ионами $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, SCN^- (например, $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^{3-}$ желтого цвета).

Соединения молибдена(II) неустойчивы в растворах.

При восстановлении ионов Mo^{VI} в слабосолянокислом растворе (<2 н. HCl) образуются интенсивно окрашенные голубые соединения (в форме коллоидного раствора или осадка), в которых

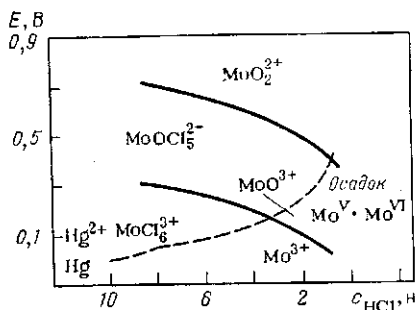
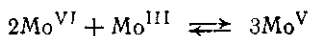


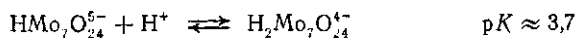
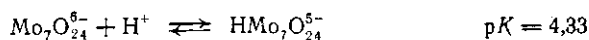
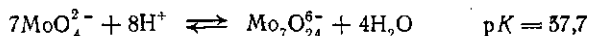
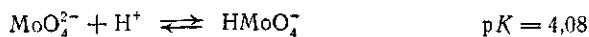
Рис. 5. Зависимость значений реальных потенциалов систем $\text{Mo}^{\text{VI}}/\text{Mo}^{\text{V}}$, $\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{III}}$ и $\text{Hg}^{\text{II}}/\text{Hg}$ от концентрации соляной кислоты.

ребро и ртуть восстанавливают ионы Mo^{VI} до ионов Mo^{V} и Mo^{III} в зависимости от концентрации HCl (рис. 5). Металлический цинк восстанавливает в среде разбавленной кислоты ионы Mo^{VI} до ионов Mo^{III} . Растворы солей хрома(II) восстанавливают ионы молибдена(VI) в солянокислой и сернокислой средах сначала до ионов пятивалентного, а затем трехвалентного молибдена [1]. На этой реакции основаны потенциометрические методы титрования ионов молибдена с индикаторным вольфрамовым электродом. Ионы молибдена(III) при определенных условиях количественно восстанавливают ионы молибдена(VI) до ионов молибдена(V):



Растворы солей молибдена(III) применяют для потенциометрического титрования ионов молибдена(VI) в присутствии ионов других элементов [2, 3].

Восстановители (Zn , Sn^{II} , Fe^{II} и др.) в слабокислых растворах восстанавливают молибдаты до молибеновой сини [4], которая содержит Mo^{V} и Mo^{VI} . В щелочных растворах ($\text{pH} \geq 7$) находятся ионы молибдата MoO_4^{2-} , в слабокислых — ионы $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Возможно образование и других полимеризованных анионов шестивалентного молибдена:



При подщелачивании ионы полимолибдата переходят в ионы MoO_4^{2-} . Гидролиз ионов MoO_4^{2-} описан в литературе [5].

В кислых растворах также существуют различные полимеризованные катионы шестивалентного молибдена.

Молибденовая кислота в форме H_2MoO_4 бесцветна; кристаллогидрат $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — желтого цвета. Молибденовая кислота выпадает в осадок при подкислении концентрированных растворов молибдата; при дальнейшем добавлении кислоты осадок растворяется (в отличие от вольфрамовой кислоты). Молибденовая и парамолибденовые кислоты легко растворимы в щелочах.

Молибден(VI) образует комплексные соединения с хлор-, фтор-, оксалат-, тартрат- и цитрат-ионами. Известны многочисленные комплексные соединения с ортодифенолами и органическими веществами, содержащими сульфгидрильные группы.

Молибдаты большинства металлов (PbMoO_4 , Hg_2MoO_4 , Ag_2MoO_4 , CaMoO_4 и др.) мало растворимы в воде. Растворимы только молибдаты щелочных металлов. Нитрат или ацетат серебра осаждают ионы MoO_4^{2-} из разбавленного уксуснокислого раствора в виде белых осадков ($pL_{\text{Ag}_2\text{MoO}_4} = 10,5$). В присутствии избытка H_2O_2 осадок не образуется.

Бензидин образует с ионами MoO_4^{2-} , а также WO_4^{2-} и SO_4^{2-} малорастворимые кристаллические соли белого цвета.

Сероводород в кислых растворах частично восстанавливает ионы MoO_4^{2-} , при этом появляется голубое окрашивание и выделяется бурый осадок $\text{MoS}_2 + \text{MoS}_3$.

Сульфид аммония образует с MoO_4^{2-} красно-бурый раствор сульфосоли (MoS_4^{2-}); при его подкислении до $\text{pH} = 6-7$ выделяется сульфид MoS_3 черного цвета. Осадок мало растворим в разбавленной соляной кислоте, растворим в растворе сульфида аммония.

Перекись водорода окрашивает твердый молибдат аммония, предварительно увлажненный разбавленным раствором аммиака, в розовый или красный цвет вследствие образования пероксимолибдата [6]. Мешают Ti^{IV} и V^{V} .

В солянокислых растворах KSCN образует с ионами Mo^V соединение карминово-красного цвета, экстрагируемое эфиром и другими органическими растворителями [7, 8]. При добавлении к раствору аммиака окрашивание исчезает, при подкислении появляется снова. В форме роданидных комплексов молибден обнаруживают и определяют фотометрически в разнообразных объектах. Большие количества молибдена определяют дифференциальным методом [9].

Молибденовая кислота при определенных условиях образует гетерополикислоты с фосфорной, мышьяковой, ванадиевой, кремневой, германиевой и другими кислотами. Фосфат аммония осаждают из азотнокислых растворов молибдата осадок молибдофосфата аммония желтого цвета. Осадок мало растворим в азотной кислоте, растворим в щелочах с разложением.

Молибдофосфат в кислом растворе легко восстанавливается, например SnCl_2 , до интенсивно окрашенной молибденовой сини.

В форме молибденовых гетерополиокислот обнаруживают и фотометрически определяют германевую, фосфорную, мышьяковую и кремневую кислоты.

Молибдат после восстановления реагирует с 2,2-дипиридилем с образованием интенсивно красных растворов [10]. Это используют для высокочувствительного обнаружения молибдена. Чувствительность обнаружения понижают ионы WO_4^{2-} вследствие образования вольфрамовой сини. Мешают Fe^{II} , Fe^{III} , SeO_3^{2-} , TeO_3^{2-} и TeO_4^{2-} .

α -Бензоинноксим осаждает Mo^{VI} , а также W^{VI} и V^{V} из сильно-кислых растворов. Осадок, образуемый молибденом, нерастворим в 20%-ной серной кислоте [8, 11, 12]. Реагент применяют для обнаружения и количественного отделения молибдена от большого числа элементов. Если при добавлении 2%-ного раствора реагента к исследуемому раствору осадок или муть не образуются, то можно считать, что ионы MoO_4^{2-} (и WO_4^{2-}) отсутствуют.

ЭДТА образует с ионами Mo^{VI} и Mo^{V} соединения [13—15] с молярным соотношением компонентов 1 : 2. Соединение ЭДТА с Mo^{VI} сильно диссоциировано в растворе и существует только в слабокислой среде. Соединение Mo^{V} более устойчиво; оно существует как в кислой, так и в слабощелочной среде ($\text{pH} = 0,3\text{—}10$) и применяется для комплексонометрического определения молибдена [14, 16, 17].

о-Дифенолы (пирокатехин, тирон, стильбазо), производные 2,3,7-триокси-6-флуорона и др. реагируют с ионами Mo^{VI} в нейтральных или слабокислых растворах с образованием окрашенных соединений, в некоторых случаях малорастворимых. Тирон образует с ионами молибдата два растворимых соединения желтого цвета: одно с молярным соотношением 1 : 1 при $\text{pH} = 3,5\text{—}4,5$ (максимум светопоглощения при 322 нм) и другое с молярным соотношением 1 : 2 при $\text{pH} = 6\text{—}8$ (максимум светопоглощения при 390 нм). Молярный коэффициент поглощения второго соединения в присутствии 500-кратных количеств реагента — $6,5 \cdot 10^3$. Окраска раствора появляется мгновенно и устойчива длительное время [18—20]. С Mo^{V} реагент также образует растворимые окрашенные соединения с максимумом светопоглощения при 332 нм и молярным коэффициентом поглощения $4,2 \cdot 10^3$ [20]. Реагент применяют для фотометрического определения молибдена [8, 21, 22] и для его обнаружения.

Стильбазо реагирует с ионами Mo^{VI} и Mo^{V} при $\text{pH} = 2$ с образованием соединений интенсивно фиолетового цвета. Реагент применяют для фотометрического определения молибдена [23].

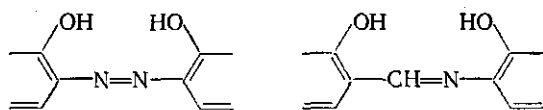
8-Оксихинолин образует с Mo^{V} два соединения [24]; при комнатной температуре ($\text{pH} \approx 3$) из растворов выпадает зеленовато-желтый осадок $\text{H}_2\text{Mo}_4\text{O}_{11} \cdot (\text{C}_9\text{H}_7\text{ON})_7 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$; при кипячении рас-

твора ($\text{pH} = 3,8-4,4$) выделяется черный тонкий осадок $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. С этим реагентом фотометрически определяют молибден в среде 50%-ного ацетона. Растворы $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в хлороформе имеют два максимума светопоглощения — при 397,5 нм ($\epsilon = 1,65 \cdot 10^4$) и при 550 нм ($\epsilon = 9,5 \cdot 10^3$). Раствор $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ имеет один максимум светопоглощения при 395 нм ($\epsilon = 1,82 \cdot 10^4$).

Реагент применяют для экстракционно-фотометрического определения молибдена в сталях, сплавах циркония, бериллия, оксидах тория и урана [25].

8-Оксихиолин-5-сульфокислота образует с Mo^{V} при $\text{pH} = 3-4,5$ растворимое, очень устойчивое соединение красного цвета с максимумом светопоглощения при 540 нм (молярный коэффициент поглощения $5,2 \cdot 10^3$). Реагент пригоден для фотометрического определения молибдена в присутствии вольфрама и других элементов [26].

Азосоединения и азометиновые соединения, содержащие атомные группировки



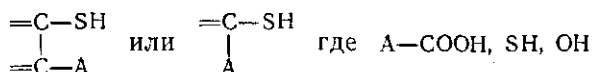
образуют с ионами молибдена (VI) характерно окрашенные соединения. Эти реагенты позволяют обнаруживать и фотометрически определять молибден [27]. Так, люмогаллион [2,2',4'-триокси-5-хлор-(1-азо-1')-бензол-3-сульфокислота] взаимодействует с ионами молибдата в молярном соотношении 1:1. При этом образуется интенсивно окрашенное устойчивое внутрикомплексное соединение [28]. Истинный молярный коэффициент поглощения растворов соединения при 510 нм $(1,13 \pm 0,19) \cdot 10^4$. Предел обнаружения молибдена 0,05 мкг/мл [28]. Реагент применяется для фотометрического определения следов молибдена. Определению не мешают Ca, Mg, Co, Zn, Cd, Ni, Mn^{II} , Cr^{III} , Ce^{IV} .

Очень селективна реакция молибдена с магнием ИРЕА в среде изоамилацетата [29].

Фенилгидразин $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ с молибдатом дает в уксуснокислых растворах соединение интенсивно-красного цвета, вероятно, вследствие окисления реагента до диазониевой соли, которая с избытком фенилгидразина образует азосоединение [30]. Реагент применяют для обнаружения и фотометрического определения молибдена. В растворе должны отсутствовать сильные окислители и сильные восстановители. Ионы WO_4^{2-} мешают определению при их концентрации больше 1%.

Серусодержащие органические вещества различных классов взаимодействуют с Mo^{VI} и Mo^{V} с образованием окрашенных соединений.

Серусодержащие органические вещества, имеющие следующие группировки:



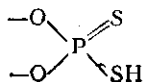
представляют в большинстве случаев ценные аналитические реагенты на Mo^{VI} и Mo^{V} . Эти группы могут находиться в соединениях ароматического или алифатического ряда [31].

Тиогликолевая кислота HSCH_2COOH взаимодействует с Mo^{VI} (при $\text{pH} = 3-6$) и с Mo^{V} ($\text{pH} \approx 2$ в солянокислой среде) в молярном отношении 1:2, образуя характерно окрашенные соединения [32—34]. При $\text{pH} < 3$ реагент восстанавливает Mo^{VI} до Mo^{V} и образуется окрашенное соединение $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{SCH}_2\text{COOH})_4$. Растворы соединения реагента с Mo^{VI} при $\text{pH} = 4$ характеризуются максимумом светопоглощения при 365 нм (молярный коэффициент поглощения $4,4 \cdot 10^3$); для соединения Mo^{V} при $\text{pH} = 0,6$ и 1,8 максимум светопоглощения находится при 352 нм (молярный коэффициент поглощения $2,4 \cdot 10^3$).

Аналогично тиогликолевой кислоте с ионами молибдена (VI и V) взаимодействуют тиояблочная (меркаптоянтарная) кислота $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH(SH)-COOH}$, 2,3-димеркаптопропионовая кислота $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH(SH)COOH}$ [35—37], а также 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия $\text{CH}_2(\text{SH})\text{CH(SH)CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ [38] и *n*-меркаптоацетамид-бензолсульфонат натрия $\text{HSCH}_2\text{CONH-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{Na}$ [39]. Все эти реагенты применяют для обнаружения и фотометрического определения молибдена в присутствии других элементов. С помощью *n*-фенетидид-1-меркаптопропионовой кислоты молибден определяют в сталях на фоне других элементов [40]. Анионные комплексы пентавалентного и шестивалентного молибдена с тиогликолевой и тиояблочной кислотами в виде дифенилгуанидиневых солей экстрагируются некоторыми органическими растворителями, лучше всего смесью изоамилового спирта с хлороформом. К одному комплексному аниону Mo^{V} с тиогликолевой или тиояблочной кислотами присоединяется один, а в случае Mo^{VI} — два катиона дифенилгуанидиния [41]. Разработан экстракционно-фотометрический метод определения молибдена в виде дифенилгуанидиниевой соли соединения Mo^{V} с тиогликолевой кислотой.

Толуол-3,4-дитиол взаимодействует с Mo^{VI} (а также W^{VI}) с образованием малорастворимых в воде характерно окрашенных соединений, растворимых в некоторых органических растворителях. Реагент применяют для обнаружения и фотометрического определения молибдена [42, 43].

Диалкил- и диарилдитиофосфорные кислоты, содержащие атомную группировку



взаимодействуют в кислой среде с ионами Mo^{VI} с образованием интенсивно окрашенных соединений неизвестного состава [32]. Реагенты применяют для обнаружения Mo^{VI} в присутствии ионов вольфрама и других элементов [44, 45]. Молибден (V) не образует окрашенных соединений с этими реагентами.

Различные ксантогенаты ROC(S)SNa и дитиокарбаматы $\text{R}_2\text{NC(S)SNa}$ взаимодействуют с ионами Mo^{VI} в кислых растворах с образованием интенсивно окрашенных соединений, экстрагируемых органическими растворителями [8]. Реагенты используют для обнаружения, фотометрического и титриметрического определения молибдена.

Полярографический метод позволяет определять молибден при его небольших концентрациях. Молибден дает каталитическую волну на фоне $1 \text{ M HClO}_4 + 0,75 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при $E_{\text{г}} = -0,18 \text{ В}$. Высота волны пропорциональна концентрации Mo в пределах $0,2\text{--}2 \text{ мкг/мл}$. Сначала молибден в виде цитратного комплекса отделяют от сопутствующих элементов методом ионообменной хроматографии на катионите КУ-2 в водородной форме. Полярографический метод применяют для определения молибдена в рудах и других материалах.

Малые количества молибдена концентрируют соосаждением с таннином и метиловым фиолетовым [46, 47].

Обзор методов обнаружения и количественного определения молибдена описан в литературе [8, 48].

Выделение следов молибдена соосаждением

Ионы молибдена вместе с ионами вольфрама и некоторых других сопутствующих элементов выделяют с осадком, образованным таннином и метиловым фиолетовым. Полученный осадок озоляют, переводят ионы молибдена в раствор, затем выделяют их с осадком роданида метилового фиолетового из $0,2 \text{ M}$ раствора соляной кислоты при концентрации винной кислоты в растворе около $0,05 \text{ M}$. При втором соосаждении вместе с ионами молибдена ионы вольфрама выделяются только на $10\text{--}20\%$. Кроме вольфрама вместе с молибденом соосаждаются небольшие количества ионов Sn , Sb и Bi . Путем соосаждения удается выделить $95\text{--}100\%$ молибдена при разбавлении $1:10^2$.

После выделения молибден определяют фотометрически.

Реактивы

Гидрокарбонат натрия, кристаллический.

Карбонат натрия, 1% -ный раствор.

Соляная кислота, 6 н. раствор.

Таннин, 2% -ный раствор.

Метиловый фиолетовый, 2% -ный раствор.

Метиловый оранжевый, $0,1\%$ -ный раствор.

Серная кислота, разбавленная $1:1$.

Едкий натр, 1 н. раствор.

Винная кислота, кристаллическая.

Роданид аммония, кристаллический.

Промывной раствор I. К 1 л воды прибавляют 10 мл 6 н. соляной кислоты, 1 мг 2%-ного раствора танина и 5 мл 2%-ного раствора метилового фиолетового.

Промывной раствор II. К 1 л воды прибавляют 10 мл 6 н. соляной кислоты, 5 г роданида аммония, 5 г винной кислоты и 5 мл 2%-ного раствора метилового фиолетового.

Выполнение определения. Разложение породы (гранита). Навеску 1—2 г тонкоизмельченного гранита сплавляют в муфельной печи или на паяльной горелке с пятикратным количеством гидрокарбоната натрия. Плав выщелачивают 200—250 мл горячей воды, остаток отфильтровывают и промывают 50—100 мл раствора карбоната натрия. Раствор нейтрализуют соляной кислотой по метиловому оранжевому и прибавляют еще 10 мл избытка ее. Если в ходе анализа выпадает кремневая кислота, то ее отфильтровывают, осадок с фильтром озоляют, остаток сплавляют с гидрокарбонатом натрия.

Соосаждение с таннатом метилового фиолетового. К анализируемому раствору прибавляют 7,5 мл раствора танина, затем при перемешивании по каплям 15 мл раствора метилового фиолетового. Через 30 мин осадок отделяют на фильтре, смоченном промывным раствором I. Первые порции фильтрата пропускают через фильтр еще раз. Осадок промывают 3—4 раза промывным раствором I, переносят вместе с фильтром в тигель, смачивают несколькими каплями серной кислоты, обугливают фильтр под инфракрасной лампой и озоляют в муфельной печи при температуре не выше 500 °С.

Соосаждение с роданидом метилового фиолетового. Остаток после озоления смачивают в тигле 3—5 каплями раствора едкого натра, прибавляют 2—3 мл воды, нагревают на водяной бане 20—30 мин, переносят раствор в стакан емкостью 500 мл, обмывая тигель 250 мл воды. Прибавляют раствор 7 г винной кислоты в 30 мл воды и 5 г роданида аммония в 10 мл воды, а затем 10 мл соляной кислоты. Если при этом раствор мутнеет, то его фильтруют. Медленно, по каплям, при перемешивании, добавляют к раствору 25 мл раствора метилового фиолетового, через 30—40 мин осадок отделяют на фильтре, смоченном промывным раствором II; осадок промывают 3—4 раза тем же раствором, переносят в тигель и озоляют. В остатке после растворения его в растворе едкого натра определяют молибден фотометрически, например в форме роданида.

Гравиметрическое определение молибдена с помощью α -бензоинноксима

α -Бензоинноксим (купрон) количественно осаждает ионы Mo^{VI} из уксуснокислого раствора, содержащего ацетаты, а также из растворов, содержащих 5% (объемн.) уксусной, фосфорной, азот-

ной, соляной или серной кислот. Осаждение ведут в присутствии бромной воды во избежание восстановления ионов Mo^{VI} до ионов Mo^{V} , которые не осаждаются реагентом. Для предотвращения осаждения избытка реагента в раствор вводят 20% ацетона. Осадок высушивают при 105°C и взвешивают в форме $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$.

Определению не мешают ионы Ag , Pb , Hg^{II} , Bi , Cu^{II} , Cd , As^{V} , Sb^{III} , Sn^{II} , Al , Fe^{II} , Fe^{III} , Ti , Zr , Cr^{III} , V^{IV} , Ce , U , Ni , Co , Mn , Zn ; вероятно, не мешают Te , Se , Re , Ru , Rh , Ir , Os , Pt . Мешают ионы Nb , Si , Pd , W и Ta , они загрязняют осадок и должны быть отделены. Влияние ионов V^{V} и Cr^{VI} устраняют восстановлением их сернистой кислотой или солью Мора. Полному осаждению молибдена мешают винная и фтористоводородная кислоты.

Метод применим для определения молибдена в сталях, не содержащих вольфрам.

α -Бензоинноксим — один из лучших реагентов для отделения молибдена от сопутствующих элементов.

Реактивы

Соль Мора, 5%-ный раствор в 5%-ной серной кислоте.

α -Бензоинноксим, 0,05 М раствор в смеси ацетона и воды (1:1).

Смесь ацетона и воды (1:1).

Серная кислота, плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$ и 1%-ный раствор.

Выполнение определения. К анализируемому раствору, содержащему 8—20 мг Mo^{VI} , прибавляют 1—1,5 мл серной кислоты плотностью $1,84 \text{ г/см}^3$, разбавляют раствор водой до объема 25 мл и прибавляют избыток раствора соли Мора для восстановления Cr^{VI} и V^{V} . Прибавляют по каплям при перемешивании 10 мл раствора α -бензоинноксима и оставляют на 10 мин. Раствор над осадком сливают через доведенный до постоянной массы фильтровальный тигель с пористым дном № 2 или № 3, осадок промывают декантацией 5 мл 1%-ной серной кислоты и переносят водой на фильтр. Следят за тем, чтобы осадок на фильтре был покрыт жидкостью. Затем стенки тигля и осадок промывают двумя порциями по 5 мл смеси ацетона и воды, высушивают при 105°C до постоянной массы и взвешивают в форме $\text{MoO}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N})_2$.

Примечание. Осадок можно прокалить в фарфоровом тигле в муфельной печи при $500\text{--}550^\circ\text{C}$ и взвесить в форме MoO_3 .

Комплексонометрическое определение молибдена

ЭДТА образует с ионами Mo^{V} прочное комплексное соединение с отношением компонентов 1:2, константа образования $(1,75 \pm 0,52) \cdot 10^{11}$. Восстановление Mo^{VI} до Mo^{V} проводят гидразином в сернокислой среде в присутствии избытка ЭДТА, который оттитровывают стандартным раствором соли цинка по эриохром

черному Т. В аликвотной части не должно быть больше 20 мг молибдена, так как растворы комплексоната молибдена интенсивно окрашены, что затрудняет установление точки эквивалентности.

Определению не мешают ионы марганца, щелочных и щелочно-земельных элементов. В присутствии винной кислоты и фторида калия, вводимых после восстановления Mo^{VI} , не мешают ионы Ti, Nb, Ta, W, Th, Al, Ce^{III} , La, U^{IV} . Определение возможно в присутствии хлорид-, сульфат-, нитрат-, фосфат-, ацетат-, тартрат- и цитрат-ионов.

Метод позволяет определить более 0,5 мг молибдена с ошибкой $\pm 0,2$ мг.

Метод применим для анализа сплавов, содержащих висмут, кадмий, кобальт, цинк, никель, медь, ртуть, ванадий, хром и свинец. При этом в одной порции раствора предварительно оттитровывают все сопутствующие элементы, не восстанавливая Mo^{VI} в другой — оттитровывают сумму молибдена (после его восстановления) и сопутствующих элементов.

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Сульфат цинка, 0,01 М раствор.

Сульфат гидразина, кристаллический.

Серная кислота, 6 н. раствор и разбавленная 1:1.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хлоридно-аммиачный буферный раствор, $\text{pH} = 10$. Растворяют в воде 54 г хлорида аммония, прибавляют 350 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют раствор водой до объема 1 л.

Эриохром черный Т. Смесь с хлоридом натрия в соотношении 1:150.

Винная кислота, кристаллическая.

Фторид натрия, кристаллический.

Метиловый красный, 0,2 г индикатора растворяют в 60 мл этанола и прибавляют 40 мл воды.

Сульфат цинка, 0,005 М раствор.

Выполнение определения. Определение молибдена в растворах. Исследуемый раствор, содержащий 25—50 мг молибдена в форме молибдата, разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 50 мл, перемешивают и отбирают пипеткой 10,0 мл раствора в коническую колбу из жаростойкого стекла емкостью 300 мл. Вводят в колбу 10 мл раствора ЭДТА, 3 г сульфата гидразина, 10 мл 6 н. серной кислоты, разбавляют смесь водой до объема 100 мл, нагревают и кипятят 5 мин. Раствор охлаждают, вводят 5 мл раствора аммиака, 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора и эриохром черный Т на кончике шпателя (20—30 мг). Титруют раствором сульфата цинка до перехода голубой окраски в сиреневую.

1 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен 1,92 мг молибдена.

Определение молибдена в сплавах. Навеску сплава, содержащую 10—50 мг молибдена, обрабатывают 10 мл сер-

ной кислоты (1:1) в стакане из жаростойкого стекла емкостью 50 мл при нагревании на песочной бане. Раствор количественно переносят в мерную колбу емкостью 50 мл, разбавляют водой до метки, перемешивают. Отбирают пипеткой 10 мл полученного раствора в коническую колбу емкостью 300 мл, прибавляют 20 мл раствора ЭДТА и нагревают на плитке до 70—80 °С. Раствор охлаждают, прибавляют 2 г винной кислоты, 5 мл раствора аммиака, 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора и перемешивают. Вводят в колбу на кончике шпателя 20—30 мг эриохром черного Т и титруют раствором сульфата цинка до перехода голубой окраски в сиреневую. Отмечают объем (V_1) раствора ЭДТА, израсходованного на титрование компонентов сплава (Bi, Cd, Co, Ni, Zn, V^{IV}, Cr^{III}, Pb).

В другую коническую колбу емкостью 300 мл отбирают пипеткой 10 мл раствора сплава, вводят в колбу 20 мл раствора ЭДТА, 5 мл 6 н. серной кислоты, 3 г сульфата гидразина, 2 г винной кислоты, разбавляют смесь 60—70 мл воды, нагревают и кипятят 5 мин. Раствор охлаждают, нейтрализуют 5 мл раствора аммиака, вводят 20 мл хлоридно-аммиачного буферного раствора, на кончике шпателя вносят эриохром черный Т и оттитровывают избыток ЭДТА раствором сульфата цинка до перехода голубой окраски в сиреневую. Отсчитывают объем V_2 раствора ЭДТА, израсходованного на титрование молибдена и остальных компонентов сплава.

Разность объемов $V_2 - V_1$ соответствует объему ЭДТА, прореагировавшей молибденом.

Примечание. В методике указаны количества реагентов для определения молибдена в сплавах при его содержании 8—40% из навески 0,025—0,05 г; если молибден присутствует в меньших количествах, его предварительно отделяют, так как указанного количества ЭДТА недостаточно для связывания всех компонентов сплава. Малые количества молибдена можно определить комплексонометрически, оттитровывая избыток ЭДТА раствором сульфата циркония в 0,3 н. серной кислоте в присутствии ксиленолового оранжевого.

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в сталях роданидным методом

Роданиды образуют в кислом растворе с Mo^V окрашенные соединения, состав которых зависит от концентрации роданида. Ионы Mo^{VI} восстанавливают до ионов Mo^V хлоридом олова (II), иодидом калия, аскорбиновой кислотой или тиокарбамидом в присутствии солей меди (II) и другими восстановителями. В зависимости от концентрации роданида могут образоваться соединения с молярным соотношением Mo : SCN от 1 : 1 до 1 : 6. Наиболее интенсивно окрашены соединения с молярным соотношением Mo : SCN = 1 : 5 (молярный коэффициент поглощения $1,50 \cdot 10^4$) и Mo : SCN = 1 : 6 (молярный коэффициент поглощения $1,26 \cdot 10^4$). Роданидные соединения Mo^V экстрагируются диэтиловым эфиром и другими экстрагентами.

Определению не мешают ионы Al, Co, U, Ta, Na, K, Si, Ca, Mg, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Zn, As, Ag, Sn, Sb, Hg. Ионы Fe^{III} и Cu^{II} усиливают интенсивность окраски, вероятно, вследствие образования многоядерных роданидных комплексов, содержащих молибден и железо (или медь) в молярном соотношении 1:1. Мешающее влияние вольфрама устраняют введением винной кислоты, препятствующей образованию его роданидных комплексов.

Реактивы

Стандартный раствор молибдата натрия (аммония), 1 мл соответствует 0,1 мг молибдена.

Серная кислота, разбавленная 1:4 и 1:1.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Винная (лимонная) кислота, кристаллическая.

Едкий натр, 10%-ный раствор.

Роданид калия, 5%-ный раствор.

Хлорид олова(II), 35%-ный раствор. 350 г $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ растворяют при нагревании в 300 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, прозрачный раствор разбавляют 800 мл воды и прибавляют несколько кусочков металлического олова.

Диэтиловый эфир.

Сульфат железа(III), 8%-ный раствор в 1 н. серной кислоте.

Построение калибровочного графика. В пять делительных воронок емкостью 50 мл вводят по 3 мл раствора сульфата железа(III), 0,5—2,5 мл с интервалом 0,5 мл стандартного раствора молибдата натрия, по 5 мл серной кислоты (1:1), по 5 мл раствора роданида калия и энергично встряхивают 2—3 мин. Затем прибавляют по 5 мл раствора хлорида олова и вновь энергично встряхивают 1—2 мин. При этом растворы постепенно окрашиваются в янтарный или красновато-бурый цвет.

Прибавляют к окрашенным растворам по 10—12 мл диэтилового эфира, экстрагируют соединение молибдена 2—3 мин, эфирный слой сливают в сухие мерные колбы емкостью 25 мл и повторяют экстрагирование диэтиловым эфиром. Эфирные экстракты разбавляют диэтиловым эфиром до объема 25 мл и измеряют их оптическую плотность на фотоэлектроколориметре в кюветах, закрытых крышками для предотвращения испарения эфира. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 0,05—0,25 г стали (0,05—0,1% молибдена) помещают в стакан емкостью 100 мл, прибавляют 10 мл серной кислоты (1:4) и нагревают до 60—70°C. Прибавляют к раствору 2 мл перекиси водорода, кипятят раствор несколько минут для окисления карбидов, фильтруют через бумажный фильтр для удаления углерода, нерастворимый остаток промывают водой и отбрасывают. Фильтрат и промывные воды объединяют и выпаривают в стакане до объема 10—15 мл. В случае углеродистых и легированных сталей или сталей, содержащих вольфрам, остаток не отфильтровывают. Прибавляют к раствору 0,5 г винной кислоты, если сталь содержит вольфрам; нейтрализуют раствором едкого натра до $\text{pH} = 8-9$ по универсальной индикаторной бумаге, прибавляют 5 мл серной кислоты (1:1) и переносят в делительную воронку емкостью 50 мл. Прибавляют 5 мл

раствора роданида калия и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание молибдена находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в сталях с помощью *n*-фенетидид-1-меркаптопропионовой кислоты

n-Фенетидид-1-меркаптопропионовая кислота образует с ионами Mo^{V} и Mo^{VI} соединения желтого цвета, нерастворимые в воде, но растворимые в органических растворителях. Соединение с Mo^{V} образуется в интервале $\text{pH} = 0,7-6$; оптическая плотность экстрактов максимальна при pH водной фазы $1,6-3,8$ (концентрация молибдена $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрация реагента $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Ионы Mo^{VI} взаимодействуют с *n*-фенетидид-1-меркаптопропионовой кислотой при $\text{pH} = 0-6$, оптическая плотность экстрактов максимальна в интервале $\text{pH} = 0,5-4$ (концентрация молибдена $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, концентрация реагента $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л). Избыток реагента не восстанавливает ионы молибдена (VI) при кислотности 0,3 HCl; постепенное окисление соединения молибдена (V) начинается при $\text{pH} \approx 4$.

В качестве экстрагента лучше применять смесь изоамилового спирта и бензола (1:1). Максимум светопоглощения экстракта — при 355—360 нм, молярные коэффициенты поглощения $2,7 \cdot 10^3$ (для соединения Mo^{V}) и $4,6 \cdot 10^3$ (для соединения Mo^{VI}), молярное отношение молибдена и реагента равно 1:2 независимо от валентности молибдена. Оптическая плотность экстрактов пропорциональна концентрации молибдена в пределах 10—200 мкг в 5 мл растворителя.

Определению не мешают ионы Fe^{III} , Cr, Ti, Co, Ni, Zn, Al, а также W (при стократном количестве); мешают ионы Cu.

Реактивы

Стандартный раствор парамolibдата натрия, 1 мл соответствует 25 мкг молибдена.

n-Фенетидид-1-меркаптопропионовая кислота, 1%-ный раствор в смеси изоамилового спирта и бензола (1:1).

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 50 мл вводят 1—8 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора парамolibдата натрия, по 0,5 мл соляной кислоты и воду до объема 10 мл, после чего прибавляют по 5 мл раствора реагента. Встряхивают 30 мин, органическую фазу сливают в сухие кюветы и измеряют оптическую плотность при 360 нм на спектрофотометре или фотоэлектрокolorиметре относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску стали 0,1 г помещают в стакан емкостью 50 мл, прибавляют 5—6 мл соляной кислоты,

умеренно нагревают на песочной бане. Если сталь растворяется не полностью, в стакан вводят 1—2 мл азотной кислоты. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в 5 мл соляной кислоты, раствор переносят в мерную колбу емкостью 500 мл и разбавляют водой до метки. В делительную воронку емкостью 50 мл отбирают 1—10 мл полученного раствора, разбавляют водой до объема 10 мл, вводят соляную кислоту до ее концентрации в растворе около 0,3 н. и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание молибдена находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена с помощью 8-оксихинолина

Молибден количественно и селективно экстрагируется хлороформом в виде соединения с 8-оксихинолином из сернокислых растворов с $\text{pH} = 0,85$. Экстракт в хлороформе имеет максимум светопоглощения при 385 нм, поэтому метод можно применять как для отделения, так и спектрофотометрического определения молибдена. Определению 50—200 мкг молибдена не мешают 5 г U, 4 г Th, 3 г Mg, по 2 г Al, Be, Fe, Zr, 1 г Zn, 90 мг Cr, 46 мг Ni, 45 мг Cu, 10 мг Ti, 8,5 мг Mn, 1 мг Co, 0,5 мг $\text{Sb}^{\text{III, V}}$, Pb, V, $\text{As}^{\text{III, V}}$, 0,05 мг Bi, 0,025 мг Si, 0,005 мг Cd, Ag. Мешают галогениды и больше 100 мкг W, Nb и Ta. Ниобий и тантал маскируют фторидом натрия или осаждают в виде гидрооксидов.

Метод пригоден для определения $\geq 5 \cdot 10^{-3}\%$ молибдена в сталях, циркониевых и бериллиевых сплавах, окислах тория и урана.

Реактивы

Стандартный раствор молибдата натрия, 1 мл соответствует 10 мкг молибдена.

Серная кислота, 2 н. раствор и раствор с $\text{pH} = 0,85$.

8-Оксихинолин, 4%-ный раствор, подкисленный серной кислотой до $\text{pH} = 0,85$.

Хлорид аммония, 4%-ный раствор, подкисленный до $\text{pH} = 0,85$ серной кислотой.

Хлороформ.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 1—5 мл стандартного раствора молибдата натрия с интервалом 1 мл, подкисляют 2 н. серной кислотой до $\text{pH} = 0,85$, разбавляют раствором серной кислоты с $\text{pH} = 0,85$ до объема 60 мл и вводят 25 мл раствора 8-оксихинолина. Прибавляют 20 мл хлороформа и экстрагируют молибден в течение 2 мин. Органическую фазу переносят в другую делительную воронку, содержащую 50 мл 4%-ного раствора хлорида аммония, и вновь встряхивают 2 мин. Органический слой фильтруют через бумажный фильтр и измеряют оптическую плотность при 385 нм в кювете с толщиной слоя 4 см относительно хлороформа. По полученным данным строят калибровочный график.

Примечание. При определении 50—400 мкг молибдена оптическую плотность измеряют при толщине слоя 1 см.

Определение молибдена в окиси тория

Реактивы

Хлорная кислота, 70%-ная.

Фторид натрия, кристаллический.

Борная кислота, кристаллическая.

Хлорид аммония, 20%-ный раствор, подкисленный серной кислотой до $\text{pH} = 0,85$.

8-Оксихинолин, 4%-ный раствор, подкисленный серной кислотой до $\text{pH} = 0,85$.

Персульфат калия, кристаллический.

Серная кислота, раствор с $\text{pH} = 0,85$.

Выполнение определения. К навеске окиси тория около 4 г прибавляют 20 мл хлорной кислоты и 50 мг фторида натрия и нагревают. После растворения вводят 50 мл воды, 0,5 г борной кислоты и 5 мл раствора хлорида аммония. Раствор должен иметь $\text{pH} = 0,85$ (свободную кислоту нейтрализуют разбавленным раствором аммиака). Вводят 25 мл раствора 8-оксихинолина и экстрагируют 20 мл хлороформа. Экстракт упаривают досуха, остаток сплавляют с 3 г персульфата калия, растворяют в серной кислоте и определяют молибден, как описано при построении калибровочного графика.

Примечание. При анализе других объектов их растворяют подходящим способом, избегая использования нитратов, хлоридов и фторидов. Если это невозможно, после растворения объекта их удаляют.

Фотометрическое определение молибдена в изоамилацетате после экстракции с помощью магнетона

Метод основан на избирательной экстракции молибдена изоамилацетатом из солянокислых растворов и определении его в органической фазе при помощи магнетона ИРЕА. Оптимальная кислотность при экстрагировании 9 М HCl; при однократной экстракции 0,01—5 мг Мо экстрагируется 93,7% Мо. В этих условиях не экстрагируются $\text{Re}^{\text{IV,VII}}$, V^{IV} ; остальные элементы экстрагируются по-разному (в скобках указан процент экстракции): W^{VI} —40,0; V^{V} —95,0; Sb^{V} —99,1; Sn^{IV} —53,5; Ti^{IV} —16,6; Nb^{V} —24,6; Cr^{VI} —98,0; Fe^{III} —85,9. Окраска соединения Mo^{VI} с магнетоном ИРЕА развивается в течение 5 мин и постоянна несколько суток. Растворы имеют максимум светопоглощения при 560 нм, молярный коэффициент поглощения $6,7 \cdot 10^3$. Допустимые предельные отношения мешающих ионов и молибдена: Fe^{III} —5; W—15; V^{V} —2; Cr^{VI} , Nb^{V} —10; Sb^{V} —1000; Sn^{IV} —200; Ge^{IV} —500; Ga—16; Ti^{III} —50. Метод применен для определения 6,5—10 г/л Мо в жидких фракциях гидрометаллургического производства.

Реактивы

Стандартный раствор молибдата натрия, 1 мл соответствует 400 мкг молибдена.

Соляная кислота плотностью 1,17—1,19 г/см³.

Изоамилацетат, насыщенный 9 М соляной кислотой.

Магнезон ИРЕА, 10^{-3} М этанольный раствор.

Изоамилацетат + этанол (1:1).

Едкий натр, 2%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 25 мл вводят 0,1—0,5 мл, с интервалом 0,1 мл, стандартного раствора молибдена, 3,5 мл соляной кислоты, воду до объема 4 мл и экстрагируют 4 мл изоамилацетата в течение 1 мин. Органический слой переносят в сухие пробирки с притертыми пробками и отбирают по 0,5 мл из каждой пробирки. Вводят по 1,0 мл раствора магнезона ИРЕА, разбавляют до 5 мл смесью изоамилацетата и этанола. Через 5 мин измеряют оптическую плотность растворов при 560 нм в кювете с толщиной слоя 0,5 см относительно холостого экстракта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Определение молибдена в жидких фракциях гидрометаллургического производства. В мерную колбу емкостью 250 мл помещают 10 мл анализируемого раствора, разбавляют до метки раствором едкого натра. Аликвотную часть раствора, содержащую до 200 мкг молибдена, помещают в делительную воронку и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание молибдена находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение молибдена и вольфрама при совместном присутствии с помощью пирокатехина

Молибден(VI) взаимодействует с пирокатехином, образуя растворимые в воде соединения, окрашенные в оранжево-желтый цвет. Соединение, образующееся наиболее полно при $\text{pH} \approx 6$, имеет максимум светопоглощения при 400 нм, молярное соотношение молибдена и пирокатехина равно 1:2, молярный коэффициент поглощения $5,56 \cdot 10^3$, константа устойчивости $3,3 \cdot 10^6$.

Вольфрам(VI) в этих условиях также взаимодействует с пирокатехином, образуя растворимое в воде соединение желтого цвета с максимумом светопоглощения 300—305 нм, молярный коэффициент поглощения $5,9 \cdot 10^3$, константа устойчивости $5,2 \cdot 10^6$, молярное соотношение вольфрама и пирокатехина равно 1:2.

Для полного связывания молибдена и вольфрама в комплекс необходим 100-кратный избыток пирокатехина ($\text{pH} = 5-6$). Оба элемента в степени окисления(VI) образуют бесцветные соединения с ЭДТА, однако комплексонат Mo^{VI} более устойчив.

Предлагаемый метод определения основан на маскировании молибдена(VI) в виде комплексоната и на определении вольфрама в виде пирокатехината после введения поправки на поглощение пирокатехината молибдена. Для нахождения этой поправки в другой аликвотной части раствора фотометрически определяют молибден(V) в виде комплексоната. Метод пригоден для определения молибдена и вольфрама в бинарных смесях и сплавах при отношении вольфрама к молибдену от 5:1 до 1:10.

Реактивы

Стандартный раствор молибдата натрия, 1 мл соответствует 1,0 мг молибдена.

Стандартный раствор вольфрамата натрия, 1 мл соответствует 0,4 мг вольфрама.

Пирокатехин, 0,45 М раствор. В 100 мл 0,4%-ного раствора едкого натра растворяют 3 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, затем 10 г возогнанного пирокатехина и разбавляют раствор водой до объема 200 мл.

ЭДТА, 5%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Сульфат гидразина, в 1 мл раствора содержится 100 мг сульфата гидразина.

Ацетат натрия, 1 М раствор.

Ацетатно-аммиачный буферный раствор, $\text{pH} = 5,3-5,5$. Разбавляют водой 63,9 мл 97%-ной уксусной кислоты, смешивают с 64,7 мл 25%-ного раствора аммиака и разбавляют водой до объема 1 л.

Построение калибровочных графиков для молибдена(VI) и вольфрама(VI). В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл соответствующего стандартного раствора, 2 мл раствора пирокатехина, 5 мл буферного раствора, 5 мл раствора ЭДТА и разбавляют водой до объема 25 мл. Через 10 мин измеряют оптическую плотность на спектрофотометре или фотоэлектроколориметре относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Построение калибровочного графика для молибдена(V). В стаканы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора молибдата натрия, разбавляют водой до объема 5 мл, вводят по 2 мл раствора ЭДТА и 0,5 мл раствора серной кислоты, нагревают на песочной бане, затем вводят 2 мл раствора сульфата гидразина и кипятят 5 мин. Растворы быстро охлаждают, переносят в мерные колбы емкостью 25 мл, прибавляют по 2,5 мл раствора ацетата натрия, нейтрализуют аммиаком до $\text{pH} = 4-5$ по универсальной индикаторной бумаге и разбавляют буферным раствором до объема 25 мл. Измеряют оптическую плотность при длине волны, выбранной при построении калибровочного графика для определения вольфрама.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 2—10 мг вольфрама и 5—25 мг молибдена, разбавляют водой до объема 25 мл в мерной колбе. Отбирают аликвотную часть 5,0 мл и определяют в ней молибден в виде комплексоната молибдена(V) (оптическая плотность D_1). В другой такой же аликвотной части раствора получают пирокатехинаты молибдена(VI) и вольфрама(VI) (оптическая плотность D). По калибровочному графику для пирокатехината молибдена находят оптическую плотность, соответствующую содержанию молибдена в аликвотной части, найденного для комплексоната молибдена(V) (оптическая плотность D_2). Разность оптических плотностей $D - D_2$ соответствует оптической плотности пирокатехината вольфрама, содержание которого находят по калибровочному графику.

Примечание. Правильность определения молибдена и вольфрама зависит от постоянства pH в растворах комплексоната молибдена и пирокатехинатов молибдена и вольфрама. Поэтому рекомендуется готовить ацетатно-аммиачный буферный раствор из 2 М растворов уксусной кислоты и аммиака.

Дифференциальное фотометрическое определение молибдена в сплавах и концентратах роданидным методом

Метод позволяет определять 4—45% Мо с относительной ошибкой $\pm 1\%$ в присутствии кобальта и никеля. Влияние хрома (III) устраняют введением его в раствор сравнения.

Реактивы

Стандартный раствор молибдена, 1 мл соответствует 0,1 мг молибдена.

Фосфорная кислота, концентрированная.

Смесь кислот. Смешивают 1450 мл воды, 400 мл концентрированной серной и 100 мл концентрированной соляной кислот.

Сульфат меди, 1%-ный раствор.

Тиокарбамид, 5%-ный раствор.

Роданид аммония, 50%-ный раствор.

Винная кислота, 25%-ный раствор.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Азотная кислота, концентрированная.

Серная кислота, концентрированная.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 4—15 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора молибдена, 25 мл смеси кислот, 1 мл раствора сульфата меди, 15 мл раствора тиокарбамида, 2 мл раствора роданида калия и разбавляют водой до метки. Через 1 ч измеряют оптическую плотность растворов при 490—510 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно холостого раствора, приготовленного аналогично и содержащего 1 мг Мо. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Определение молибдена в сплавах. Навеску сплава 0,2 г растворяют в смеси 10 мл соляной (1:1), 10 мл азотной и 5 мл фосфорной кислот. После растворения дважды упаривают с 5 мл H_2SO_4 до появления густых паров. Остаток растворяют в 30—40 мл горячей воды и фильтруют. Фильтрат собирают в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора 20,0 мл помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Определение молибдена в концентратах. Навеску 0,2 г концентрата переводят в растворимое состояние щелочным сплавлением или кислотным разложением, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую 0,5—1,5 мг молибдена, переносят в мерную колбу емкостью 100 мл, вводят 2,5 мл раствора винной кислоты и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Содержание молибдена находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение молибдена в ниобии и его сплавах с помощью толуол-3,4-дитиола

Толуол-3,4-дитиол (дитиол) взаимодействует с Mo^{VI} в растворах 4,6—12 М HCl (3—7 М H_2SO_4), восстанавливая его до Mo^{V} и образуя с последним соединение зеленого цвета, растворимое

в амилацетате и других органических растворителях. Экстракты в амилацетате имеют два максимума светопоглощения при 430—440 нм и 670—690 нм; в петролейном эфире и четыреххлористом углероде — при 680 нм. В аналогичных условиях, но при нагревании с реагентом взаимодействует вольфрам. Для устранения его влияния в раствор вводят лимонную кислоту. Определению $1 \cdot 10^{-2} \%$ Мо не мешают 10-кратные количества Al, Fe, Cr, Co, Ni, V. Мешают большие количества меди. Реагент пригоден для определения молибдена в горных породах, минералах, вольфрамовых рудах, почвах, водах, сталях, медикаментах, растительных и в животных материалах, металлах и их оксидах.

Реактивы

Стандартный раствор молибдена. Растворяют 0,3684 г молибдата аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ в воде и разбавляют водой до 1 л; 1 мл полученного раствора содержит 0,2 мг Мо. Затем 25 мл этого раствора разбавляют водой до 1 л; 1 мл этого раствора содержит 5 мкг Мо.

Дитиол. 0,5%-ный раствор. Растворяют 1 г дитиола в 100 мл 4%-ного раствора NaOH при нагревании до 35°C. Добавляют 2 мл тиогликолевой кислоты и разбавляют водой до 200 мл.

Стандартный раствор ниобия. 1 мл содержит 10 мг ниобия. Помещают 1 г ниобия высокой чистоты в коническую колбу емкостью 100 мл, растворяют в нагретой смеси 5 г гидросульфата калия и 20 мл H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см³ и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки H_2SO_4 (1:2).

Соляная кислота, разбавленная 1:2.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Хлорид гидроксилamina, 10%-ный раствор.

Четыреххлористый углерод.

Гидросульфат калия, кристаллический.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³ и разбавленная 1:2.

Построение калибровочного графика. В конические колбы емкостью 100 мл помещают по 15 мл стандартного раствора ниобия и 0,6; 1,2; 1,6; 2,4 и 3,0 мл стандартного раствора молибдена. Растворы выпаривают до появления паров серной кислоты и охлаждают. Прибавляют по 15 мл соляной кислоты, 0,5 мл фтористоводородной кислоты, 0,5 мл раствора хлорида гидроксилamina и охлаждают. Растворы переносят в делительные воронки емкостью 100 мл минимальным объемом воды, вводят 10 мл раствора дитиола, тщательно перемешивают встряхиванием 15 мин, вводят 20 мл четыреххлористого углерода и встряхивают еще 2 мин. Органический слой сливают в мерную колбу емкостью 50 мл, повторяют экстракцию еще 2 раза порциями по 10 мл CCl_4 , встряхивая воронки 1 мин. Экстракты переносят в ту же колбу и разбавляют до метки четыреххлористым углеродом. Измеряют оптическую плотность экстрактов при 680 нм в кювете с $l = 4$ см. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску пробы 0,5 г, содержащую $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2} \%$ Мо, помещают в сухую коническую колбу емкостью 100 мл, растворяют при нагревании в смеси 5 г гидросульфата калия и 10 мл H_2SO_4 плотностью 1,84 г/см³ и охлаждают. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл серной кислотой (1:2) и разбавляют ею до метки. Переносят 15 мл полученного раствора в коническую колбу емкостью 100 мл, выпаривают

до появления паров серной кислоты, охлаждают, вводят 15 мл соляной кислоты и далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание молибдена в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Примечание. Метод можно применять для определения $2 \cdot 10^{-3}$ — $2 \cdot 10^{-2}\%$ Мо в тантале. В этом случае вместо стандартного раствора ниобия вводят стандартный раствор тантала, содержащий 10 мг/мл тантала.

Литература

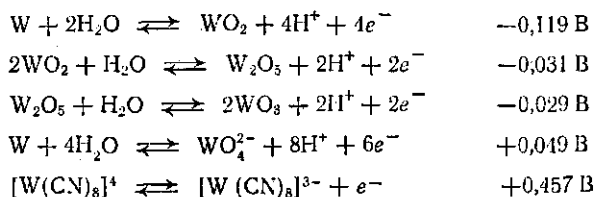
1. Бусев А. И., Ли Гын. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 519—527.
2. Бусев А. И., Ли Гын. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 668—676.
3. Бусев А. И., Ли Гын. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 191—199.
4. Hahn F. L., Lukhans R. Z. anal. Chem., 1956, Bd. 149, S. 172—177.
5. Sillen L. G. Quart. Rev., 1959, v. 13, p. 163—164.
6. Komarovsky J. Chem. Ztg., 1913, Bd. 37, S. 957—960.
7. Braun C. D. Z. anal. Chem., 1863, Bd. 2, S. 36—39.
8. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М., Изд. АН СССР, 1962. 302 с.
9. Барковский В. Ф., Хуртова Л. Н. ЖАХ, 1965, т. 20, с. 911—917.
10. Комаровский А. С., Полуэктов Н. С. ЖПХ, 1937, т. 10, с. 565—566.
11. Knowles H. B. Bur. Stand. J. Res. Paper, 1932, v. 9, p. 1—9.
12. Hoenes H. J., Stone K. G. Talanta, 1960, v. 4, p. 250—263.
13. Pecsook R. L., Sawyer D. T. J. Am. Chem. Soc., 1956, v. 78, p. 549—550.
14. Бусев А. И., Чжан Фань. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 445—450.
15. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник МГУ. Сер. мат., мех., астрон., физ., хим., 1959, № 2, с. 203—211.
16. Lassner E., Scharf R. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 167, S. 114—117; Bd. 168, S. 30—33, S. 429—433.
17. Клыгин А. Е., Коляда Н. С., Завражнова Д. М. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 442—447.
18. Yoe J. H., Armstrong A. R. Anal. Chem., 1947, v. 19, p. 100—102.
19. Sommer L. Coll. Czech. Chem. Comm., 1957, v. 22, p. 414—432.
20. Бусев А. И., Чжан Фань. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1961, т. 4, с. 905—913.
21. Brown D. H. J. Inorg. and Nucl. Chem., 1961, v. 17, p. 146—151.
22. Бусев А. И., Соколова Т. А. ЖАХ, 1968, т. 23, с. 1348—1354.
23. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник МГУ. Серия II. Химия. 1961, № 4, с. 55—58.
24. Бусев А. И., Чжан Фань. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 455—462.
25. Eberle A. R., Lerner M. W. Anal. Chem., 1962, v. 34, p. 627—628.
26. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник МГУ. Серия II. Химия. 1961, № 2, с. 36—40.
27. Бусев А. И., Чжан Фань. Вестник МГУ. Серия II, Химия. 1962, № 3, с. 66—69.
28. Бусев А. И., Чжан Фань. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 1308—1318.
29. Дьяченко С. С., Агринская Н. А., Петрашень В. И. Зав. лаб., 1970, т. 36, с. 23—25.
30. Жаровский Ф. Г., Гаврилова Э. Ф. Зав. лаб., 1957, т. 23, с. 143—146.
31. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1962, т. 5, с. 17—27.
32. Richter F. Chem. Techn., 1949, v. 1, p. 31—34.
33. Will F., Yoe J. H. Anal. Chem., 1953, v. 25, p. 1363—1366.
34. Бусев А. И., Чжан Фань. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 39—50.
35. Sarma R. N. S. Sci. and Culture (India), 1958, v. 23, p. 434—435.
36. Бусев А. И., Чжан Фань. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 171—179.
37. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 695—700.
38. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева, 1961, т. 6, с. 237—238.
39. Бусев А. И., Чжан Фань, Кузьева З. П. Вестник МГУ. Серия II. Химия. 1962, № 4, с. 43—47.

40. Бусев А. И., Рудзит Г. П., Наку А. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 767—769.
41. Бусев А. И., Рудзит Г. П. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 840—850.
42. Элвелл В. Т., Вуд Д. Ф. Анализ новых металлов. М., «Химия», 1970. См. с. 196—197.
43. Бусев А. И. Аналитическая химия молибдена. М., Изд. АН СССР, 1962. См. с. 90—92, 238.
44. Бусев А. И. ДАН СССР, 1949, т. 66, с. 1093—1096.
45. Бусев А. И. ЖАХ, 1949, т. 4, с. 234—236.
46. Кузнецов В. И. Сессия АН СССР по мирному использованию атомной энергии 1—5 июля 1955 г. Заседания отделения химических наук. М., Изд. АН СССР, 1955. См. с. 301.
47. Кузнецов В. И., Мясоедова Г. В. Труды комиссии по аналитической химии, 1958, т. 9 (12), с. 89—97.
48. Бусев А. И. В сб.: Методы определения и анализа редких элементов. М., Изд. АН СССР, 1961. См. с. 537—545.

ВОЛЬФРАМ W

Вольфрам проявляет в соединениях положительную валентность 2, 3, 4, 5 и 6. Наибольшее значение имеют соединения шести-, а также пентавалентного вольфрама.

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °С имеют следующие значения (относительно потенциала стандартного водородного электрода):



Хлорид олова(II) восстанавливает вольфраматы до вольфрамовой сини, устойчивой в кислом растворе (в отличие от молибденовой сини). На образовании вольфрамовой сини основан ряд способов обнаружения ионов WO_4^{2-} .

Энергичные восстановители ($\text{Zn} + \text{HCl}$, амальгама цинка) в концентрированных по соляной кислоте растворах восстанавливают W^{VI} до неустойчивых на воздухе ионов W^{III} коричневого цвета. В умеренно концентрированных по соляной кислоте растворах образуется в этом случае вольфрамовая синь.

Металлическая ртуть также восстанавливает W^{VI} до W^{V} . Двухвалентное железо (FeSO_4) не восстанавливает ионов WO_4^{2-} . На восстановлении W^{VI} до W^{V} солями хрома(II) основан титриметрический метод определения вольфрама [1, 2].

Ионы трехвалентного вольфрама WCl_5^{3-} (красного цвета) обладают сильными восстановительными свойствами. Они переходят в ионы $\text{W}_2\text{Cl}_9^{3-}$ (желтого или желтовато-зеленого цвета). Трехвалентный вольфрам в растворах окисляется кислородом воздуха. Количественно можно определить W^{III} титриметрическим методом [3].

Соединения вольфрама(II) неустойчивы в растворе.

Металлический вольфрам находится в пассивном состоянии. Соляная кислота не действует на него. Концентрированная HNO_3 действует на вольфрам в компактной форме медленно.

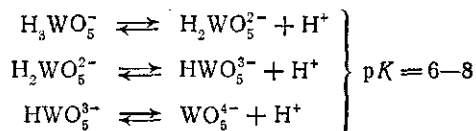
Горячая концентрированная H_3PO_4 , а также HF растворяют вольфрам с образованием комплексов. Расплавленные щелочи, особенно в присутствии окислителей, взаимодействуют с металлическим вольфрамом.

Из растворов вольфраматов щелочных металлов при подкислении выделяется осадок вольфрамовой кислоты, нерастворимый в избытке HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 (в отличие от молибденовой кислоты). Осадок вольфрамовой кислоты растворим в 9—12 н. соляной кислоте. При осаждении на холоду выделяется белый аморфный осадок $\text{H}_2\text{WO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, из нагретого раствора — менее гидратированный желтый осадок. Вольфрамовая кислота склонна к образованию коллоидных растворов. Во избежание пептизации ее осадок промывают раствором электролита. Вольфрамовая кислота полностью переходит в нерастворимую форму только при выпаривании кислых растворов досуха.

Из растворов плава анализируемого материала с гидроокисями или карбонатами щелочных металлов при подкислении соляной кислотой вольфрамовая кислота выделяется совместно с кремневой кислотой (кислотный гидролиз). При выпаривании с HCl получают менее гидратированные и растворимые модификации. Так отделяют вольфрам от многих элементов.

Вольфрамовую кислоту можно растворить в избытке титрованного раствора NaOH и непрореагировавшую щелочь оттитровать стандартным раствором кислоты; метод применяют для определения вольфрама в сталях [4].

Вольфрамовая кислота в кислых растворах образует в зависимости от ее концентрации и pH растворов различные поливольфрамовые кислоты (аналогичные полимолибденовым и поливанадиевым). В щелочной среде они легко распадаются с образованием вольфрамат-ионов WO_4^{2-} . Вольфрамовая кислота легко растворима в растворах аммиака и гидроокисей щелочных металлов с образованием вольфраматов:



Вольфраматы серебра, закисной ртути, свинца и щелочноземельных металлов мало растворимы в воде (например, $pL_{\text{Ag}_2\text{WO}_4} = 9,3$).

Хлор-, фтор-, оксалат-, тартрат-, цитрат-ионы образуют с W^{VI} различные комплексы.

Сероводород не осаждает сульфидов из растворов, содержащих ионы WO_4^{2-} . Сульфид аммония образует с ионами WO_4^{2-} тиосоли WS_4^{2-} оранжево-желтого цвета. При подкислении раствора выде-

ляется светло-бурый осадок WS_3 . Тиосо́ль полностью разрушается при $pH < 4$.

Ортофосфорная кислота образует с ионами W^{VI} гетерополиоксиды. Роданид-ионы образуют с W^V окрашенные комплексные соединения. Роданиды используют для фотометрического определения вольфрама [5—7].

Азотсодержащие органические основания и некоторые трифенилметановые красители осаждают ионы вольфрамовых кислот, их используют для количественного выделения W^{VI} из растворов. Образующиеся осадки, обычно непостоянного состава, прокаливают до WO_3 . Для осаждения вольфрамовых кислот применяют алкалоиды (хинин, цинхонин), бензидин, 1-нафтиламин, нитрон, ванилиденбензидин, β -нафтохинолин [8], сульфамидо-2,4-диаминоазобензол (красный стрептоцид), диметиламиноантипирин (амидопирин), родамин Б и др.

Для выделения вольфрамовой кислоты большую практическую ценность представляет амидопирин [9], при этом к разбавленному раствору вольфрамата натрия прибавляют соляную кислоту, а затем амидопирин. Реагент успешно применяют для определения вольфрама в ферровольфраме.

Родамин Б осаждает вольфрамовую кислоту из подкисленных растворов [10, 11]. Наиболее полное осаждение наблюдается из растворов 0,10—0,15 М по HCl . В нейтральной среде осадок не образуется. Произведение растворимости этого осадка $2 \cdot 10^{-18}$ (в среде 0,12 М HCl). Реагент применяют для обнаружения W в минералах и сплавах, а также при его гравиметрическом определении.

Многочисленные производные 2, 3, 7-триокси-6-флуорона [12] образуют в слабокислой среде ($pH = 2,0—3,5$) с ионами вольфрамата в молярном соотношении 1:1 соединения красного цвета. Эти соединения при достаточно большой концентрации ионов вольфрама выпадают в осадок. В присутствии желатина окрашенные растворы остаются прозрачными. Для предупреждения выпадения вольфрамовой кислоты в раствор вольфрамата перед подкислением вводят лимонную кислоту; во избежание выпадения осадка реагента вводят этанол.

Предложен ряд фотометрических методов, основанных на образовании интенсивно окрашенных трехкомпонентных соединений вольфрама с магнием $ХС$ и перекисью водорода [13], 3,5-динитропирокатехином и бриллиантовым зеленым [14], сульфонитрофенолом $М$ и перекисью водорода [15, 16].

Лучшими реагентами для фотометрического определения вольфрама следует считать 9-(2'-оксифенил)-триоксифлуорон, 9-(9'-антраценил)-2,3,7-триоксифлуорон и салицилфлуорон [17—21].

8-Оксихинолин осаждает ионы вольфрама (W^{VI}), его используют для количественного определения вольфрама.

Наиболее ценные фотометрические методы определения вольфрама основаны на способности W^V образовывать в определенных

условиях достаточно устойчивые окрашенные комплексы с толуол-3,4-дитиолом [22].

На реакциях окисления — восстановления основаны различные титриметрические методы определения вольфрама.

Полярмографический метод позволяет определять вольфрам в присутствии больших количеств ниобия и тантала [23].

Обзор количественных методов определения вольфрама дан в литературе [2, 24].

Гравиметрическое определение вольфрама в ферровольфраме

Метод основан на осаждении вольфрама β -нафтохинолином при $\text{pH} = 1 - 6$. Определению не мешают Ni, Zn, Mn, Al, Ti, Pb, Be, Zr, V, Cr и небольшие количества Fe. При высоком содержании железа полученный осадок обрабатывают аммиаком и снова осаждают вольфрам β -нафтохинолином. Если присутствует молибден, то вольфрам осаждают в более кислой среде.

Метод применим для анализа чугунов, сталей, сплавов, шлаков и руд.

Реактивы

β -Нафтохинолин, 2%-ный раствор. Растворяют 2 г реагента в 100 мл воды при подкислении несколькими каплями концентрированной серной кислоты.

Щавелевая кислота, насыщенный раствор.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Соляная кислота, 2%-ный раствор.

Аммиак, 10- и 2,5%-ные растворы.

Нитрат аммония, 2%-ный раствор.

Гексацаноферрат(II) калия, кристаллический.

Выполнение определения. Навеску ферровольфрама 0,25—0,50 г помещают в стакан емкостью 500 мл и растворяют при нагревании на электрической плитке, накрытой асбестом, в 30 мл щавелевой кислоты и 5 мл перекиси водорода. Раствор осторожно упаривают до небольшого объема и к охлажденному остатку прибавляют по каплям 15 мл серной кислоты; содержимое стакана нагревают до выделения паров H_2SO_4 в течение 3 мин. По охлаждении раствор разбавляют 400 мл холодной воды и постепенно нагревают до растворения солей. Добавляют 30 мл раствора β -нафтохинолина и оставляют при комнатной температуре на 1—2 ч или на ночь.

Осадок отделяют на фильтре синяя лента, промывают соляной кислотой до отрицательной реакции на ионы железа (проба с кристалликом $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$). Промытый осадок вместе с развернутым фильтром помещают в стакан, в котором проводили осаждение, и обрабатывают 50 мл 10%-ного раствора аммиака. После растворения осадка фильтр измельчают стеклянной палочкой. Стакан с раствором нагревают на водяной бане 20—30 мин и

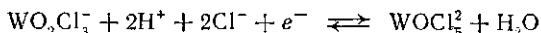
отфильтровывают бумажную массу, промывая ее несколько раз 2,5%-ным раствором аммиака.

По охлаждении фильтрат подкисляют соляной кислотой до $\text{pH} = 3-4$ и прибавляют 20 мл раствора β -нафтохинолина. Осадок отфильтровывают, промывают два раза соляной кислотой и два раза раствором NH_4NO_3 , помещают в фарфоровый тигель, подсушивают на электрической плитке, накрытой асбестом, и осторожно озоляют в муфельной печи сначала при слабом нагревании (во избежание сублимации вольфрама), а затем при $600-650^\circ\text{C}$. После охлаждения взвешивают полученный остаток.

Фактор пересчета на вольфрам 0,7931.

Потенциометрическое определение вольфрама в шеелитовом концентрате с помощью солей двухвалентного хрома

Метод основан на восстановлении W^{VI} до W^{V} в кислой среде солями двухвалентного хрома



Точку эквивалентности устанавливают потенциометрическим методом. По окончании восстановления наблюдается отчетливый скачок потенциала платинового электрода. Потенциал платинового электрода устанавливается тотчас же после добавления каждой новой порции раствора соли хрома(II). Титрование проводят в концентрированной соляной кислоте (на 5 или 10 мл 0,1 М раствора вольфрамата натрия берут соответственно 100 или 150 мл кислоты). В присутствии Fe^{III} , Cu^{II} , Cr^{VI} и Mo^{VI} наблюдаются два скачка потенциала: первый скачок соответствует окончанию восстановления перечисленных элементов, второй скачок соответствует окончанию восстановления W^{VI} , а также Mo^{V} до Mo^{III} . Поэтому сначала восстанавливают W^{VI} и другие элементы раствором соли хрома(II), затем титруют вольфрам(V) раствором бихромата калия. Лимонная, винная, щавелевая и муравьиная кислоты не влияют на ход титрования.

Реактивы

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Сульфат хрома(II), 0,1 н. раствор. Растворяют 29,421 г высушенного $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 500 мл воды в колбе емкостью 2 л и раствор подкисляют 27,8 мл 36 н. серной кислоты; добавляют медленно при перемешивании 75 мл 30%-ной перекиси водорода для восстановления $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ до Cr^{3+} . Раствор нагревают до кипения, охлаждают до комнатной температуры, переводят в мерную колбу емкостью 2 л и разбавляют водой до метки. Бутылку для хранения приготовленного раствора на $2/3$ заполняют амальгмированным цинком и соединяют с бюреткой для титрования и аппаратом Киппа. Ополаскивают бутылку с амальгмированным цинком двумя небольшими порциями раствора и затем заливают в нее весь раствор. Восстановление Cr^{3+} до Cr^{2+} заканчивается через сутки. Выделяющийся водород должен выходить через аппарат Киппа. Титр раствора CrSO_4 устанавливают по стандартному раствору сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Для этого

к 2 мл 0,1 М раствора CuSO_4 прибавляют 3 мл концентрированной соляной кислоты и титруют потенциометрически с платиновым индикаторным электродом. Приготовленный раствор CrSO_4 при хранении над амальгмированным цинком в атмосфере водорода устойчив в течение нескольких недель.

Едкий натр, 20%-ный раствор.

Щавелевая кислота, насыщенный раствор.

Бихромат калия, 0,1 н. раствор.

Выполнение определения. Навеску тонко растертого концентрата шеелита 0,25 г в небольшой фарфоровой чашке обрабатывают при нагревании 4—5 мл соляной кислоты. Выпаривают избыток кислоты и почти сухой остаток смачивают 3 мл раствора едкого натра. К полученному раствору прибавляют 10 мл щавелевой кислоты и содержимое чашки смывают в стакан для титрования, содержащий 100 мл соляной кислоты. Стакан закрывают резиновой пробкой с отверстиями для ввода и вывода двуокиси углерода, бюретки, солевого мостика и индикаторного платинового электрода. Для удаления кислорода через раствор пропускают в течение 30 мин двуокись углерода из аппарата Киппа. Раствор титруют раствором сульфата хрома (II), не прекращая тока двуокиси углерода, при перемешивании магнитной мешалкой до получения скачка потенциала, соответствующего восстановлению вольфрама (VI), после чего оттитровывают вольфрам (V) раствором бихромата калия.

Бихроматометрическое определение вольфрама

Метод основан на восстановлении W^{VI} до W^{III} в среде концентрированной соляной кислоты гранулированным свинцом в присутствии хлорида аммония. Для полноты восстановления раствор пропускают через редуктор, заполненный свинцом. Раствор, содержащий ионы W^{III} , прибавляют к раствору соли железа (III). Образующиеся при этом в эквивалентном количестве ионы Fe^{2+} титруют бихроматом калия в присутствии дифениламиносульфокислоты в качестве индикатора.

Реактивы

Железо-аммонийные квасцы, 10 г $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 20 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют 80 мл воды.

Бихромат калия, 0,01 н. и 0,05 н. растворы.

Дифениламиносульфокислота, 0,005 М раствор.

Свинец гранулированный. Его помещают в редуктор высотой 18 см и диаметром 2 см, промывают раствором, содержащим 15 г NH_4Cl в 150 мл горячей соляной кислоты (2 : 1), а затем заполняют раствором HCl (1 : 1).

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1 : 1

Хлорид аммония, кристаллический.

Выполнение определения. Анализируемый раствор, содержащий 5—50 мг вольфрама, разбавляют до объема 25 мл, прибавляют

5—8 г хлорида аммония и нагревают до растворения соли. Прибавляют к раствору 25 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и кипятят, вводят 10 г свинца, накрывают колбу часовым стеклом и кипятят 2 мин. Горячий раствор переносят в редуктор, смывая стенки колбы тремя порциями по 8 мл концентрированной соляной кислоты. Пропускают раствор через редуктор со скоростью 20 мл/мин. Вытекающий из редуктора раствор собирают в колбу, содержащую избыток солянокислого раствора железо-аммонийных квасцов. Промывают редуктор 10 мл соляной кислоты (1:1), двумя порциями по 15 мл воды и снова 15 мл соляной кислоты. Вводят 2 капли индикатора и титруют теплый раствор 0,05 н. раствором бихромата калия до появления фиолетовой окраски, не исчезающей в течение 15 с.

Из израсходованного объема раствора бихромата калия вычитают поправку на индикатор, которую находят, титруя холостой раствор.

Ацидиметрическое определение вольфрама в сталях

Вольфрамовую кислоту выделяют методом кислотного гидролиза, растворяют в избытке раствора едкого натра и титруют избыток едкого натра раствором кислоты.

Реактивы

Соляная кислота, разбавленная 1:1 и 5:95.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Нитрат калия, 1%-ный раствор.

Нитрат серебра, 1%-ный раствор.

Титрованный раствор щелочи. К 16 мл концентрированного раствора едкого натра (200 г/л) прибавляют 1,8 л свежeproкипяченной воды и 0,5 г BaCl₂·2H₂O; раствор хранят в бутылке емкостью 2 л с хлоркальциевой трубкой. Раствор стандартизируют по точной навеске H₂C₂O₄·2H₂O.

Титрованный раствор кислоты. Разбавляют 65 мл HNO₃ плотностью 1,4 г/см³ водой до объема 2 л. Титр раствора устанавливают по стандартному раствору едкого натра с фенолфталеином.

Фенолфталеин, 0,1%-ный раствор в этаноле.

Выполнение определения. Навеску стали 0,5—1 г растворяют в стакане в горячей соляной кислоте (1:1) и добавляют азотную кислоту. Раствор кипятят, прибавляют 60 мл горячей воды, 5 мл соляной кислоты (1:1) и кипятят еще 5 мин. Осадок вольфрамовой кислоты отделяют на двойном фильтре синяя лента, промывают горячей соляной кислотой (5:95) и водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (проба с AgNO₃). Стакан, в котором проводили растворение стали, промывают раствором нитрата калия, переносят в него фильтр с осадком и приливают 60 мл горячей воды, встряхиванием разбивают фильтр, вводят 2 капли фенолфталеина и растворяют вольфрамовую кислоту в избытке титрованного раствора щелочи. Избыток щелочи оттитровывают раствором

азотной кислоты до обесцвечивания раствора. Параллельно проводят холостой опыт с фильтром.

По результатам титрования вычисляют содержание вольфрама в стали.

Фотометрическое определение вольфрама роданидным методом

Роданид-ионы образуют с W^V комплексное соединение зелено-вато-желтого цвета. Молярный коэффициент поглощения раствора комплекса $1,76 \cdot 10^4$ при 398 нм.

Восстановление W^{VI} до W^V проводят хлоридом титана(III). Фиолетовая окраска избытка восстановителя практически не влияет на точность измерения оптической плотности с синим светофильтром. Молибден(VI) определению не мешает, так как восстанавливается до Mo^{III} , образуя с роданид-ионами слабоокрашенное комплексное соединение; Cr, V, Se и Te мешают определению; влияние As и Sb устраняют гипофосфитом. Определению не мешают ионы Ti, Nb, Ta, Cu и элементов семейства платиновых металлов, а также F и P.

Метод дает возможность определять 1,5—0,003% вольфрама в минеральном сырье в присутствии мышьяка ($\leq 10\%$), сурьмы ($\leq 3\%$), молибдена ($\leq 0,5\%$), хрома ($\leq 0,3\%$), ванадия, селена и теллура ($\leq 0,1\%$).

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама, 1 мл соответствует 0,1 мг вольфрама.

Роданид калия, 25%-ный раствор.

Едкий натр, 2%-ный раствор.

Хлорид титана(III), 0,1 н. раствор. К 1 объему 15%-ного раствора $TiCl_3$ прибавляют 9 объемов соляной кислоты (1:1). Раствор должен быть свежеприготовленным.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора вольфрамата, разбавляют до объема 10 мл раствором едкого натра, вводят по 2 мл раствора роданида калия, по 12 мл соляной кислоты и по 0,2 мл раствора хлорида титана(III). Через 5 мин разбавляют растворы водой до метки и измеряют их оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром. По полученным результатам строят калибровочный график.

Выполнение определения. Содержание вольфрама в анализируемом растворе определяют, как при приготовлении стандартной шкалы.

Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама с помощью толуол-3,4-дитиола

Толуол-3,4-дитиол образует с ионами W^V окрашенное в голубой цвет соединение, экстрагируемое бутил-, амил- или изоамилацетатом. Молярный коэффициент поглощения экстракта $2,00 \cdot 10^4$ при

640 нм. В качестве восстановителя обычно применяют металлический титан, а вместо малоустойчивого толуол-3,4-дитиола его цинковый комплекс.

Определению мешают ионы свинца более 1 мг и молибдена более 10—20 мкг, не мешают ионы висмута, сурьмы, олова. При содержании молибдена, в несколько раз превышающем содержание вольфрама, сначала выделяют оба элемента, а затем последовательно определяют их. Определение основано на том, что ионы Mo^{V} , в отличие от ионов W^{V} , образуют с дитиолом окрашенный в зеленый цвет комплекс. Максимум светопоглощения комплекса при 690 нм, это позволяет определить молибден в присутствии более 0,4 мг вольфрама. После удаления молибдена дитиолом и изоамилацетатом в водной фазе определяют вольфрам.

Реактивы

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Толуол-3,4-дитиол, цинковая соль, спиртовая суспензия. Растирают в фарфоровой ступке 0,2 г цинк-дитиола с минимальным количеством спирта и прибавляют этанол до объема 50 мл; перед применением смесь взбалтывают.

Титан металлический, в стружках.

Изоамилацетат.

Стандартный раствор вольфрамата натрия, 1 мл соответствует 2 мкг вольфрама.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³ и разбавленная 1:1.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Карбонат натрия или пиросульфат калия.

Амшак, раствор плотностью 0,9 г/см³.

α -Бензоинноксим, 2%-ный этанольный раствор.

Хлороформ.

Смесь кислот, состоящая из 2—3 мл перегнанной азотной кислоты, 5 капель серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и 5 капель концентрированной хлорной кислоты.

Приготовление стандартной шкалы. В 5 пробирок помещают стандартный раствор вольфрамата, содержащий 1,0; 2,0; 3,0; 4 и 5,0 мкг вольфрама, разбавляют растворы водой до объема 3 мл, вводят по 7 мл соляной кислоты и по 100—200 мг металлического титана. Растворы нагревают до появления слабо-фиолетовой окраски и, перелив в пробирки со стеклянными пробками, добавляют суспензию цинк-дитиола до появления небольшой мути. Неплотно закрывают пробирки пробкой и помещают на 20 мин в стакан с кипящей водой. Раствор переносят в делительные воронки и, охладив до комнатной температуры, экстрагируют в течение 1,5—2 мин 2 мл изоамилацетата. Экстракты переносят в пробирки с притертыми пробками, в которые введено по 10 мл перегнанной соляной кислоты. Шкала устойчива 10—12 дней при хранении в холодильнике.

Выполнение определения. При анализе силикатных пород навеску 0,5—1,0 г смачивают в платиновой чашке небольшим количеством воды. Прибавляют 1—2 мл серной кислоты (1:1) и 8—10 мл фтористоводородной кислоты. Чашку нагревают на плитке, периодически перемешивая ее содержимое платиновой палочкой. Обработку фтористоводородной кислотой повторяют дважды. Упаривают содержимое чашки до появления паров H_2SO_4 . К охлаж-

дневному остатку прибавляют горячую воду и снова упаривают раствор до небольшого объема. Затем добавляют, по каплям, перекись водорода до осветления раствора, разбавляют его горячей водой и кипятят до прекращения выделения пузырьков. Раствор фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл. Если черезложившийся остаток велик, то фильтр озоляют в платиновой тигле, сплавляют остаток с карбонатом натрия или пиросульфатом калия, растворяют и раствор присоединяют к основному фильтрату.

Аликвотную часть полученного раствора 10–15 мл нейтрализуют раствором аммиака до появления осадка гидроксидов, который растворяют 1–2 каплями серной кислоты (1:1). Раствор перепосылают в делительную воронку, добавляют этой же кислоты до концентрации 2–4% (объем), 2 мл раствора α -бензониксоксида, перемешивают после прибавления каждого из реактивов и через 5–10 мин проводят экстракцию хлороформом тремя порциями по 5 мл, встряхивая воронку 1 мин. Экстракты собирают в стакан и отгоняют хлороформ. К сухому остатку прибавляют смесь кислот, накрывают стакан стеклом. Нагревают содержимое стакана до выделения паров серной кислоты, выдерживают 15–20 мин, снимают стекло, выпаривают досуха и прокаливают остаток. К бесцветному остатку прибавляют 3 мл воды и 10 капель концентрированного раствора аммиака. Раствор кипятят до исчезновения запаха аммиака, добавляют 7 мл концентрированной соляной кислоты и далее поступают так же, как при приготовлении стандартной шкалы. Сравнивают визуально окраску анализируемого раствора со стандартами и находят содержание вольфрама в пробе.

Примечание. При анализе полиметаллических руд проводят экстракционное отделение вольфрама (и молибдена) хлороформом в виде комплекса с α -бензониксоксидом из сернокислого раствора.

Фотометрическое определение малых количеств вольфрама в молибдене и его соединениях роднящим методом

Метод основан на восстановлении Mo^{VI} в сернокислой среде гидразинном с последующим связыванием Mo^{IV} ЭДТА и экстракцией W^{VI} в форме 8-оксихинолината хлороформом. Mo^{IV} при этой экстракции в незначительной степени. После удаления хлороформа и разрушения 8-оксихинолината вольфрама определяют вольфрам роднящим методом, применяя в качестве восстановителя трихлорид титана. При этом устраняется влияние малых количеств молибдена.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная 1:1 и 8 н. раствор.
Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1:1.
Лизинная кислота плотностью 1,40 г/см³.
Аммиак, 26%-ный раствор.

Царская водка.

ЭДТА, 10%-ный раствор.

Хлорид вольфрама, 20%-ный раствор.

Смесь бутилового спирта с хлороформом (1:2).

8-Оксихинолин, 1%-ный раствор. Растворяют 1 г препарата в 100 мл смеси бутилового спирта с хлороформом (1:2).

Робинид калия или аммония, 50%-ный раствор.

Хлорид титаниа(III), 1,5%-ный раствор (получают разбавлением 15%-ного раствора).

Стандартный раствор вольфрамата. 1 мл соответствует 0,01 мг вольфрама. Растворяют 0,125 г WO_3 в нескольких миллилитрах 10%-ного раствора азотной кислоты и разбавляют водой до объема 1 л: 1 мл раствора содержит 0,1 мкг вольфрама. Разбавлением этого раствора получают раствор, 1 мл которого соответствует 0,01 мкг вольфрама.

Притоваление стандартной шкалы. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят порции стандартного раствора вольфрамата, соответствующие содержанию 10—50 мкг вольфрама с интервалом 5 мкг или 2—20 мкг с интервалом 2 мкг, по 12 мл сильной кислоты (1:1), разбавляют растворами воды до объема около 22 мл. Охлаждают раствор, перемешивают, вносят в колбу 1 мл раствора роданида калия (или аммония) и по каплям при перемешивании - раствор хлорида титана до исчезновения бурой окраски и еще пять капель избытка этого же раствора.

Выделение определения. Растворяют 0,1—0,2 г молибдена или молибденового концентрата в 10—15 мл царской водки и 5 мл серной кислоты (1:1). Раствор упаривают до появления паров H_2SO_4 , остаток смачивают водой и повторяют упаривание до выделения паров H_2SO_4 . К остатку добавляют 5 мл воды, нагревают до растворения осадка, нейтрализуют раствор аммиаком до нейтральной или слабощелочной реакции и переводят его в мерную колбу емкостью 100 мл. Отбирают аликвотную часть, содержащую не более 50 мкг вольфрама. Добавляют 5 мл 8 н. серной кислоты, 10—20 мл (в зависимости от содержания молибдена) раствора ЭДТА, разбавляют раствор водой до объема 30 мл, нагревают до кипения, прибавляют 10 мл раствора хлорида гидразина и кипятят 2—3 мин. Быстро охлаждают раствор, нейтрализуют раствором аммиака до исчезновения выпавшего осадка и переливают в делительную воронку емкостью 100—150 мл.

Устанавливают pH раствора 2—3 (не выше), прибавляют 10 мл раствора 8-оксихинолина и смесь встряхивают 1—2 мин. После расщепления сливают нижний (органический) слой в другую делительную воронку. Проводят экстракцию еще два раза, добавляя каждый раз 5 мл смеси бутилового спирта с хлороформом. Объединившие экстракты промывают водой (5—10 мл), сливают органический слой в стакан емкостью 50 мл, выпаривают на водяной или песочной бане и нагревают остаток со смесью концентрированной серной и азотной кислот до получения белого сухого остатка. Прибавляют в стакан 12 мл соляной кислоты (1:1), нагревают для растворения осадка и все переносят при помощи воды в мерную колбу емкостью 25 мл (доводит объем до 22 мл) и далее поступают, как описано при приготовлении стандартной

шкалы. Через 30 мин сравнивают его окраску со стандартной шкалой.

Примечание. При анализе молибдата аммония его навеску 0,2 г растворяют в 5—10 мл 1 н. серной кислоты, прибавляют 20 мл раствора ЭДТА и далее поступают, как указано в методике.

Фотометрическое определение вольфрама в виде трехкомпонентного комплексного соединения с перекисью водорода и магниезом ХС

Метод основан на образовании вольфрамом(VI) в кислой среде в присутствии H_2O_2 тройного комплексного соединения вольфрама(VI) — H_2O_2 — магниезон ХС с максимумом светопоглощения при 580 нм и молярным коэффициентом поглощения $2 \cdot 10^4$. Избирательность метода достигается введением маскирующих веществ: ЭДТА, HF и H_2O_2 . В этом случае не мешают определению вольфрама 50-кратные количества железа, тория, висмута, титана, мешают Nb, Ta, Mo.

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама(VI). Растворяют $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 1%-ном растворе NaOH, получают раствор с концентрацией вольфрама 1 мг/мл. Разбавлением этого раствора получают раствор с концентрацией 20 мкг/мл.

Перекись водорода, 0,01 М раствор.

Соляная кислота, 6 М раствор.

Магниезон ХС, 0,02%-ный водно-ацетоновый раствор (1:1).

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 20—100 мкг W с интервалом в 20 мкг, приливают 0,5 мл 0,01 М H_2O_2 , 4 мл 6 М раствора HCl (конечная кислотность должна быть 1 М по HCl), добавляют 5 мл 0,02%-ного раствора магниезона ХС и разбавляют водой до метки. Через 2 ч измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 580 нм в кювете с толщиной слоя 2 см относительно холостого раствора.

Выполнение определения. К аликвотной части анализируемого раствора, содержащей 30—90 мкг W, в мерной колбе емкостью 25 мл прибавляют все реактивы в количествах, указанных выше, и измеряют оптическую плотность при 580 нм ($l = 2$ см). Количество вольфрама в аликвотной части находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение вольфрама в едком кали с помощью 3,5-динитропирокатехина и бриллиантового зеленого

Комплекс WO_4^{2-} с 3,5-динитропирокатехином образует с бриллиантовым зеленым ионный ассоциат с соотношением компонентов 1:2:2, флотируемый на границе вода—петролейный эфир. При добавлении хлороформа к эфиру с флотируемым осадком ассоциата последний растворяется полностью. Молярный коэффициент

поглощения ассоциата в хлороформе равен $1,32 \cdot 10^5$ при 646 нм. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций вольфрама 0—6 мкг/мл. Метод применяют для определения вольфрама в сдком кали.

Реактивы

Стандартный раствор вольфрамата натрия, 1 мл соответствует 10 мкг вольфрама.

3,5-Динитропирокатехин, 0,01 М этанольный раствор.

Бриллиантовый зеленый, 0,01 М раствор в 25%-ной этанольно-водной смеси.

Петролейный эфир.

Хлороформ.

Серная кислота, разбавленная 1:1 и 0,1 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора вольфрамата натрия, создают кислотность 0,1 н. по серной кислоте, вводят 0,8 мл раствора динитропирокатехина, 2 мл раствора бриллиантового зеленого и оставляют на 30 мин. После этого встряхивают раствор с 5 мл петролейного эфира и нижний слой отделяют. Эфирный слой с флотированным осадком ассоциата промывают 0,1 н. раствором H_2SO_4 два раза порциями по 5 мл, встряхивая каждый раз по 10—15 с, и сливают в мерную колбу емкостью 25 мл. Делительную воронку споласкивают несколько раз хлороформом и сливают в ту же колбу. Разбавляют до метки хлороформом и измеряют оптическую плотность при 646 нм относительно холодного экстракта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. 10 г КОН растворяют в 20 мл воды, нейтрализуют раствором серной кислоты (1:1) и создают кислотность 0,1 н. по H_2SO_4 . Затем раствор переносят в делительную воронку и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание вольфрама находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение вольфрама в сталях и никелевых сплавах с помощью сульфонитрофенола М

Сульфонитрофенол М образует с W^{VI} в присутствии H_2O_2 в 0,1—0,5 н. растворе HCl соединение с максимумами светопоглощения при 580 и 630 нм. Молярное соотношение компонентов в комплексе 1:1, молярный коэффициент поглощения $3,5 \cdot 10^4$ (630 нм). При рекомендуемой для измерения оптической плотности длине волны 650 нм молярный коэффициент поглощения составляет $3,1 \cdot 10^4$. Окраска развивается в течение 1 ч, затем оптическая плотность постоянна длительное время. Оптимальные количества реагента и H_2O_2 — 20—25-кратные по отношению к вольфраму. Растворы подчиняются закону Бугера — Ламберта — Бера при концентрации вольфрама 10—60 мкг в 25 мл. В отсутствие маскирующих веществ в растворах 0,1 н. по HCl определению мешают Mo , Fe^{III} , Cu^{II} и оксалаты, не мешают 6,0 мг ЭДТА, 0,2 мг винной кислоты, 0,25 мг F^- , а также (в скобках указаны кратные по массе количества): Na (10^4); K ($5 \cdot 10^3$); Mn (500); Zn, NH_4^+ (100); Re (80);

Pb (20); Co, Ni (12); Al, Ta (10); La (4); Nb (0,4). В присутствии ЭДТА не мешают 20-кратные количества Ti и Zr. В присутствии гексаметафосфата определению не мешают компоненты сталей, никелевых сплавов и $\leq 5-6\%$ Mo. Метод применен для определения $1,5-6,3\%$ W в никелевых сплавах, относительная ошибка определения $1-3\%$.

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама, 1 мл соответствует 10 мкг вольфрама; раствор готовят на 1% -ном NaOH.

Фоновый раствор, 0,1 г сплава, близкого по составу к анализируемому, растворяют и разбавляют водой до 100 мл.

Ацетатный буферный раствор, $pH = 4,5$, смешивают равные объемы 1 M растворов CH_3COOH и CH_3COONa .

Перекись водорода, $0,1\%$ -ный раствор.

Гексаметафосфат натрия, 8% -ный раствор.

Соляная кислота плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$.

Сульфонитрофенол M, $0,02\%$ -ный раствор в смеси (1:4) ацетона с водой.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят по 1 мл фонового раствора, $1-5$ мл с интервалом 1 мл стандартного раствора вольфрама, 2,5 мл буферного раствора, 1 мл H_2O_2 , 0,1 мл раствора гексаметафосфата натрия и разбавляют водой до 15 мл. К раствору прибавляют 2 мл соляной кислоты, 5 мл раствора сульфонитрофенола M и разбавляют водой до метки. Через 1 ч измеряют оптическую плотность раствора при $630-650 \text{ нм}$ ($l = 3 \text{ см}$) относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава 0,1 г растворяют подходящим способом для данного типа сплава, переносят раствор количественно в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора 1 мл переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, вводят 2,5 мл ацетатного буферного раствора и далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание вольфрама находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение вольфрама в цирконии с помощью салицилфлуорона

Салицилфлуорон взаимодействует с W^{VI} , образуя соединение красного цвета. Растворы реагента в 7% -м водном растворе этанола имеют максимум светопоглощения при 468 нм , соединение с W^{VI} максимально поглощает свет при 475 и 560 нм , молярный коэффициент поглощения $2,55 \cdot 10^4$, оптимальный интервал кислотности $pH = 0,5-3$. Отношение компонентов в комплексе 1:1, константа образования $5,5 \cdot 10^{-5}$. Реагент применяют для фотометрического определения вольфрама в сталях, ванадии, V_2O_5 , ванадате аммония, едких щелочах, сталях, алюминии, цирконии и его солях. Максимальная чувствительность $1 \cdot 10^{-5}\%$ W. Для устранения влияния сопутствующих ионов вольфрам предварительно

экстрагируют в форме бензгидроксамата смесью (1:1) изобутанола и хлороформа. Определению 2—9 мкг W не мешают по 100 мкг Sn, Ti, Zr, Th, Bi, In; 20 мкг Nb, 40 мкг Ta, 10 мкг Mo, 500 мкг Sb. Мешают Ge и Ga. При определении $\geq 1 \cdot 10^{-4}\%$ W (коэффициент вариации 1) в цирконии и его солях вольфрам экстрагируют в форме бензгидроксамата из растворов, содержащих ЭДТА. Однако при этом экстрагируется только 77% всего вольфрама, в связи с чем найденное по калибровочному графику количество вольфрама умножают на коэффициент 1,3 и находят истинное содержание вольфрама в аликвотной части. Определению вольфрама в присутствии ЭДТА как маскирующего агента не мешают $1,5 \cdot 10^5$ -кратные количества циркония.

Реактивы

Смесь кислот (1:3) соляной плотностью 1,19 г/см³ и азотной плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³, 1, 2 и 4 М растворы.

ЭДТА, кристаллический и 0,05%-ный раствор.

Бензгидроксамат калия, 4%-ный водный раствор.

Смесь (1:1) изобутанола и хлороформа.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Карбонат натрия, 2%-ный раствор.

Хлорат калия, насыщенный раствор.

Цитрат натрия, 0,01 М раствор.

Тиогликолевая кислота, 10%-ный раствор.

Буферный раствор, pH = 2,51, 9 мл 0,01 М раствора гликоля смешивают с 48,1 мл 0,1 М соляной кислоты.

Фторид аммония, 1%-ный раствор.

Салицилфлуорон, 1%-ный этанольный раствор на 0,03 М соляной кислоте.

Стандартный раствор вольфрама, 1 мл соответствует 2 мкг вольфрама.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора вольфрама, 0,2 мл 1 М соляной кислоты, 0,2 мл раствора цитрата натрия, 1 мл раствора ЭДТА, 0,5 мл раствора тиогликолевой кислоты, 10 мл буферного раствора, 1 мл раствора фторида аммония и 1 мл раствора салицилфлуорона. После прибавления каждого компонента растворы перемешивают, затем разбавляют до метки буферным раствором и через 2 ч измеряют оптическую плотность при 530 нм в кювете с толщиной слоя 5 см относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Растворяют 0,5—1 г циркония в смеси кислот, раствор выпаривают досуха на водяной бане, обрабатывают соляной кислотой плотностью 1,19 г/см³ и вновь выпаривают досуха. Остаток растворяют в 25 мл 2 М соляной кислоты. Добавляют к раствору 2 г ЭДТА и кипятят 15 мин. Раствор охлаждают, добавляют 32 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, 5 мл раствора бензгидроксамата калия и разбавляют водой до 100 мл. Дважды экстрагируют смесью изобутанола и хлороформа порциями по 10 мл в течение 2 мин каждый раз, давая отстаиваться слоям не менее 5 мин. Объединенные экстракты промывают в другой делительной воронке 10 мл 4 М соляной кислоты с добавле-

нием небольших количеств аскорбиновой кислоты и выпаривают в платиновой чашке досуха. К остатку добавляют 1 мл раствора Na_2CO_3 , 0,2 мл раствора хлората калия, выпаривают, подсушивают и остаток быстро сплавляют в муфельной печи при 800—900 °С. Плав растворяют в небольшом количестве воды, раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Найденное по графику содержание вольфрама умножают на коэффициент 1,3 для определения истинного содержания вольфрама в пробе.

Полярографическое определение вольфрама в металлических ниобии, тантале и их соединениях

Метод основан на полярографировании W^{VI} в 18 М растворе H_3PO_4 , на полярографе переменного тока с ртутным капаящим электродом. Потенциал пика W равен —0,75 В относительно донной ртути.

Реактивы

Стандартный раствор вольфрама, 1 мл содержит 0,1 мг вольфрама (готовят растворением металлического вольфрама).

Фосфорная кислота, концентрированная.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Выполнение определения. Анализируемый металл или окись (0,1—0,3 г) растворяют в HF с добавлением HNO_3 в платиновой чашке при нагревании. Раствор упаривают до минимального объема, добавляют 25 мл H_3PO_4 и нагревают 40 мин до полного удаления HF, NO_2 , H_2O . Охлажденный раствор разбавляют водой, переводят в мерную колбу емкостью 50 мл, доводят до метки. Аликвотную часть помещают в полярографическую ячейку и полярографируют на полярографе переменного тока в пределах от —0,6 до —1 В. Содержание вольфрама находят по калибровочному графику, построенному в пределах концентраций вольфрама 0,02—0,1 мг/мл на фоне основы.

Л и т е р а т у р а

1. Бусев А. И. Применение соединений двухвалентного хрома в аналитической химии. М., Изд. ВИНТИ, 1960. См. с. 103—113.
2. Черников Ю. А., Горюшина В. Г. Зав. лаб., 1946, т. 12, с. 397—411.
3. Luke C. L. Anal. Chem., 1961, v. 33, p. 1365—1368.
4. Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Технический анализ в металлургии. М., Металлургиздат, 1963. См. с. 94—95.
5. Финкельштейн Д. Н. Зав. лаб., 1956, т. 22, с. 911—915.
6. Gottschalk G. Z. anal. Chem., 1962, Bd. 187, S. 164—182.
7. Виноградов В. А., Дронова М. И. ЖАХ, 1965, т. 20, с. 343—346.
8. Голубцова Р. Б. ЖАХ, 1948, т. 3, с. 118—122; 1951, т. 6, с. 357—360.

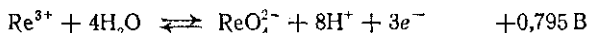
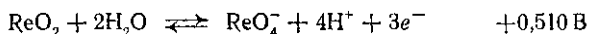
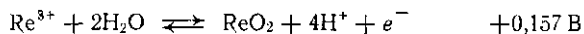
9. Гусев С. И., Кумов В. И. ЖАХ, 1948, т. 3, с. 373—376.
10. Кузнецов В. И. Успехи химии, 1949, т. 18, с. 75—99.
11. Адамович Л. П., Невалечова Т. Ф. Ученые записки ХГУ, т. 4. Труды Химического факультета и научно-исследовательского института химии ХГУ, 1954, т. 12, с. 179—183.
12. Полуэктова Е. Н., Назаренко В. А. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 856—861.
13. Саввин С. Б., Намверина Е. Г., Трамм Р. С. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 108—115.
14. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н., Шитарева Г. Г. ЖАХ, 1973, т. 28, с. 1966—1969.
15. Саввин С. Б., Намверина Е. Г., Оханова Л. А. ЖАХ, 1973, т. 28, с. 1119—1123.
16. Ершова Н. С. и др. Зав. лаб., 1976, т. 42, с. 910—911.
17. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н. ЖАХ, 1971, т. 26, с. 1331—1336.
18. Назаренко В. А. и др. Труды по химии и хим. технологии. Горький, 1969, вып. 3(24), с. 129—131.
19. Полуэктова Е. Н., Назаренко В. А. ЖАХ, 1967, т. 22, с. 746—749.
20. Тагаев О. А. и др. В сб.: Повышение эффективности контроля химического состава материалов. М., МДНТП, 1972, с. 106—109.
21. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н., Шитарева Г. Г. Труды по химии и хим. технологии. Горький, 1974, вып. 3(38), с. 62—63.
22. Степанова Н. А., Якунина Г. А. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 858—864.
23. Курбатов Д. И., Илькова С. Б. ЖАХ, 1974, т. 29, с. 1430—1433.
24. Бусев А. И., Иванов В. М., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама. М., «Наука», 1976, 240 с.

РЕНИЙ Re

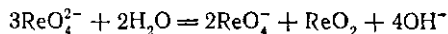
Рений проявляет положительную валентность 3, 4, 5, 6 и 7. Для аналитической химии наибольшее значение имеют соединения рения в семивалентном (перренаты) и четырехвалентном состоянии. Валентность рения во многих соединениях, образующихся при взаимодействии перрената калия с аналитическими реагентами, достоверно не установлена.

По химическим свойствам рений сходен с молибденом. Соединения семи- и четырехвалентного рения проявляют также некоторое сходство с соответствующими соединениями марганца.

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °C имеют следующие значения (относительно стандартного водородного электрода):



Металлический рений нерастворим в соляной фтористоводородной и разбавленной серной кислотах; легко растворяется в азотной кислоте, при этом происходит окисление до HReO_4 . При сплавлении с едкими щелочами образуются коричнево-зеленые ионы перената ReO_4^{2-} (аналогичны MnO_4^{2-}), которые в водном растворе тотчас диспропорционируют с образованием бесцветных ионов перрената ReO_4^- и двуокиси ReO_2 черного цвета:



Окись рения ReO_2 устойчива и напоминает MnO_2 . Однако, в отличие от MnO_2 , в концентрированной соляной кислоте ReO_2 растворяется с образованием хлоридного комплекса рения(IV) — хлорената $\text{H}_2[\text{ReCl}_6]$.

Соединения рения(V) в растворах медленно диспропорционируют с образованием соединений Re^{VII} и Re^{IV} . Для рения(V) известны оксалатные и тартратные комплексы.

Перренаты проявляют значительно меньшие окислительные свойства, чем перманганаты. Для ионов ReO_4^- характерны

реакции восстановления. Сравнительно слабые восстановители (SO_2 , N_2H_4), вероятно, восстанавливают рений(VII) до шестивалентного состояния, растворы при этом окрашиваются в желтый цвет. При действии более энергичных восстановителей (SnCl_2 , Zn) в среде HCl происходит более глубокое восстановление ионов ReO_4^- ; при этом растворы сначала становятся коричневыми, а затем зелеными, после чего появляется черная муть $\text{ReO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ или раствор обесцвечивается.

Жидкие амальгамы цинка, кадмия, свинца, висмута восстанавливают ионы перрената в серноокислых или солянокислых растворах до ионов рения различных валентных состояний [1].

Висмутовая амальгама восстанавливает семивалентный рений до пятивалентного состояния в среде 3,5—9 М H_2SO_4 и до валентного состояния, близкого к четырем, в растворах, содержащих более 2 моль/л HCl [1].

При титриметрическом определении [1, 2] ионы семивалентного рения восстанавливаются в течение 10 мин до ионов Re^{V} в среде 18 н. H_2SO_4 при помощи 2—3%-й амальгамы висмута в атмосфере CO_2 , затем отделяют амальгаму и титруют ионы Re^{V} раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в присутствии N-фенилантраниловой кислоты или раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$. При определении 4—11 мг Re получаются удовлетворительные результаты. Рекомендуется к серноокислому раствору, содержащему ионы рения(V), прибавить избыток раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ и образовавшиеся ионы двухвалентного железа оттитровать раствором $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$.

Ионы перрената количественно восстанавливаются [3—5] раствором CrSO_4 до ионов Re^{IV} в среде 4—12 н. H_2SO_4 при 60—70°C или в среде 8 н. HCl .

Растворы солей хрома(II) применяют для потенциометрического титрования семивалентного рения.

Соли закисной ртути (нитрат или перхлорат) восстанавливают [6] ионы ReO_4^- в солянокислой среде до ионов рения(IV). В 0,5—1 н. H_2SO_4 в присутствии ионов роданида восстановление не происходит (оно начинается лишь в 5 н. H_2SO_4); ионы же молибдата восстанавливаются в этих условиях. Образующийся молибденроданидный комплекс экстрагируется диэтиловым эфиром. Это позволяет отделять молибден от рения.

При восстановлении ионов ReO_4^- хлоридом олова(II) в присутствии роданида калия образуется соединение желтого цвета, экстрагируемое диэтиловым эфиром (аналогия с MoO_4^{2-}). Валентное состояние рения в этом соединении окончательно не установлено. На образовании роданидного соединения рения основаны различные методы фотометрического определения этого элемента. Роданидный метод применяют для определения 0,0001—0,01% Re в рудах, молибдените и концентратах [7]. Анализируемый материал спекают с CaO при добавлении KMnO_4 или сплавляют с CaO и Na_2O_2 . Затем рений отделяют от мешающих элементов экстрак-

цией метилэтилкетонном из 5 н. раствора NaOH. Роданидные соединения рения экстрагируют *n*-бутанолом. Чувствительность — 2 мкг Re в 20 мл *n*-бутанола. Роданидный метод применяют также для определения рения в молибдене и вольфрамсодержащих сплавах [8—10] и молибдените [6, 11].

Сероводород осаждает из сильносолянокислых растворов солей Re^{VII} (4 н. HCl), особенно при нагревании, гептасульфид Re_2S_7 в смеси с сульфидами рения более низких валентностей. Осадок имеет черный цвет, легко растворим в HNO_3 , при этом образуется HReO_4 . Из щелочных растворов сероводород выделяет сульфид рения медленно и только после длительного стояния. Осадок сульфида рения малорастворим в растворах полисульфида аммония. Чистый осадок Re_2S_7 образуется, если к раствору перрената прибавить избыток сульфида натрия или аммония, затем — большой избыток сульфата аммония (20—25 г), соляную кислоту до концентрации 6 н. и смесь нагреть до кипения [12]. После промывания и высушивания осадок Re_2S_7 взвешивают; этот метод определения дает удовлетворительные результаты.

Надрениевая кислота HReO_4 принадлежит к сильным кислотам. Ионы ReO_4^- бесцветны. Перренаты таллия(I), серебра, цезия, рубидия и калия малорастворимы в воде. Растворимость KReO_4 составляет 0,95 г/л. Сравнительно хорошо растворимы перренаты натрия и аммония (аналогия с перхлоратами). Анионы ReO_4^- образуют малорастворимые в воде соединения с большими органическими катионами (тетрафениларсоний, нитрон, 2,2',2''-трипиридил, метиленовый синий, метиловый фиолетовый, родамин 6Ж, бутилродамин Б и др.). Получающиеся соединения растворимы в различных органических растворителях, что используют для отделения, гравиметрического и особенно фотометрического определения рения.

Хлорид тетрафениларсония количественно осаждает ионы ReO_4^- при $\text{pH} = 8-9$. Образовавшийся осадок экстрагируется хлороформом [13, 14]. Ионы молибдата при этих условиях не осаждаются и остаются в водной фазе. Хлороформный экстракт встряхивают с 6 н. HCl, при этом ионы ReO_4^- переходят в водную фазу. Получают в водной фазе (не отделяя слоя хлороформа) окрашенный роданидный комплекс рения последовательным добавлением растворов NaSCN и $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Затем добавляют изоамиловый спирт, экстрагируют роданидный комплекс рения и измеряют оптическую плотность экстракта при 430 нм. При определении 0,01—0,1 мг Re в растворе, содержавшем 0,07 г молибдена, получают хорошие результаты. Продолжительность определения — около 2 ч.

Возможно определять 0,1—10% Re в сплавах, содержащих молибден и вольфрам, экстрагируя перренат тетрафениларсония из цитратсодержащего раствора при $\text{pH} = 8-9$ хлороформом и измеряя оптическую плотность при 235 нм относительно

хлороформа [15]. Мешают ионы олова, перманганата, перхлората, бромида и фторида. Хлорид тетрафениларсония применяют также для гравиметрического определения рения.

Ионы перрената экстрагируются в присутствии метиленового синего этилацетатом, в присутствии метилового фиолетового из нейтральных или аммиачных растворов — этилацетатом или из сернокислых растворов — хлороформом и этилацетатом [16]. Для экстракционно-фотометрического определения экстрагируют соединение перрената с метиловым фиолетовым из нейтральных растворов этилацетатом [16], бензолом или толуолом [17].

Очень чувствительны антипириновые красители, применяемые для экстракционно-фотометрического определения рения в рудах [18, 19].

Родамин 6Ж образует с ионами перрената в среде 0,5—1,5 н. H_2SO_4 соединение, экстрагируемое бензолом. Экстракт флуоресцирует оранжевым светом [20]. Спектр флуоресценции представляет собой бесструктурную полосу с максимумом при 550—560 нм. При экстракции соединения рения из водного раствора объемом 10—25 мл бензолом (6 мл) можно определять 1—30 мкг Re. Определению рения мешают сравнительно большие количества ионов Hg^{II} , которые также образуют экстрагируемое и флуоресцирующее соединение. Интенсивность флуоресценции рениевого соединения уменьшается в присутствии ионов золота (III), хромата, перманганата, вольфрамата. Ионы сурьмы и урана в количестве 5—10 мг увеличивают флуоресценцию 5 мкг Re на 30—40%. Не мешают ионы Mo (25—30 мг). В присутствии ионов галогенидов галлий, индий и таллий образуют с роданидом 6Ж комплексы, экстрагируемые бензолом и способные к флуоресценции. Поэтому при определении рения в анализируемом растворе должны отсутствовать ионы галогенидов.

Бутилродамин Б образует с ионами рениевой кислоты в среде 5 н. H_2SO_4 или 3 М H_3PO_4 окрашенное соединение, экстрагируемое бензолом [21]. Измеряют оптическую плотность полученного экстракта и находят количество рения. Метод применим для определения рения в рудах. Навеску руды спекают с MgO при добавлении KMnO_4 . Ванадий, вольфрам, ртуть (мешающие определению рения) остаются в нерастворимом остатке и не влияют на результаты определения. Чувствительность метода (при навеске 2 г) составляет 0,002%.

Диметилглиоксим, α -фурилдиоксим и другие оксими взаимодействуют с восстановленным (при помощи SnCl_2) перренатом с образованием соединений красного цвета неустойчивого состава. Окрашенное соединение, образуемое α -фурилдиоксимом, экстрагируется циклогексаном. Оксими применяют для обнаружения и фотометрического определения рения [22, 23].

Тиокарбамид образует с соединением рения низкой валентности окрашенное соединение [24, 25]. Оно образуется при добавлении к солянокислому раствору рениевой кислоты тиокарбамида

и затем раствора $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в соляной кислоте. Тиокарбамид используют для фотометрического определения рения [24, 26].

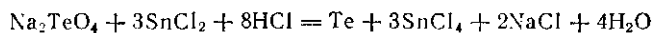
8-Меркаптохинолин (тиооксин) взаимодействует с ионами перрената, образуя различно окрашенные соединения [27] (при различной кислотности). Валентность рения и состав образующихся соединений пока не установлены. Образующееся в 5—12 н. HCl очень устойчивое соединение рения с реагентом позволяет определять малые количества рения экстракционно-фотометрическим методом. Этот реагент применяют для экстракционно-фотометрического определения 0,05—7% Re в титановых сплавах [28].

Дифенилкарбазид взаимодействует с ионами рениевой кислоты в среде 8 н. HCl ; при этом образуется окрашенное соединение, экстрагируемое хлороформом [29]. Оптическую плотность экстракта измеряют при 540 нм. Фотометрическому определению рения не мешают ионы Cd , Ag , Bi , Zn , Mn , Al , Fe , Au^{I} , Cr^{III} , W , Ti , Co , Ni , Zr , Nb , мешают ионы Cu , Se , V и Mo , а также окислители. Дифенилкарбазид позволяет определять рений в некоторых сплавах без его отделения. Чувствительность — 0,1 мкг/мл Re .

При добавлении 2,4-дифенилтиосемикарбазида к теплomu (80°C) раствору перрената калия в приблизительно 6 н. HCl или 14—16 н. H_2SO_4 появляется интенсивное красное окрашивание [30]. Образующееся окрашенное соединение легко экстрагируется хлороформом. Максимум светопоглощения экстракта находится при 510 нм. Интенсивность окраски водного раствора или хлороформного экстракта практически не изменяется несколько часов. Природа образующегося соединения не выяснена. Соединения четырехвалентного рения (K_2ReCl_6) не образуют окрашенных соединений с реагентом. Фотометрический метод с использованием 2,4-дифенилтиосемикарбазида позволяет определять менее 50 мкг Re в 10 мл раствора. При определенных условиях не мешают умеренные количества ионов молибдата.

Тиогликолевая кислота реагирует с Re^{VII} в кислой среде, восстанавливая рений до низшей валентности с последующим образованием комплекса розового цвета, пригодного для фотометрического определения рения. Обычно в качестве восстановителя применяют хлорид олова (II) [31, 32]. В присутствии диантипирилметана образуется ионный ассоциат, растворимый в смеси изопропилового спирта с хлороформом.

Соединения рения проявляют каталитические свойства. Следы рения катализируют восстановление теллулата хлоридом олова (II):



Реакция практически не идет в отсутствие соединений рения в растворе. Выделяющийся при этом теллур черного цвета в присутствии защитного коллоида остается в растворе. Разработанный фотометрический метод позволяет определять 0,1—0,001 мкг Re в 1,5 мл раствора [33, 34]. Оптическая плотность получаемых

коллоидных растворов зависит от концентрации реагирующих веществ, продолжительности реакции, присутствия других электролитов. Все эти факторы учитывают при выполнении определения рения. Ионы молибдата при относительно больших количествах катализируют указанную реакцию и должны быть отделены. Рений отделяют от большей части молибдена спеканием анализируемого образца с окисью и нитратом кальция при 700—800 °С и последующей обработкой водой. При этом практически весь рений переходит в раствор, а молибден остается в осадке в виде CaMoO_4 . Затем отделяют оставшийся молибден от рения экстракцией хлороформом в виде 8-оксифинолината молибдена. Метод позволяет определять десятитысячные доли процента рения в молибдените [34] и черных породах [33, 35].

Ионы рения(VII) можно определять полярографически. Их восстановление на ртутном каплюющем электроде протекает сложно [36]. Хорошие результаты получают [37] при полярографировании ионов перрената на фоне 4 н. HCl или 4 н. HClO_4 в присутствии 0,005% желатина и на фоне 5 н. H_2SO_4 .

При определении рения в большинстве материалов необходимо его сначала сконцентрировать либо отгонкой из кислых растворов, либо экстрагированием различными органическими растворителями, либо осаждением сероводородом в кислой среде в присутствии солей меди, осмия, ртути и мышьяка. Ионы молибдена(VI) удаляют соосаждением с гидроокисью железа при $\text{pH} = 5 - 7,5$.

Хорошие результаты получаются при применении тиацетамида для концентрирования рения в виде сульфида. При нагревании сернокислых растворов перрената калия, содержащих тиацетамид, выделяется осадок черного цвета [38], который по составу приближается к Re_2S_7 . Осадок легко отфильтровывается. Рений при концентрации более 10 мг/л количественно осаждается из 2—6 н. растворов H_2SO_4 . Меньшие количества рения выделяют соосаждением с сульфидами меди и ртути из 3 н. H_2SO_4 . В присутствии 100 мг меди (в виде сульфата) удается осаждасть 5 мкг Re из растворов объемом 500 мл.

Методы разделения рения и молибдена имеют большое значение. Имеются методы, основанные на летучести Re_2O_7 в токе HCl , на осаждении молибдена α -бензонноксимом и другими органическими реагентами, на экстрагировании соединений молибдена (например, с этилксантогенатом или роданидом) или же соединений рения. Предложено большое число вариантов хроматографического разделения рения и молибдена. Все эти методы отнимают много времени, сложны в выполнении и не всегда дают удовлетворительные результаты. Для отделения большей части молибдена при разложении молибденовых минералов применяют спекание с CaO . При этом образуется малорастворимый молибдат кальция, который при последующем выщелачивании частично переходит в раствор вместе с перренатом. В полученном растворе

можно непосредственно определять рений роданидным методом без отделения имеющихся небольших количеств молибдена при концентрации HCl 5 н. (так как при высокой концентрации кислоты роданидный комплекс молибдена неустойчив).

Обзор аналитических методов для рения дан в литературе [39, 40].

Гравиметрическое определение рения в виде перрената тетрафениларсония

Хлорид тетрафениларсония количественно осаждает ионы ReO_4^- в широком диапазоне кислотности (от 5 М HCl до 6 М NH_3). Определению мешают ионы Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Sn^{II} , VO^{2+} , а также MnO_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , I^- , Br^- , F^- , SCN^- . Не мешают вольфраматы и ванадаты. Молибдаты не мешают при осаждении из аммиачных растворов или в присутствии 0,6 М винной кислоты.

Реактивы

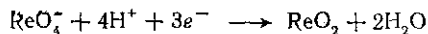
Хлорид тетрафениларсония, 1%-ный раствор.

Хлорид натрия, кристаллический.

Выполнение определения. К 5—25 мл горячего раствора перрената (0,5—100 мг Re) прибавляют хлорид натрия (до 0,5 н. концентрации) и при перемешивании — раствор реагента до прекращения образования осадка. Раствор перемешивают, охлаждают и оставляют на несколько часов. Осадок отделяют на стеклянном фильтре № 3, промывают несколько раз ледяной водой, высушивают при 110°C и взвешивают в форме $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReO}_4$. Фактор пересчета на ReO_4 0,3952.

Потенциометрическое определение рения в сплавах

Метод основан на восстановлении ионов перрената до Re^{IV} титрованным раствором соли Cr^{II} :



Титрование Re^{VII} проводят в горячем (60 — 70°C) серноокислом (4 н.) растворе в присутствии небольших количеств иодида калия как катализатора. Точку эквивалентности устанавливают с помощью индикаторного электрода — платиновой пластинки (электрод сравнения — насыщенный каломельный полуэлемент). Определению не мешают равные количества молибдена. Ионы Fe^{3+} , Ti^{4+} , Cr^{3+} , V , Ni^{2+} , Co^{2+} , Nb и Cu^{2+} , мешающие определению, легко отделяются осаждением аммиаком или щелочью.

Метод позволяет определять более 0,5% Re в сплавах, относительная ошибка 1—3%.

Реактивы

Сульфат хрома(II), 0,1 н. раствор. Приготовление — см. в методике «Потенциометрическое определение вольфрама в шедлитовом концентрате с помощью солей двухвалентного хрома».

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Аммиак, раствор плотностью 0,9 г/см³.

Едкий натр, 5%-ный раствор.

Иодид калия, кристаллический.

Выполнение определения. Навеску сплава (0,5 г) растворяют при нагревании в смеси 5 мл соляной и 5 мл азотной кислот. Раствор упаривают на водяной бане до объема 2—3 мл, добавляют немного воды, 2 мл серной кислоты и вновь упаривают сначала на водяной бане, а затем на плитке, при слабом нагревании, до появления паров H₂SO₄. Остаток растворяют при нагревании в 50 мл воды, затем осаждают гидроокиси раствором аммиака (при анализе сплавов Re с Fe, Cr, V, Ti, Nb) или едкого натра (при анализе сплавов Re с Co, Ni, Cu). Фильтрат упаривают до небольшого объема, нейтрализуют серной кислотой по лакмусу, добавляют серной кислоты до 5—6 н. концентрации раствора (7 мл кислоты на каждые 50 мл конечного объема раствора) и разбавляют водой в мерной колбе емкостью 50 мл.

Аликвотную часть 5, 10 или 20 мл (в зависимости от содержания Re) помещают в герметически закрытую ячейку для потенциометрического титрования, через которую пропускают ток азота. Раствор нагревают до 80 °С, вводят в ячейку 1 мг иодида калия и титруют раствором сульфата хрома, приливая вначале по 1 мл реактива, а при приближении к точке эквивалентности — по 0,1 мл. В присутствии ионов молибдена титрование продолжают до получения второго скачка потенциала. Объем раствора, израсходованный на титрование Re, соответствует разности объемов CrSO₄ между вторым и первым скачком потенциалов. 1 мл 0,100 н. раствора CrSO₄ эквивалентен 6,210 мг Re.

Фотометрическое определение рения роданидным методом в молибден- и вольфрамсодержащих сплавах

Метод основан на измерении оптической плотности растворов окрашенного в желто-оранжевый цвет роданидного комплексного соединения рения, вероятно K₃[ReO₂(SCN)₄]. Рений(VII) восстанавливают в солянокислой среде хлоридом олова(II). Максимум светопоглощения растворов находится при 420 нм. Определению не мешают менее 2 мг V, Ga, Ge, In, Ir, Co, Ni, Os, Ru, Pb, Ti, Cr, V, Se. Мешают Mo^{VI} и W^{VI}. Для их отделения применяют хроматографический метод, основанный на сорбции анионов молибдофосфорной и вольфрамфосфорной гетерополиокислот из среды 2 М Н₃РО₄ анионитом ЭДЭ-10 в РO₄³⁻-форме; рений(VII) при этом не сорбируется.

Реактивы

Стандартный раствор $KReO_4$, 1 мл соответствует 10 мкг рения.

Роданид калия, 20%-ный раствор.

Хлорид олова(II), 35%-ный раствор. Растворяют 350 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ в 200 мл соляной кислоты (1:1), охлаждают раствор и разбавляют свежепрокипяченной водой до объема 1 л.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Смесь (1:3) концентрированных кислот, азотной и соляной.

Аммиак, раствор концентрированный.

Фосфорная кислота, концентрированная и 2 М раствор.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1—5 мл, с интервалом 1 мл, стандартного раствора рения, по 10 мл соляной кислоты, по 4 мл 2 М H_3PO_4 и разбавляют растворы водой до объема 20 мл. Охлаждают растворы током водопроводной воды и добавляют к ним по 2 мл раствора роданида калия и по 1 мл раствора хлорида олова(II). Тщательно перемешивают растворы после прибавления каждого реактива. Разбавляют растворы водой до метки, измеряют их оптическую плотность на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с синим светофильтром и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску сплава 1 г растворяют в 30 мл смеси кислот и два раза выпаривают на водяной бане, один раз после добавления 10—15 мл соляной кислоты, другой раз после добавления воды. Сухой остаток растворяют в 10—15 мл раствора аммиака и добавляют концентрированную фосфорную кислоту до кислой реакции. Для полного растворения вольфрама в раствор прибавляют 30%-ю перекись водорода и кипятят до разложения ее избытка. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют водой до метки.

Для хроматографического разделения 5 мл полученного раствора пропускают через колонку (длина 20 см, диаметр 6 см), наполненную анионитом ЭДЭ-10 в PO_4^{3-} -форме. После сорбции колонку промывают 2 М фосфорной кислотой. Собирают 40 мл элюата при скорости капания 1 капля в 15 с. Элюаты, содержащие рений, помещают в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл и доводят объем до метки 2 М раствором H_3PO_4 .

Для фотометрического определения отбирают 5 мл раствора. Далее поступают, как при построении калибровочного графика. Содержание рения находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение рения в молибдените роданидным методом

Окраска молибден-роданидного комплекса в 5 М соляной кислоте в отличие от окраски рений-роданидного мало устойчива во времени. Через 10 мин светопоглощение молибденового комплекса снижается настолько, что менее 100 мкг Мо в 25 мл раствора практически не влияют на определение 4—175 мкг Re. Для повышения чувствительности определения в раствор вводят $FeCl_3$.

Реактивы

Стандартный раствор $KReO_4$, 1 мл соответствует 20 мкг рения.

Перманганат калия, кристаллический.

Оксид кальция, свежепрокаленный.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Хлорид железа(III), 6%-ный раствор.

Роданид калия, 20%-ный раствор.

Хлорид олова(II), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 35%-ный раствор (приготовление см. в предыдущей методике).

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора $KReO_4$, 10 мл соляной кислоты, 0,5 мл раствора $FeCl_3$ и 2 мл раствора $KSCN$. Раствор охлаждают, прибавляют 1 мл раствора $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, разбавляют водой до метки и оставляют на 30 мин. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром ($l = 1$ см) и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 0,3—3 г молибденита перемешивают в фарфоровом тигле с 0,2 г $KMnO_4$. Добавляют к смеси 2—4 г свежепрокаленного CaO и вновь перемешивают. Содержимое тигля покрывают сверху 1,0—2,0 г окиси кальция и тигель помещают в холодную муфельную печь, температуру которой медленно повышают до 650—700°C. Эту температуру поддерживают 2 ч. Затем тигель охлаждают и спек выщелачивают в течение 1 ч 40—50 мл воды при периодическом перемешивании. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл. Осадок на фильтре промывают 3—4 раза водой. Фильтрат доводят водой до метки.

В мерную колбу емкостью 25 мл вводят 10 мл полученного раствора и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание рения находят по калибровочному графику.

Примечание. При выщелачивании спека водой в раствор переходит 93—96% Re, а большая часть молибдена остается в осадке в виде $CaMoO_4$. В 100 мл фильтрата содержится от 0,6 до 1,0 мг Mo. В аликвотной части содержание Mo снижается до 100 мкг. Однако при анализе материалов с содержанием около 10—4% Re брать аликвотную часть нецелесообразно. Поэтому возникает необходимость понизить содержание молибдена добавлением к фильтрату раствора $BaCl_2$. В 100 мл раствора остается 30 мкг Mo и менее 3 мкг W. К фильтрату прибавляют 5—6 мл 10%-ного раствора $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и упаривают до объема 35—40 мл. Осадок отфильтровывают на плотный фильтр и промывают 2 раза небольшими порциями горячей воды, собирая фильтрат и промывные воды в мерную колбу емкостью 50 мл. После разбавления отбирают 25 мл раствора, выпаривают до 7—8 мл, переводят в колбу емкостью 25 мл, далее поступают как описано выше.

Экстракционно-фотометрическое определение рения с помощью метилового фиолетового

Соединение метилового фиолетового с перренат-ионами при $pH = 3,5$ —5 экстрагируют толуолом. Экстракт имеет максимум поглощения при 540 и 600 нм. Коэффициенты молярного поглощения соответственно равны $2,80 \cdot 10^4$ и $3,95 \cdot 10^4$. Определению рения не мешают Ti, Bi и Sb, а также 40-кратные количества

молибдена. При больших концентрациях Mo, W, Ta, Nb в раствор вводят тартрат натрия. Из анионов должны отсутствовать NO_3^- , ClO_4^- , ClO_3^- , CH_3COO^- , SCN^- , I^- , Br^- , MnO_4^- , PtCl_6^{2-} , RuCl_5^{2-} , RuO_4^{2-} , OsCl_6^{2-} , IrCl_6^{2-} , AuCl_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, CrO_4^{2-} .

Метод применим для анализа сырья с высоким содержанием Mo, W, Ta, Nb, Ti и Zr. Обнаруживаемый минимум Re 0,1 мкг/мл.

Реактивы

Стандартный раствор перрената калия, 1 мл соответствует 10 мкг рения.

Тартрат натрия, насыщенный раствор.

Метиловый фиолетовый, в 1 мл раствора содержится 30 мг реактива.

Толуол.

Оксид кальция, твердая.

Молибдат натрия, раствор. Растворяют 2,522 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде в мерной колбе емкостью 1 л.

Соляная кислота, разбавленная 1:3.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора перрената, по 40 мл воды, по 1,25 мл раствора молибдата натрия (при анализе молибденового сырья) и по 5 мл раствора тартрата натрия. Разбавляют растворы водой до объема 50 мл, подкисляют соляной кислотой до $\text{pH} = 4\text{--}4,6$, добавляют по 14 капель раствора метилового фиолетового и экстрагируют 4—5 раз окрашенное соединение рения толуолом порциями по 4—5 мл (последняя порция толуола должна оставаться бесцветной). Экстракты сливают в мерную колбу емкостью 50 мл и добавляют толуол до метки.

Измеряют оптическую плотность экстрактов на фотоэлектроколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром и строят калибровочный график.

Выполнение определения. При анализе материалов, содержащих 0,01—0,001% Re (молибденовый блеск, ферромolibден, молибденовый концентрат и т. д.), 0,05—0,5 г мелкоизмельченной пробы смешивают в никелевом тигле с 3—5-кратным количеством окиси кальция. Смесь спекают в муфельной печи при 700—750°C в течение 3,5—4 ч, затем охлаждают и выщелачивают водой, добавляя 1 мл 30%-ного раствора H_2O_2 и нагревая содержимое стакана на плитке 5—10 мин до слабого кипения. Горячий раствор фильтруют через фильтр белая лента, промывая стенки стакана и фильтр несколько раз горячей водой. Фильтрат упаривают в фарфоровой чашке до объема 30 мл. После охлаждения раствор снова фильтруют, собирая фильтрат в делительную воронку. Далее поступают так же, как при построении калибровочного графика, но не вводят раствор молибдата.

Содержание рения находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение рения с помощью тиюксина

Тиюксин образует с перренат-ионами в сильноокислой среде (8—11 н. HCl) соединение, экстрагируемое хлороформом. Максимум светопоглощения экстракта находится при 438 нм, молярный

коэффициент поглощения составляет $8,5 \cdot 10^3$. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций 1—40 мкг Re в 1 мл хлороформа.

Определению Re в среде 9—10 н. HCl мешают Au, Pt (более 0,7 мг); Pd, Ru (более 1 мг); Os (более 0,15 мг); Rh (более 2 мг); Ir (более 10 мг). Определению не мешают Mo (100 мг); W (10 мг); As^V (17 мг); Se и Te (3—5 мг); Cu (4—5 мг); Sn^{II} (≤ 5 мг); Sn^{IV} (≤ 50 мг) и большие количества Cr, Ni, Co, Zn, Cd, In, Sb, Bi, Mn, U, Pb, Ti^I, Ge, Th, Nb, Ta, Ga, Al, Zr и редкоземельные элементы. Из анионов не мешают Br⁻, I⁻, F⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ и ClO₄⁻; должны отсутствовать NO₃⁻ и AsO₃³⁻.

Реактивы

Стандартный раствор перрената калия, 1 мл соответствует 20 мкг рения.
Хлоридрат тиооксина, 6%-ный раствор в концентрированной соляной кислоте.

Хлороформ.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 9 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В конические колбы емкостью 100 мл вносят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора KReO₄, по 10 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и по 5 мл раствора хлоридрата тиооксина. Нагревают в кипящей водяной бане 3 мин (не более), быстро охлаждают в проточной воде и раствор переливают в делительную воронку. Прибавляют 10 мл хлороформа и встряхивают. После расслаивания хлороформный экстракт отделяют и фильтруют через слой сухой стеклянной ваты в кювету с толщиной слоя 1 см. Измеряют оптическую плотность экстракта на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром и строят калибровочный график.

Выполнение определения. С анализируемым раствором поступают точно так же, как при построении калибровочного графика, с той разницей, что в присутствии железа(III) экстракт промывают 9 н. раствором HCl (22 мл с добавлением 2,5 мл раствора реагента). Рений находят по калибровочному графику.

Дифференциально-спектрофотометрическое определение рения с помощью тиокарбамида

Тиокарбамид образует с рением(V) растворимое окрашенное соединение. Растворы подчиняются закону Бугера — Ламберта — Бера в интервале концентраций рения 5—200 мкг/мл. Максимум светопоглощения растворов находится при 390 нм. Оптимальными условиями для образования комплекса являются: концентрация соляной кислоты 2,5—5 н., концентрация восстановителя — хлорида олова(II) 0,8—1%, тиокарбамида — 1%. Окраска развивается за 20 мин, она устойчива более 5 ч.

Определение рения возможно в присутствии 50 мкг Mo и 100 мкг W. Мешают Cd, Bi, Hg, Se, Te и As. Не мешают анионы фтористоводородной, лимонной, винной и щавелевой кислот при концентрации не более 0,1 н. Мешающее влияние Sb^{III} устраняют введением фторидов.

При дифференциальном спектрофотометрическом методе в качестве холостого раствора применяют раствор, содержащий определяемый элемент высокой концентрации и все необходимые реактивы. Метод применим для анализа объектов с высоким содержанием рения.

Реактивы

Раствор перрената калия, 1 мл содержит 10 мг рения. В стакан помещают 1,00 г химически чистого металлического рения и растворяют в 25 мл 5%-ной азотной кислоты при слабом нагревании. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют водой до метки.

Тиокарбамид, 5%-ный раствор.

Хлорид олова(II), 20%-ный раствор в концентрированной соляной кислоте.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1:1.

Едкий натр, твердый.

Фтористоводородная кислота, концентрированная, 38—40%-ная.

Борная кислота, кристаллическая.

Перекись водорода, 3%-ный раствор.

Нитрат натрия, кристаллический.

Выполнение определения. Сплавы, содержащие до 30% Re, растворяют в смеси кислот. Для этого в стакан емкостью 150 мл помещают 50—100 мг сплава, прибавляют 10 мл соляной кислоты (1:1), 4 мл HF и растворяют на холоду. После растворения сплава прибавляют 4 г борной кислоты, 40—60 мл воды, 1—2 капли перекиси водорода и раствор кипятят почти до полного обесцвечивания, периодически прибавляя воду так, чтобы объем был 50—80 мл. После охлаждения раствор переводят в мерную колбу емкостью 50—100 мл и разбавляют водой до метки.

Сплавы, содержащие 30—40% Re, разлагают щелочным сплавлением. Для этого в никелевый или серебряный тигель помещают 50—100 мг сплава, прибавляют NaNO₃ (на кончике шпателя), 2 г NaOH и сплавляют в муфельной печи при 400—500 °С до получения прозрачного плава. К плаву после охлаждения прибавляют 20—40 мл горячей воды, нагревают в стакане емкостью 150 мл, прибавляют 20—30 мл соляной кислоты (1:1) до получения прозрачного раствора, раствор охлаждают, переводят в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную часть раствора помещают в мерную колбу емкостью 50 мл, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, 10 мл раствора тиокарбамида и 2 мл раствора SnCl₂. Раствор доводят водой до метки и перемешивают. Через 35—40 мин измеряют его оптическую плотность относительно холостого раствора, содержащего все реактивы и 2 мг Re, на спектрофотометре СФ-4 при 390 нм.

Расчет. Концентрацию c_x вычисляют по формуле:

$$c_x = c_0 + D_x F$$

где c_0 — концентрация рения в холостом растворе, мг/50 мл; D_x — оптическая плотность анализируемого раствора; F — постоянный фактор.

Для вычисления постоянного фактора F измеряют оптическую плотность серии растворов с меняющейся концентрацией от 2,0 до 2,7 мг Re, с интервалом 0,1 мг, в 50 мл раствора. Значение фактора вычисляют по формуле:

$$F = \frac{\Delta c}{D}; \quad \Delta c = c_1 - c_0$$

где c_1 — концентрация рения в растворе стандартного ряда, содержащем от 2,0 до 2,7 мг Re в 50 мл; D — оптическая плотность раствора с концентрацией рения c_1 , измеренного относительно раствора с концентрацией рения c_0 .

Спектрофотометрическое определение рения с помощью тиогликолевой кислоты

Тиогликолевая кислота в присутствии SnCl_2 образует с Re^{VII} комплекс с соотношением компонентов 1:2, окрашенный в розовый цвет с максимумом поглощения в области 320—350 нм. Молярный коэффициент поглощения при 320 нм составляет $3,6 \cdot 10^3$. Комплекс образуется в широком интервале кислотности от pH 3 до 4 н. (H_2SO_4 , HNO_3). Максимальная окраска развивается при 10-кратном молярном избытке тиогликолевой кислоты и 40-кратном избытке SnCl_2 . Величина оптической плотности достигает максимального значения через 20—30 мин и остается постоянной в течение суток. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций 0—700 мкг Re в 25 мл. Определению рения не мешают K, Na, Mg, Al, Co, Ni, Cr, Ge, Zn, In, Ga, Ti, Cd и небольшие количества Mn, Fe, Cu, Mo^{VI} (2,5-кратные количества), UO_2^{2+} , также не мешают цитрат-, оксалат-, тартрат- и ацетат-ионы. Ионы Fe^{3+} маскируют аскорбиновой кислотой.

Реактивы

Стандартный раствор Re, 1 мл соответствует 50 мкг рения.

Тиогликолевая кислота, 0,01 н. раствор.

Хлорид олова(II), 0,1 М раствор.

Серная кислота, 10 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 50—250 мкг Re с интервалом в 50 мкг, 2 мл H_2SO_4 и по 1 мл раствора тиогликолевой кислоты и SnCl_2 . Тщательно перемешивают, доводят до метки водой и оставляют стоять на 30 мин. Измеряют оптическую плотность на СФ-4 в области длин волн 320—350 нм относительно холостого раствора.

Выполнение определения. В мерную колбу емкостью 25 мл вводят аликвотную часть раствора, содержащего 60—200 мкг рения, и поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание рения находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение рения с помощью тиогликолевой кислоты

Ионный ассоциат комплексного аниона Re с тиогликолевой кислотой и катионом диантипирилметана хорошо экстрагируется смесью изоамилового спирта и хлороформа из раствора 3,2—8 н. HNO_3 . Окрашенный в розовый цвет экстракт имеет максимум светопоглощения при 460 нм и молярный коэффициент поглощения $1,7 \cdot 10^4$.

Реактивы

Стандартный раствор рения, 1 мл соответствует 10 мкг рения.

Тиогликолевая кислота, 0,1 М раствор.

Хлорид олова(II), 10%-ный раствор в соляной кислоте (1:4).

Смесь изоамилового спирта и хлороформа (1:1).

Диантипирилметан, 0,2 М солянокислый раствор.

Азотная кислота, 10 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 10—50 мл Re с интервалом 10 мкг, добавляют 10 мл раствора HNO_3 , 3 мл раствора тиогликолевой кислоты и 3 мл раствора SnCl_2 , перемешивают и выдерживают 2 ч. Затем вводят 3 мл раствора диантипирилметана. Экстрагируют рений 1—2 мин 5 мл экстрагента, измеряют оптическую плотность экстракта при 460 нм относительно экстракта, полученного в холостом опыте, и строят калибровочный график ($l = 0,5$ см).

Выполнение определения. В аналогичных условиях определяют содержание рения в аликвотной части раствора, проведя его через все операции, указанные при построении калибровочного графика. Содержание рения находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение рения в рудах с помощью бис-(4'-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинола

Метод основан на образовании ReO_4^- с красителем антипиринового ряда — бис-(4'-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинолом ионного ассоциата, экстрагируемого из 0,3—1,5 М раствора H_3PO_4 бензолом. Молярный коэффициент поглощения экстракта $7,55 \cdot 10^4$. Определению 10 мкг Re не мешают 100 мкг Mo, 300 мкг W, 1000 мкг Cu, 80 мкг V, 50 мг сульфата, тартрата, оксалата, цитрата, этилендиаминтетраацетата, Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Al, тартрата, Nb и Ta. Мешают Cl^- , SCN^- , AuCl_4^- , SnCl_4^{2-} , $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3^{2-}$.

Реактивы

Стандартный раствор рения, 1 мл соответствует 10 мкг рения.

Бис-(4'-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинол, 0,05%-ный раствор.

Фосфорная кислота, 6 М раствор.

Бензол.

Оксид кальция.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 1—10 мкг Re, 2 мл раствора H_3PO_4 и воду до объема 8 мл, затем добавляют 2 мл раствора реагента и экстрагируют 5 мл бензола 2 мин. Измеряют оптическую плотность бензольных экстрактов при 580 нм в кювете с толщиной слоя 0,5 см относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Измельченную руду (0,5—2,0 г) перемешивают в фарфоровом тигле с 3—4 г CaO , затем помещают в муфельную печь и выдерживают 2,5 ч при 600—700 °С. После охлаждения спек выщелачивают горячей водой в стакане емкостью 100—150 мл, добавляя по каплям 1,0 мл раствора H_2O_2 , кипятят 15—20 мин, растирая комочки осадка стеклянной палочкой. Осадок отфильтровывают с использованием водоструйного насоса и промывают несколько раз горячей водой. Фильтрат и промывные воды собирают, выпаривают и переводят в мерную колбу емкостью 25 или 50 мл, разбавляют водой до метки. К аликвотной части раствора, взятой в зависимости от содержания рения, прибавляют раствор H_3PO_4 , воду до объема 8 мл и продолжают анализ, как при построении калибровочного графика. Содержание рения находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение рения каталитическим (кинетическим) методом

Метод основан на способности соединений рения каталитически ускорять реакцию восстановления теллулата натрия до элементарного теллура с помощью SnCl_2 . Выделяющийся теллур в присутствии защитного коллоида (желатина) окрашивает раствор в черно-коричневый цвет. Определение 0,1—0,001 мкг Re возможно в присутствии более 100 мкг Cu, Hg, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, As, Ru и Os. Мешающее влияние Mo и W устраняют связыванием их в комплекс с винной кислотой. Метод применим для определения рения в горных породах после выделения его в виде сульфида.

Реактивы

Стандартные растворы перрената калия, 1 мл соответствует 0,05 мкг или 0,005 мкг рения.

Реактивная смесь. Смешивают 5 мл 0,5%-ного раствора теллулата натрия, 2 мл раствора винной кислоты (45 г в 100 мл), 1,5 мл 0,5%-ного раствора желатина и раствор $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученный растворением 10 г металлического олова при нагревании в 25 мл концентрированной соляной кислоты. Смесь готовят незадолго до применения.

Выполнение определения. В три калиброванные пробирки помещают по 1 мл анализируемого раствора, затем в одну пробирку вводят 0,05 мкг Re в виде стандартного раствора, а в другую 0,005 мкг Re, в третью — 1 мл дистиллированной воды, а затем вводят в каждую из пробирок по 1,0 мл реактивной смеси.

Растворы перемешивают и оставляют от 1—2 до 16—18 ч до появления в анализируемом растворе достаточно интенсивной окраски. Измеряют оптическую плотность этого раствора на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром параллельно с тем из двух стандартов, в котором развившаяся окраска наиболее близка к окраске анализируемого раствора.

Расчет. Содержание рения c_x вычисляют по формуле

$$c_x = \frac{c_a D_x}{D_{x+a} - D_x}$$

где c_a — количество Re, добавленного к анализируемому раствору; D_x — оптическая плотность анализируемого раствора; D_{x+a} — оптическая плотность анализируемого раствора с добавкой Re.

Дифференциально-фотометрическое определение рения в его сплавах с ниобием и гафнием

Рений в присутствии хлорида олова(II) как восстановителя образует в кислой среде соединение с диметилглиоксимом, растворимое в воде, имеющее максимум светопоглощения при 440 нм, молярный коэффициент поглощения $6,9 \cdot 10^3$. Компоненты взаимодействуют в отношении 1:1, в зависимости от избытка хлорида олова и времени стояния растворов состав комплекса изменяется. Метод рекомендуется использовать для определения 5—50% рения в бинарных сплавах с ниобием или гафнием. Для растворения сплавов вместо соляной кислоты используют серную кислоту, что обусловлено способом растворения указанных сплавов. Оптимальная кислотность 1—2 н. по H_2SO_4 . Гидролиз ниобия предотвращают перекисью водорода. Продолжительность анализа сплава Nb—Re составляет 2 ч, сплава Nb—Re—3 ч, относительное стандартное отклонение 0,005 при содержании 30—50% Re и 0,027—0,019 — при содержании 10—50% Re.

Реактивы

Стандартные растворы рения, 1 мл соответствует 1 мг и 0,1 мг рения.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³ и разбавленная 1:1.

Сульфат аммония, кристаллический.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Диметилглиоксим, 1%-ный этанольный раствор.

Хлорид олова(II), 10%-ный раствор, готовят на 2 н. H_2SO_4 .

Вычисление фактора F . В мерные колбы емкостью 50 мл вводят по 1 мл стандартного раствора рения с содержанием Re 1 мг/мл и 0—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора рения с его содержанием 0,1 мг/мл, вводят 3 мл H_2SO_4 (1:1), 15 мл воды, 5 мл раствора диметилглиоксима, 4 мл раствора хлорида олова и разбавляют водой до метки. Через 2 ч измеряют оптическую плотность растворов относительно первого раствора при 440 нм ($l = 1$ см). Постоянный фактор F вычисляют по уравнению:

$$F = \frac{\Delta c}{D_x}, \quad \Delta c = c_x - c_0$$

где c_0 — концентрация рения в первом растворе, относительно которого измеряют оптическую плотность; c_x — концентрация рения в последующих растворах серий; D_x — оптическая плотность измеряемого раствора серии.

Выполнение определения. Навеску сплава 0,100—0,200 г растворяют при нагревании в 3 мл серной кислоты плотностью 1,84 г/см³ и 0,3 г сульфата аммония. Плав растворяют в 30—40 мл воды, содержащей 2 мл перекиси водорода. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 250 мл (при определении 30—40% рения) или 200 мл (при определении 50% рения) и разбавляют водой до метки. Аликвотную часть раствора, содержащую 1,1—1,4 мг рения, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и далее поступают, как описано при вычислении фактора F . Количество рения в аликвотной части находят по уравнению:

$$c_x = c_0 + D_x F$$

Полярографическое определение рения в его сплавах с молибденом

Рений переводят в раствор и одновременно отделяют от молибдена путем спекания анализируемого вещества с окисью кальция. Рений в форме перрената растворяется, а большая часть молибдена удаляется в виде малорастворимого CaMoO_4 . В полученном растворе рений определяют полярографическим методом при потенциале —0,3—0,4 В на фоне 5 н. серной кислоты.

Реактивы

Оксид кальция, твердая.

Персульфат аммония, 10%-ный раствор.

Серная кислота, 5 н. раствор.

Выполнение определения. Навеску сплава 0,1 г смешивают с 3-кратным количеством окиси кальция, спекают в муфельной печи при 700—750°C, охлаждают и переносят в стакан, содержащий 50 мл воды. Тигель извлекают из стакана и ополаскивают, добавляют 5 мл раствора персульфата аммония и нагревают до кипения. Осадок отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывая его 2—3 раза горячей водой. Затем фильтрат переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и добавляют воду до метки. Отбирают аликвотную часть раствора 10 мл в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят объем до метки серной кислотой. Помещают раствор в электролизер, пропускают азот для удаления кислорода и полярографируют при потенциале —0,3—0,4 В относительно насыщенного каломельного электрода.

Литература

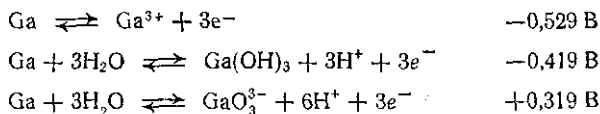
1. Лазарев А. И. ЖНХ, 1956, т. 1, с. 385—391.
2. Spitzzy H., Magee R. J., Wilson C. L. Mikrochim. Acta, 1957, p. 354—360.
3. Рябчиков Д. И., Заринский В. А., Назаренко И. И. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 737—738.
4. Рябчиков Д. И., Заринский В. А., Назаренко И. И. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 752—754.
5. Заринский В. А., Фролкина В. А. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 75—79.
6. Тараян В. М., Овсепян Е. Н., Мушегян Л. Г. Рений. Труды Всесоюз-

- ного совещания по проблеме рения 26—27 мая 1958 г. М., Изд. АН СССР, 1961, с. 214—226.
7. Столярова И. А., Николаева Г. В. В сб.: Методы химического анализа минерального сырья (Всесоюзный научно-исследовательский институт минерального сырья). Вып. 7. М., Госгеолтехиздат, 1963, с. 44—47.
 8. Tribalat S. Anal. Chim. Acta, 1949, v. 3, p. 113—125; 1951, v. 5, p. 115.
 9. Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Технический анализ в металлургии. М., Металлургиздат, 1963, с. 106—108.
 10. Рябчиков Д. И., Заринский В. А., Назаренко И. И. ЖНХ, 1961, т. 6, 641—646; ЖАХ, 1964, т. 19, с. 229—231; Иорданов Н., Павлова М. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 221—223.
 11. Цывина Б. С., Давыдович Н. К. Зав. лаб., 1960, т. 26, с. 930—932.
 12. Taimni I. K., Salaria G. B. S. Anal. Chim. Acta, 1955, v. 12, p. 519—525.
 13. Beeston J. M., Lewis J. R. Anal. Chem., 1953, v. 25, p. 651—653.
 14. Andrew T. R., Gentry C. H. R. Analyst, 1957, v. 82, p. 372—373.
 15. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 396—401.
 16. Пилипенко А. Т., Оболончик В. А. Укр. хим. ж., 1958, т. 24, т. 506—509.
 17. Пилипенко А. Т., Оболончик В. А. Укр. хим. ж., 1959, т. 25, с. 359—362; 1960, т. 26, с. 99—106.
 18. Бусев А. И., Огарева М. Б. ЖАХ, 1966, т. 21, с. 574—583.
 19. Бусев А. И., Огарева М. Б., Дзингарникс М. Е. ЖАХ, 1967, т. 22, с. 205—211.
 20. Иванкова А. И., Щербов Д. П. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 787—789.
 21. Блюм И. А., Душина Т. К. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 903—906.
 22. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974. См. с. 116—121.
 23. Трамм Р. С., Давидович Н. К., Кушнарева Р. А. Науч. труды ГИРЕДМЕТ, 1976, т. 71, с. 19—25.
 24. Рябчиков Д. И., Лазарев А. И. ЖАХ, 1955, т. 10, с. 228—235.
 25. Ряженцева М. А., Афанасьева Ю. А. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 108—109.
 26. Малютин Т. М., Добкина Б. М., Черников Ю. А. Зав. лаб., 1960, т. 26, с. 259—263.
 27. Банковский Ю. А., Иевиньш А. Ф., Лукаш Э. А. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 714—720.
 28. Егорова К. И., Гуревич А. Н. Зав. лаб. 1963, т. 29, с. 789—791.
 29. Рябчиков Д. И., Борисова Л. В. Зав. лаб., 1963, т. 29, с. 785—787.
 30. Geilmann W., Neeb R. Z. anal. Chem., 1956, Bd. 151, S. 401—406.
 31. Абрамова Э. А., Талипова Л. Л., Парниев Н. А. Узб. хим. ж., 1968, № 2, с. 19—22.
 32. Талипова Л. Л., Парниев Н. А., Ляпин С. В. В сб.: Химия и технология производства молибдена. Ташкент, 1970, с. 47—52.
 33. Полуэктов Н. С. ЖПХ, 1941, т. 14, с. 695—702.
 34. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И. Зав. лаб., 1959, т. 25, с. 548—550.
 35. Лазарев А. А., Лазарева В. И., Родзеевский В. В. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 202—207.
 36. Geyer R. Z. anorg. Chem., 1950, Bd. 263, S. 47—62.
 37. Арефьева Т. В., Позднякова А. А., Пац Р. Г. Сборник научных трудов государственного научно-исследовательского института цветных металлов. № 12. М., Металлургиздат, 1956, с. 94—98.
 38. Юденич Д. М. Рений. Труды II Всесоюзного совещания по проблеме рения 19—21 ноября 1962 г. М., «Наука», 1964, с. 236—238.
 39. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Аналитическая химия рения. М., «Наука», 1974. 319 с.
 40. Борисова Л. В., Ермаков А. Н. Труды IV Всесоюз. совещания по проблеме рения. М., «Наука», 1976, с. 15—26.

ГАЛЛИЙ Ga

Галлий проявляет положительную валентность, главным образом, 3. Соединения двухвалентного галлия, например GaCl_2 , неустойчивы.

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C (относительно стандартного водородного электрода) имеют следующие значения:



Ионы галлия Ga^{3+} бесцветны и по свойствам напоминают ионы Al^{3+} , а также ионы Zn^{2+} .

Гидроокись галлия $\text{Ga}(\text{OH})_3$ бесцветна и обладает амфотерными свойствами; $pL_{\text{Ga}(\text{OH})_3} = 35 - 36,5$. Гидроокись $\text{Ga}(\text{OH})_3$ обладает значительно более сильно выраженными амфотерными свойствами по сравнению с гидроокисью индия $\text{In}(\text{OH})_3$. В отличие от $\text{Al}(\text{OH})_3$ она растворима в концентрированном растворе аммиака (имеет более кислотный характер); при кипячении раствора гидроокись снова выпадает в осадок. Практически чистую гидроокись можно получить при добавлении к раствору хлорида галлия (0,01 М) раствора NaOH (0,1 М) при комнатной температуре. Сначала образуется коллоидный раствор, коагуляция становится заметной при $\text{pH} \approx 6,7$ (когда прибавлено 2,9 эквивалента щелочи). В противоположность этому при добавлении к раствору сульфата галлия (0,005 М) раствора NaOH (0,1 М) образуется осадок основного сульфата галлия, который полностью коагулирует при $\text{pH} = 4,5 - 5,0$ (когда прибавлено 2,5—2,6 эквивалентов NaOH). При добавлении 4 эквивалентов NaOH при $\text{pH} = 9,7$ осадки, выделившиеся при добавлении NaOH из растворов хлорида или сульфата, растворяются с образованием галлата натрия, вероятно $\text{Na}[\text{GaO}_2]$ или $\text{Na}[\text{Ga}(\text{OH})_4]$.

Хлорид галлия в форме HGaCl_4 экстрагируется из 6 н. растворов HCl эфиром, что позволяет отделить галлий от алюминия и многих других элементов. Вместе с галлием экстрагируются эфиром частично или полностью Fe^{III} , Au^{III} , Sb^{III} , Tl^{III} , As^{III} , Ge^{IV} , V^{V} , Mo^{VI} . Экстракцию применяют для выделения галлия из сырья [1].

Сульфид Ga_2S_3 легко переходит в $Ga(OH)_3$ в присутствии воды.

Гексацианоферрат(II) калия $K_4[Fe(CN)_6]$ осаждает даже из сильноокислых растворов солей галлия (33%-ный раствор HCl) белый осадок $Ga_4[Fe(CN)_6]_4$. Аналогично реагирует индий, образуя осадок $KIn_5[Fe(CN)_6]_4$.

Азосоединения, содержащие две OH -группы в ортоположении к азогруппе, взаимодействуют с ионами галлия с образованием окрашенных, а в ряде случаев и флуоресцирующих соединений. Такие соединения реагируют также с ионами In^{3+} , Y^{3+} , Th^{4+} , Zn^{2+} , Ce^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} и др. [2]. 2,2'-Окси-4-сульфонафталин-азонафталин вызывает в растворах солей галлия оранжевую флуоресценцию в ультрафиолетовом свете [3]. Аналогично реагирует люмогаллион, который применяют для флуориметрического определения галлия [4]. Реагент применяли для анализа полупроводниковых материалов.

Галлион (0,01%-ный водный раствор) образует с ионами галлия в слабокислой среде окрашенное в голубой цвет соединение. Оптимальным pH является 2,4—3,4. Максимум светопоглощения раствора находится при 600 нм. Чувствительность обнаружения при $pH = 3,2$ составляет 0,2 мкг Ga в 5 мл раствора. Селективность реагента невелика (мешают ионы железа и других элементов). Реагент применяют для фотометрического определения галлия после его отделения от большинства сопутствующих элементов [5,6].

Диэтилдитиокарбамат натрия осаждает ионы галлия при $pH = 1,5—6$; осадок белого цвета растворим в этилацетате [7]. Диэтилдитиокарбамат галлия менее устойчив, чем диэтилдитиокарбамат индия. Это используют для разделения галлия и индия [8].

8-Осихинолинат галлия экстрагируется хлороформом при $pH = 2,6$. Хлороформный экстракт флуоресцирует в ультрафиолетовом свете. Это позволило разработать высокочувствительный метод определения галлия, например в бокситах [9]. Однако метод мало селективен ($pL_{GaOx_3} = 40,8$).

Морин вызывает в растворах солей галлия и индия такую же флуоресценцию, как и солей алюминия. Отличие заключается в том, что флуоресценция в растворах галлия не гасится при добавлении фторбората, а в растворах индия — при добавлении NaF . Это позволяет обнаруживать ионы галлия и индия в присутствии ионов Al^{3+} [10]. Морин применяют как индикатор при комплексонометрическом определении галлия.

Пиридиновые азосоединения также являются реагентами для галлия. Так, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол образует с ионами галлия в кислой среде ($pH = 3,2$) окрашенное в малиново-красный цвет соединение с молярным соотношением 1:1 (максимум поглощения при 550 нм), плохо растворимое в воде, но хорошо растворимое в метаноле, этаноле, высших спиртах, четыреххлористом

углероде. Молярный коэффициент поглощения [11] $2,2 \cdot 10^4$ (раствор в 50%-ном метаноле). Его растворимый аналог — 1-(2-пиридилазо)-резорцин применяют как комплексонометрический индикатор при титровании ионов галлия [12].

7-(5-Сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 7-(4-сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 7-(4,8-ди-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 7-(5,7-ди-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота и 7-(1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота взаимодействуют [13, 14] с ионами галлия в слабокислой среде в молярном соотношении 1:1. Молярные коэффициенты поглощения образующихся соединений галлия равны соответственно $2,1 \cdot 10^4$, $1,9 \cdot 10^4$, $1,6 \cdot 10^4$, $1,6 \cdot 10^4$ и $1,6 \cdot 10^4$. Константы равновесия реакций их образования равны $0,9 \cdot 10^2$; $3,1 \cdot 10^2$; $8,4 \cdot 10^2$; $3,6 \cdot 10^2$ и $1,0 \cdot 10^2$. Все перечисленные азосоединения на основе 8-оксихинолин-5-сульфокислоты и сульфо-производных нафтиламина являются хорошими индикаторами для прямого комплексонометрического титрования ионов галлия при $pH = 2,2$ и выше. Однако наиболее селективным индикатором оказалась 7-(4-сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, позволяющая определять галлий в присутствии достаточно больших количеств ионов щелочноземельных элементов, цинка, кадмия, марганца и алюминия.

Азосоединения тиазольного ряда образуют с ионами галлия интенсивно окрашенные соединения, пригодные для фотометрического определения галлия [15].

Купферон осаждает Ga^{III} из 10—20%-ной H_2SO_4 аналогично Fe^{III} , Nb^V , Ta^V , Ti^{IV} , Zr^{IV} , Ge^{IV} , V^V . Этим реактивом можно отделить Ga от Al и Zn. Осадок прокаливают до Ga_2O_3 [16].

Основные трифенилметановые красители и их антипириновые аналоги образуют в сильносолянокислой среде с ионами $GaCl_4^-$ интенсивно окрашенные соединения, которые экстрагируются некоторыми органическими растворителями, при этом в ряде случаев избыток красителя остается в водной фазе. Это позволило разработать высокочувствительные фотометрические методы определения галлия после его отделения от мешающих элементов.

Из основных трифенилметановых красителей наиболее широко применяют [17—22] родамин С. Более чувствительный бутилродамин Б применяют для фотометрического определения галлия в различных галлийсодержащих материалах [32]. В солянокислом растворе (6—6,5 н. HCl) бутилродамин Б взаимодействует с галлием с образованием соединения, экстрагируемого бензолом, толуолом, при этом экстракт окрашен в розово-фиолетовый цвет и имеет максимум светопоглощения при 565 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет $9,00 \cdot 10^4$ [23]. Ионы Au^{III} , Fe^{III} , Sb^V , Tl^{III} восстанавливают при помощи $TiCl_3$.

Ионы хлоргаллата $GaCl_4^-$ в сильносолянокислом растворе взаимодействуют с различными антипириновыми красителями [24].

Бис-(*n*-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинол является достаточно чувствительным и избирательным реагентом для спектрофотометрического определения галлия.

Диантипирилпропилметан количественно осаждает галлий из 5,5—6 н. растворов соляной кислоты в форме соединения $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HGaCl_4$. Это соединение удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовой форме. Определение галлия можно заканчивать взвешиванием осадка $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HGaCl_4$ или комплексонометрическим титрованием галлия в осадке в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Большое число ионов не мешает осаждению галлия в виде названного соединения [25].

Диантипирилметан не количественно осаждает ионы галлия из солянокислых растворов. Состав выделенного соединения [26] отвечает формуле $C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot HGaCl_4$.

Диантипирилфенилметан количественно осаждает галлий из растворов, содержащих ионы Cl^- , Br^- или I^- , осадки хорошо растворимы в хлороформе. Диантипирилфенилметан можно применять для выделения небольших количеств галлия экстракционным методом [26].

Тартраты и оксалаты образуют с ионами галлия при $pH = 9-11$ устойчивые комплексные ионы $[Ga(C_4H_4O_6)_3]^{3-}$ и $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$; они позволяют отделить галлий в аммиачном растворе от $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ с использованием катионитов в NH_4^+ -форме [27].

Галлий обнаруживают спектральным методом, путем возбуждения в искре. В спектре имеется две интенсивные фиолетовые линии при 294,4 и 287,4 нм. Летучие соли галлия окрашивают пламя в фиолетовый цвет, в спектре имеется линия 417,2 нм.

Перспективны полярографические методы определения галлия [28—30].

Обзор количественных и качественных методов определения галлия дан в литературе [31, 32].

Гравиметрическое определение галлия с помощью купферона

Метод основан на осаждении галлия из сернокислого раствора купфероном в виде купфероната с последующим его прокаливанием и взвешиванием в виде Ga_2O_3 . Таким образом отделяют Ga от In, Fe, Al и лантаноидов.

Реактивы

Купферон, 6%-ный раствор, свежеприготовленный.

Серная кислота, разбавленная 1:1 и 5%-ный раствор.

Выполнение определения. Холодный сернокислый анализируемый раствор, содержащий менее 0,1 г Ga, нейтрализуют аммиаком, подкисляют 10 мл серной кислоты (1:1), разбавляют холодной

водой до объема 200 мл и прибавляют по каплям при перемешивании раствор купферона до коагуляции осадка. Осадок отделяют на фильтре красная лента, промывая 5%-ной серной кислотой, содержащей немного купферона. В присутствии хлоридов необходимо контролировать полноту отмывания осадка от ионов Cl^- (во избежание потери галлия в виде легколетучего хлорида при прокаливании). Фильтр с осадком осторожно обугливают на небольшом пламени горелки, затем повышают температуру до выгорания угля и, наконец, прокаливают при $1000\text{--}1300^\circ\text{C}$ до постоянной массы. Окись галлия, прокаленная при 1000°C , гигроскопична, поэтому ее следует взвешивать возможно быстрее в тигле с плотно закрытой крышкой.

Выделение и комплексонометрическое определение галлия

Метод основан на осаждении ионов галлия диантипирилпропилметаном из 6 н. соляной кислоты в форме $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{HGaCl}_4$. Осадок растворяют в воде и оттитровывают галлий комплексонометрически в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Метод позволяет отделять Ga от Zn, Cd, In, Cu, Al, Ni, Mn, Mg, Co, Bi. Мешают определению Fe^{3+} , Tl^{3+} , Sb^{V} , первые два элемента восстанавливают перед осаждением галлия, а Sb^{V} маскируют винной кислотой.

Реактивы

Диантипирилпропилметан, 1%-ный раствор в уксусной кислоте (1:10).

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол, 0,1%-ный раствор в метаноле.

Раствор для промывания, содержащий 0,05% диантипирилпропилметана в 6 М соляной кислоте.

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Ацетат аммония, кристаллический.

Выполнение определения. К анализируемому раствору прибавляют раствор диантипирилпропилметана (1 мл раствора на 1 мг галлия) и равный объем соляной кислоты. После охлаждения осадок отделяют на фильтре и промывают несколько раз раствором для промывания. Растворяют осадок на фильтре в 50—70 мл воды и тщательно промывают фильтр несколькими порциями воды. К раствору прибавляют ацетат аммония (до $\text{pH} = 4\text{--}5$), нагревают до $70\text{--}80^\circ\text{C}$, вводят несколько капель раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и медленно титруют раствором ЭДТА до перехода красной окраски в желтую. Раствор выдерживают 5 мин (при этом восстанавливается красная окраска) и продолжают титровать до перехода окраски в желтую, снова ожидают 5 мин (время от времени нагревая раствор) и титруют до тех пор, пока не установится устойчивая желтая окраска.

Комплексонометрическое определение галлия

ЭДТА образует с ионами галлия прочное комплексное соединение ($pK = 20,26 \pm 0,1$), что позволяет проводить определение галлия в кислой среде ($pH = 2,0-3,0$) в присутствии 7-(1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоты или 7-(4-сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоты. В точке эквивалентности наблюдается отчетливый переход желтой окраски в фиолетовую, свойственную индикатору в кислой среде. Определение галлия возможно в присутствии больших количеств Mg, Ca, Ba, Zn, Mn, Cd и Al (если последний связать добавлением NaF). Мешают определению ионы Fe^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Реактивы

7-(1-Нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 0,1%-ный раствор в диметилформамиде, или 7-(4-сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 0,1%-ный водный раствор.

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Аммиак, 1 н. раствор.

Бифталатный буферный раствор, $pH = 2,2-2,6$.

Выполнение определения. Анализируемый раствор нейтрализуют раствором аммиака до $pH = 2,0-2,6$, прибавляют 15—20 мл бифталатного буферного раствора, нагревают до $70-80^\circ C$, прибавляют несколько капель раствора индикатора и титруют раствором ЭДТА до перехода желтой окраски в фиолетовую.

Комплексонометрическое определение галлия в присутствии индия, висмута и кадмия с применением сарказиндителиокарбамата аммония

Сарказиндителиокарбамат аммония применяют в комплексонометрическом титровании для маскировки индия. Не мешают определению 50-кратные количества висмута, если титрование проводить со свидетелем для того, чтобы учесть влияние желтой окраски комплекса висмута с реагентом на переход окраски индикатора [1-(2-пиридилазо)-резорцин] в конечной точке титрования.

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Сарказиндителиокарбамат аммония, 1%-ный раствор.

1-(2-Пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,1%-ный раствор.

Уксусная кислота, 1 н. раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Выполнение определения. Анализируемый раствор нейтрализуют раствором аммиака до появления мути, которую растворяют прибавлением нескольких капель уксусной кислоты. Контролируют pH по универсальной индикаторной бумаге (должен быть

pH = 2—3), вводят сарказиндитиокарбамат в 25-кратном по отношению к мешающему иону количестве, 2—3 капли раствора ПАР и титруют раствором ЭДТА до перехода красной окраски в чисто-желтую.

Экстракционно-фотометрическое определение галлия в бокситах с помощью бутилродамина Б

Галлий образует окрашенный ассоциат с бутилродамином Б, экстрагируемый толуолом. Полученный экстракт хлоргаллата бутилродамина Б имеет максимум светопоглощения при 565 нм. Обнаруживаемый минимум Ga 0,005 мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения $9,0 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность водной фазы при извлечении ассоциата толуолом 6—6,5 н. HCl. Закон Бугера—Ламберта—Бера соблюдается в интервале концентраций Ga 0,005—2 мкг/мл. Определению мешают Au^{III} , Fe^{III} , Sb^V , Ti^{III} , влияние которых устраняют введением в анализируемый раствор титана(III). В присутствии больших количеств алюминия последний необходимо отделить экстракцией галлия амилацетатом из раствора 6 н. по HCl.

Реактивы

Стандартный раствор соли галлия, 1 мл соответствует 10 мкг Ga.

Бутилродамин Б, 0,1%-ный раствор.

Соляная кислота, 6 н. раствор.

Хлорид титана(III), 20%-ный раствор.

Амилацетат.

Толуол.

Перекись натрия.

Едкий натр, кристаллический.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят стандартный раствор, содержащий 1—10 мкг Ga с интервалом 2 мкг, прибавляют 10 мл соляной кислоты, 2 мл раствора хлорида титана, встряхивают и прибавляют 1 мл раствора бутилродамина Б. Экстрагируют в течение 2 мин 10 мл толуола. Отделяют органический слой и измеряют оптическую плотность экстракта при 565 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно экстракта холодного опыта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску анализируемого вещества 0,1—0,5 г в зависимости от содержания галлия сплавляют в корундовом тигле с 1—1,5 г NaOH и 0,5 г Na_2O_2 при 600—650 °C. Плав выщелачивают горячей водой, осадок гидроокисей растворяют в соляной кислоте. Солянокислый раствор выпаривают на водяной бане до получения сухих солей, остаток растворяют в соляной кислоте и раствор переносят в делительную воронку. Проводят трехкратную экстракцию галлия амилацетатом в присутствии хлорида титана, встряхивая каждый раз 1,5—2 мин. Экстракт промывают 3 раза раствором HCl и проводят трехкратную реэкстракцию галлия водой. Полученные водные растворы выпаривают на водяной бане до получения сухих солей, остаток рас-

творяют в 5 мл соляной кислоты и переносят в делительную воронку емкостью 25 мл. Фарфоровую чашку, в которой упаривали раствор, обмывают 2 мл соляной кислоты и раствор переносят в ту же делительную воронку. Прибавляют 2 мл раствора хлорида титана, встряхивают и вводят 1 мл раствора бутилродамина Б. Затем экстрагируют ионный ассоциат 10 мл толуола, встряхивая 2 мин. После разделения фаз водный раствор сливают, а экстракт фильтруют через тампон из стеклянной ваты для освобождения от капелек воды, собирая фильтрат в кювету с толщиной слоя 1 см. Оптическую плотность измеряют в указанных выше условиях. Содержание галлия находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение галлия с помощью родамина С

Родамин С образует с ионами галлия в 6 н. растворе HCl хлоргаллат родамина, который экстрагируется бензолом и его смесью с диэтиловым эфиром (3:1) или бутилацетатом (4:1), а также смесью (3:1) хлорбензола с четыреххлористым углеродом. Молярный коэффициент поглощения бензольного экстракта соединения составляет при 565 нм $6,00 \cdot 10^4$, а при экстракции соединения смесью (3:1) хлорбензола и четыреххлористого углерода — $7,89 \cdot 10^4$ при 562 нм. Определению мешают Fe^{III} , Sb^V , As^V , Mo^{VI} , Tl^{III} , Te^{IV} , Se^{IV} , Al (более 0,3 мг), Cu (более 2 мг). Ионы алюминия и меди отделяют от ионов галлия экстракцией бутилацетатом из 6 н. раствора HCl. Влияние Fe, Sb, As, Mo, Tl, Te и Se устраняют введением хлорида титана(III).

Точность метода $\pm 5\%$.

Реактивы

Стандартный раствор соли галлия в 6 н. HCl, 1 мл соответствует 1 мкг галлия.

Соляная кислота, 6 н. раствор.

Смесь бензола и бутилацетата (4:1).

Хлорид титана(III), 5%-ный раствор в соляной кислоте.

Родамин С, 0,5%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 25—50 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора галлия и разбавляют растворы соляной кислотой до объема 5 мл. Вводят в воронки по 0,2 мл раствора хлорида титана, по 10 мл смеси бензола и бутилацетата и по 0,5 мл раствора родамина С. Взбалтывают смеси 2 мин и после разделения фаз нижний слой отбрасывают, а окрашенный экстракт фильтруют через слой стеклянной ваты. Измеряют оптическую плотность экстрактов на фотоколориметре с зеленым светофильтром в кювете с толщиной слоя 1 см относительно бензола и бутилацетата. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Определение галлия в анализируемом растворе проводят аналогично построению калибровочного графика.

Содержание галлия находят по калибровочному графику.

Выделение галлия при анализе технического алюминия

Наилучшим методом отделения галлия от сопутствующих элементов для последующего фотометрического определения является экстракция его из 6 н. соляной кислоты диэтиловым эфиром или менее летучим бутилацетатом при соотношении фаз 1:1. Коэффициент распределения в последнем случае около 400. Резкстрагируют галлий водой. Галлий определяют родаминовым методом.

Реактивы

Бутилацетат.

Соляная кислота, 6 н. раствор.

Хлорид титана(III), 5%-ный раствор

Хлорид натрия, кристаллический.

Выполнение выделения. Растворяют 0,25 г металлического алюминия при умеренном нагревании в 20—30 мл соляной кислоты. К раствору прибавляют по каплям раствор хлорида титана(III) до появления фиолетовой окраски. Раствор выдерживают 2—3 мин и переводят в делительную воронку емкостью 100 мл, ополаскивая стакан 3—5 мл соляной кислоты. Прибавляют к раствору равный объем бутилацетата и энергично встряхивают 1 мин. После разделения фаз нижний слой отбрасывают, экстракт промывают два раза соляной кислотой (по 2—3 мл). Резкстрагируют галлий 10—15 мл воды в течение 1 мин. Нижний слой переводят в фарфоровую чашку. Повторяют резкстракцию галлия водой, сливая резкстракт в ту же чашку. Прибавляют 0,1 г NaCl и раствор выпаривают на водяной бане досуха. Остаток растворяют в соляной кислоте, раствор переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и объем раствора доводят до метки соляной кислотой.

Отбирают 5 мл раствора и переносят в делительную воронку емкостью 25—50 мл и поступают далее, как указано на стр. 283.

Флуориметрическое определение галлия с помощью люмогаллиона

Метод основан на способности ионов галлия образовывать с люмогаллионом (2,2',4'-триокси-5-хлор-(1-азо-1')-бензол-3-сульфонокислотой) при $\text{pH} = 1,7\text{--}4,0$ комплексное соединение, флуоресцирующее оранжево-красным светом. В отсутствие галлия в тех же условиях реактив не флуоресцирует. Соединение извлекается изоамиловым спиртом; экстракт интенсивно флуоресцирует. Зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией галлия до 0,5 мкг в 5 мл раствора является линейной в интервале $\text{pH} = 1,7\text{--}4,0$ как для водного раствора, так и для экстракта. Чувствительность определения Ga в водном растворе 0,01 мкг/5мл, а после извлечения комплекса изоамиловым спиртом — 0,005 мкг/5 мл.

В интервале $pH = 2,0-3,0$ при определении галлия (0,05 мкг в 5 мл раствора) не мешают тысячекратные количества Li, Na, K, Cs, NH_4^+ , Ag, Zn, Cd, Hg, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Tl, Ge, Pb, As, Sb^{III} , V, Bi, Cr, Se, Te, Mn, Ru, Co, Th, Nd, Ce, Pr, Ni, Cl, NO_3^- , SO_4^{2-} , фталат-, цитрат- и ацетат-ионы. Не мешают менее 5 мкг в 5 мл раствора Sn, Zr, Pd и менее 0,5 мкг в 5 мл Cu, Fe, V, Mo.

Алюминий в присутствии реагента вызывает значительно менее интенсивную, чем галлий, флуоресценцию раствора. Однако при соотношении галлия и алюминия 1:1 ($pH = 1,7-3,5$) присутствием алюминия можно пренебречь. При десятикратном количестве алюминия для устранения его влияния необходимо создать $pH = 1,7-2,7$, а при стократном — $pH = 1,7-2,2$, при этом чувствительность реагента по отношению к галлию сохраняется.

Реактивы

Люмогаллион, 0,01%-ный раствор в ацетоне.

ЭДТА, 0,05 М раствор.

Стандартный раствор соли галлия. Растворяют 0,100 г металлического галлия при нагревании на водяной бане в 10 мл соляной кислоты (1:1) при добавлении нескольких капель 30%-ного раствора перекиси водорода. Раствор выпаривают досуха с 1 мл 10%-ного раствора хлорида натрия. Остаток растворяют в 2 н. соляной кислоте, раствор переносят в мерную колбу емкостью 100 мл и разбавляют до метки соляной кислотой той же концентрации — раствор А. В мерную колбу емкостью 100 мл переносят 10 мл раствора А, приливают 10 мл раствора хлорида натрия, а затем воду до метки — раствор Б. В день выполнения анализа 1 мл раствора Б переносят в колбу емкостью 100 мл и доводят до метки — раствор В; 1 мл раствора В содержит 0,1 мкг галлия.

Буферный раствор, $pH = 3,0$.

Выполнение определения. Анализируемый раствор нейтрализуют до $pH = 3,0-3,5$ (по универсальной индикаторной бумаге), переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и объем доводят до метки буферным раствором. Помещают по 5 мл полученного раствора в четыре пробирки. Вводят в одну из пробирок 0,1 мл раствора Б, во вторую — такой же объем раствора В, в третью — 0,1 мл раствора ЭДТА и в четвертую — 0,1 мл воды. В каждую пробирку прибавляют по 0,2 мл раствора реагента и оставляют на 1 ч — 1 ч 20 мин. Затем в кювете емкостью 6 мл при 580 нм измеряют интенсивности флуоресценции.

Расчет. Содержание галлия (x) вычисляют по формуле:

$$x = \frac{\Delta a (I_x - I_m)}{I_a - I_x}$$

где Δa — количество введенного галлия, мкг; I_x — относительная интенсивность флуоресценции раствора анализируемого образца; I_m — отсчет по нулевому раствору с ЭДТА; I_a — интенсивность флуоресценции раствора с добавленным галлием.

Флуориметрическое определение галлия в препаратах германия с помощью сульфонафтолазорезорцина

Метод основан на образовании комплекса Ga^{3+} с сульфонафтолазорезорцином [4-сульфо-2-нафтол-(1-азо-1')-2',4'-диоксибензол]. Реагент в водноэтанольной среде при $pH = 3$ образует с Ga^{3+} соединение с ярким оранжево-красным свечением, интенсивность которого пропорциональна концентрации галлия. Флуоресценция развивается постепенно, достигает максимума приблизительно через 30 мин и остается постоянной. Определяемый минимум 0,01 мкг Ga. Влияние ионов $Fe(III)$, гасящих флуоресценцию, устраняют добавлением гидроксилamina. Алюминий реагирует аналогично галлию и в количестве более 15 мг мешает определению.

Реактивы

Сульфонафтолазорезорцин, 0,01%-ный эфирный раствор.

Хлорацетатный буферный раствор (смесь равных объемов 0,5 М растворов $CH_2ClCOOH$ и $CH_2ClCOONH_4$).

Хлорид гидроксилamina, 10%-ный раствор.

Этанол, 96%-ный.

Соляная кислота, 7—8 н. и 0,2 н. растворы.

Хлорид натрия, 10%-ный раствор.

Стандартный раствор соли галлия, 1 мл соответствует 0,2 мкг галлия, раствор готовят на 0,2 н. HCl .

Построение калибровочного графика. В кварцевые пробирки вводят 0,25—1,0 мл, с интервалом 0,25 мл, стандартного раствора соли галлия, до 1 мл 0,2 н. HCl , по 0,2 мл буферного раствора и хлорида гидроксилamina, 2 мл этанола и 0,2 мл раствора сульфонафтолазорезорцина. Через 30 мин измеряют флуоресценцию серии растворов и по полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску двуокиси германия или металлического германия переводят в раствор. Удаляют германий в виде $GeCl_4$ упариванием с 7—8 н. соляной кислотой. К остатку прибавляют 0,3 мл раствора хлорида натрия, 2 мл 7 н. соляной кислоты и, выпарив раствор досуха, прокалывают остаток 2 мин на газовой горелке. После охлаждения остаток растворяют в 0,2 мл 0,2 н. соляной кислоты; если нужно, пропускают раствор через маленький фильтр и промывают фильтр 0,8 мл воды. Содержание галлия находят по калибровочному графику.

Спектрофотометрическое определение галлия и индия при совместном присутствии с помощью 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты

Реагент 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (3,6-дисульфо-ТАН) в кислой среде образует с ионами галлия соединение малиново-красного цвета, с ионами индия — темно-красного

в проходящем свете и фиолетового — в отраженном. Сам реагент в этих условиях окрашен в оранжево-желтый цвет. В спектрах поглощения комплексов имеются по две полосы максимального поглощения: 530 нм и 570 нм (галлий), 540 нм и 570 нм (индий). Для аналитических целей удобно измерять оптическую плотность растворов при 580 нм. При этом молярные коэффициенты поглощения составляют $(1,93 \pm 0,12) \cdot 10^4$ и $(2,40 \pm 0,03) \cdot 10^4$ для комплексов галлия и индия соответственно. Молярный коэффициент поглощения реагента в этих условиях составляет менее 300. Галлий и индий образуют с реагентом достаточно устойчивые соединения с молярным отношением компонентов 1:1, pK равны соответственно для галлия и индия 8,19 и 9,27. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций 0,2—2,5 мкг/мл (галлий) и 0,5—5,0 мкг/мл (индий). Особый интерес представляет влияние тартрата на определение галлия и индия: 10-кратный избыток тартрат-ионов полностью разрушает соединения галлия с 3,6-дисульфо-ТАН, соединение же индия с реагентом устойчиво в присутствии 250-кратного избытка тартрат-ионов. Это позволяет определять индий в присутствии галлия. Можно также одновременно определять галлий и индий в одном растворе.

Реактивы

Стандартный раствор соли галлия, 1 мл соответствует 10 мкг галлия.

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 10 мкг In.

3,6-Дисульфо-ТАН, 10^{-3} М раствор.

Тартрат натрия, 0,01 М раствор.

Построение калибровочных графиков для определения галлия и индия. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 10—50 мкг галлия или 20—100 мкг индия, добавляют 4 мл раствора 3,6-дисульфо-ТАН, создают $pH = 3-4$, разбавляют водой до метки, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 580 нм относительно воды. По полученным данным строят калибровочные графики.

Выполнение определения. К раствору, содержащему 10—45 мкг галлия и 20—90 мкг индия в мерной колбе емкостью 25 мл, добавляют 4 мл раствора 3,6-дисульфо-ТАН, создают $pH = 3-4$, разбавляют до метки водой, перемешивают и измеряют оптическую плотность при 580 нм. Оптическая плотность соответствует содержанию суммы галлия и индия.

В другую мерную колбу емкостью 25 мл к такой же аликвотной части прибавляют 4 мл раствора 3,6-дисульфо-ТАН, 1 мл раствора тартрата натрия, создают $pH = 3-4$, разбавляют до метки водой и после перемешивания измеряют оптическую плотность относительно воды при 580 нм. Оптическая плотность соответствует содержанию индия, которое находят по калибровочному графику. Разность оптических плотностей соответствует содержанию галлия, которое находят также по калибровочному графику.

Полярографическое определение галлия

В аммиачном растворе на фоне $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4Cl галлий(III) восстанавливается на ртутном капаящем электроде при потенциале от $-1,4$ до $-1,8$ В. Концентрация аммиака в пределах 1,3—6,6 н. не влияет на предельный ток. Кислород наиболее надежно удалять водородом, однако при концентрации Ga более 0,01 мг/мл можно применять сульфит натрия. Метод пригоден для определения 0,01—0,3 мг/мл Ga.

Отделение малых количеств галлия от сопутствующих элементов при полярографическом определении его в отходах полиметаллических руд, бокситах и других материалах можно проводить методом ионообменной хроматографии, используя последовательно анионный и катионный обмен. При пропускании сильносолянокислого (6 н. по HCl) анализируемого раствора через колонку, заполненную сильно основным анионитом АВ-17 в Cl^- -форме, элементы, не образующие хлоридных анионных комплексов (алюминий, хром, никель, кобальт и др.), не сорбируются, а остальные элементы остаются на колонке. При последующем промывании анионита 4 н. соляной кислотой удается отделить большую часть меди и индия, в то время как галлий полностью остается на анионите вместе с оловом, свинцом, кадмием, цинком и другими элементами, образующими хлоридные комплексы. Галлий извлекают 4 н. раствором аммиака. Окончательная очистка аммиачного раствора от сопутствующих элементов происходит на катионите СБС в NH_4^+ -форме, на котором задерживаются все положительно заряженные аммиачные комплексы, а галлий оказывается в фильтрате.

Реактивы

Стандартный раствор соли галлия, 1 мл соответствует 0,5 мг галлия.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 4 н. раствор.

Аммиак, 4 н. раствор.

Анионит АВ-17 в Cl^- -форме.

Катионит СБС в NH_4^+ -форме.

Полярографический фон, 2,6 н. раствор аммиака и 1,8 н. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4Cl .

Сульфит натрия, насыщенный раствор.

Желатин, 0,2%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вводят 0,5—5 мл, с интервалом 0,5 мл, стандартного раствора соли галлия, 4 капли раствора сульфита натрия, 2 капли раствора желатина и разбавляют до метки фоном. Растворы полярграфируют и по полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемый раствор разбавляют равным объемом концентрированной соляной кислоты и пропускают его через колонку с анионитом АВ-17 в Cl^- -форме; промывают анионит 100 мл 4 н. соляной кислоты, а затем 10 мл воды. Содержимое колонки переносят в делительную воронку и извле-

кают галлий четырьмя порциями 4 н. раствора аммиака (по 20 мл). Полученный раствор пропускают через колонку с катионитом СБС в NH_4^+ -форме, промывают катионит 20 мл 4 н. раствора аммиака и затем упаривают элюат до объема 10 мл. Далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание галлия находят по калибровочному графику.

Экстракционно-полярографическое определение галлия

Избирательность полярографического метода определения галлия на фоне салицилата натрия может быть значительно повышена, если предварительно провести экстракцию галлия бутилацетатом из 6 н. раствора HCl . Гомогенизация полярографического фона достигается при соотношении бутилацетат:водный раствор электролита:этанол, равном 1:1:2. Потенциал полуволны галлия на этом фоне —1,45 В при $\text{pH} = 3,0$. Метод можно использовать для определения галлия в алюминии.

Реактивы

Полярографический фон 0,5 М раствор хлорида лития + 0,1 М раствор салицилата натрия.

Этанол.

Бутилацетат.

Соляная кислота, 6 М раствор.

Выполнение определения. К 5 мл раствора, содержащего галлий и алюминий, 6 М по HCl , прибавляют 5 мл бутилацетата и экстрагируют Ga в течение 1 мин. Отделяют органическую фазу, прибавляют 5 мл этанола и 10 мл фона. Устанавливают $\text{pH} = 3,0$, удаляют кислород током очищенного азота и полярографируют, регистрируя ток восстановления галлия на ртутном каплющем электроде при потенциале —1,45 В (электрод сравнения — донная ртуть). Галлий определяют методом добавок.

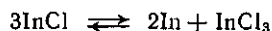
Литература

1. Кузнецова В. К., Тананаев Н. А. Науч. докл. высшей школы. М., Металлургия, 1958, № 4, с. 258—260.
2. Коренман И. М., Шелянова Ф. Р., Кунишин С. Д. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 36—42.
3. Назаренко В. А. и др. В кн. «Сборник научных трудов Государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ)», т. 2, М., Металлургиздат, 1959, с. 77—96.
4. Лукин А. М., Божезольнов Е. А. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 43—48.
5. Лукин А. М., Заварихина Г. Б. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 66—71.
6. Каранович Г. Г., Ионова Л. А., Подольская Б. Л. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 439—444.
7. Delapina M. Ann. Chim., 1931, v. 6, p. 636—644.
8. Бусев А. И., Жолондковская Т. Н., Кузнецова З. М. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 49—56.
9. Lacroix S. Anal. Chim. Acta, 1948, v. 2, p. 167—174.
10. Patrovsky V. Chem. listy, 1953, v. 47, p. 676—680, 1338—1341; Z. anal.

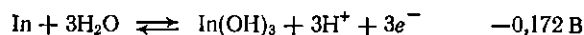
- Chem., 1954, Bd. 142, S. 66—68; 1954, Bd. 143, S. 50—51.
11. Бусев А. И., Скребкова Л. М. Изв. Сибирского отделения АН СССР, 1962, № 7, с. 57—62.
 12. Бусев А. И., Бирько В. М., Ковтун Н. П., Каралашвили Л. Г. ЖАХ, 1970, т. 25, с. 237—242.
 13. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Талипова Л. Л. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 831—839.
 14. Бусев А. И., Талипова Л. Л., Скребкова Л. М. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 180—185.
 15. Бусев А. И. и др. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 2165—2169.
 16. Шеллер В. Р., Поуэлл А. Р. Анализ руд и минералов редких элементов. М., Госгеолтехиздат, 1962, с. 100—102.
 17. Onishi H. Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 832—832.
 18. Onishi H., Sandell E. B. Anal. Chim. Acta, 1955, v. 13, p. 159—164.
 19. Culkin F., Riley Z. P. Analyst, 1958, v. 83, p. 208—212.
 20. Салтыкова В. С., Фабрикова Е. А. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 63—65.
 21. Черкашина Т. В. Материалы Совещания по вопросам производства и применения индия, галлия и таллия (государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности), 2(13), ч. I, 1960, с. 146—148.
 22. Кузнецов В. К., Тананаев Н. А. Научн. докл. высшей школы. Химия и хим. технология, 1959, т. 2, с. 289—292.
 23. Скребкова Л. М. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 422—425.
 24. Бусев А. И., Скребкова Л. М., Живописцев В. П. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 685—692.
 25. Бусев А. И., Тилцова В. Г. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 698—700.
 26. Бусев А. И., Скребкова Л. М. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 56—59.
 27. Алимарин И. П., Цинцвиг Е. П. Зав. лаб., 1956, т. 22, с. 1276—1279.
 28. Лысенко В. Н., Цыб П. П. Зав. лаб., 1967, т. 23, с. 794—796.
 29. Надежина Л. С. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 383—384.
 30. Виноградова Е. Н., Смирнова Н. Н., Прохорова Г. В. ЖАХ, 1970, т. 25, с. 2044—2046.
 31. Бусев А. И., Скребкова Л. М. В кн. «Методы анализа и определения редких элементов». Изд. АН СССР, 1961, с. 201—211.
 32. Дымов А. М., Савостин А. П. Аналитическая химия галлия, М., «Наука», 1968. 256 с.

ИНДИЙ In

Индий проявляет положительную валентность 3. Соединения индия более низких валентностей мало устойчивы. Хлориды InCl и InCl_2 в присутствии воды диспропорционируют по уравнениям



Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25°C имеют следующие значения (относительно стандартного электрода):



Ионы In^{3+} бесцветны.

Реакции ионов In^{III} напоминают реакции Al^{III} , а также Cd^{II} .

При добавлении раствора NaOH к 0,005 M раствору InCl_3 при $\text{pH} = 3,7$ начинает выделяться гидроокись с небольшой примесью основной соли; осаждение заканчивается при $\text{pH} = 6,70$.

Из 0,0025 M раствора $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ при $\text{pH} = 3,4$ начинает выделяться основной сульфат; осаждение в этом случае заканчивается при $\text{pH} = 3,75$. При дальнейшем прибавлении раствора NaOH основной сульфат полностью переходит в гидроокись индия [1].

Для гидроокиси индия показатель произведения растворимости $pL = 33,9$. Гидроокись индия растворима в концентрированных растворах едких щелочей и, следовательно, обладает заметными амфотерными свойствами (см. рис. 6).

Сероводород осаждает из нейтральных или слабокислых рас-

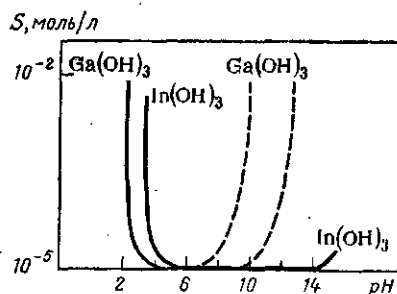


Рис. 6. Зависимость растворимости гидроксидов галлия и индия $\text{Me}(\text{OH})_3$ от pH .

творов ($\text{pH} = 3-4$) солей индия сульфид In_2S_3 желтого цвета, легко растворимый в разбавленной соляной кислоте. Сульфид индия In_2S_3 по свойствам напоминает CdS .

Сульфид аммония осаждает из растворов солей индия гидроксид $\text{In}(\text{OH})_3$ белого цвета (сходство ионов In^{3+} и Al^{3+}). Гексацианоферрат(II) калия осаждает ионы индия в форме соединения $\text{KIn}_5[\text{Fe}(\text{CN})_6]_4$ белого цвета; оно более растворимо в соляной кислоте, чем соответствующая соль галлия.

Индий образует оксалатные, фторидные, бромидные комплексы $\text{In}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$, InF_6^{3-} , InBr_4^- . Растворимость соединения $\text{KIn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ сравнительно невелика. Растворимость InF_3 равна 0,5 моль/л, а растворимость Na_3InF_6 — 0,35 моль/л.

Индий в форме HInBr_4 экстрагируется [2] диэтиловым эфиром из растворов 3—5 н. по HBr . После этого индий можно определять экстракционно-фотометрическим методом при помощи 8-оксихинолина. Метод высоко селективен [3].

Индий экстрагируется бензолом из растворов 2,5 н. по HBr в присутствии основного красителя родамина С и добавлении небольших количеств ацетона [4]. Не мешают Fe^{II} , Ca , Ga , Cr^{III} , Ti , Th , Bi , Be , Pb , As^{III} , U^{IV} , V^V , Ni , Co , Zr . Для экстракционно-флуориметрического определения индия в рудах рекомендован родамин 6Ж [5].

Удовлетворительные результаты были получены при экстракционно-фотометрическом определении 6—22 мкг In [4]. Имеется несколько вариантов фотометрического и флуоресцентного определения индия [6—8], основанных на указанном принципе. Флуоресценцию возбуждают светом ртутной лампы.

Диэтилдитиокарбамат натрия количественно осаждает ионы индия при $\text{pH} = 1,5-9$ в форме $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NC}(\text{S})\text{S}]_3\text{In}$ [9]. Осадок экстрагируется этилацетатом, четыреххлористым углеродом и некоторыми другими растворителями. Реагент применяют для гравиметрического определения индия и его отделения от галлия [10].

Ионный ассоциат InI_4^- с малахитовым зеленым экстрагируется четыреххлористым углеродом из 2 н. раствора H_2SO_4 . Реагент применяют для экстракционно-фотометрического определения индия в галлии [11].

Ализарин, хинализарин, стильбазо, морин и другие органические реагенты взаимодействуют с In^{3+} аналогично Al^{3+} . Соединение In^{3+} с ализарином флуоресцирует [12].

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол и 1-(2-пиридилазо)-резорцин взаимодействуют с индием в молярном соотношении 1:1 с образованием интенсивно окрашенных соединений [13, 14]. Растворы соединения индия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в смеси воды и этанола, воды и диоксана или воды и ацетона имеют красно-малиновый цвет. Максимум светопоглощения находится при 550 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет $1,87 \cdot 10^4$. Оптимальное значение pH составляет 4,3—6. 1-(2-Пиридилазо)-резорцин

более чувствителен. Реагенты применяют для фотометрического определения индия и как комплексометрические индикаторы [15—19] при титровании ионов индия при $pH = 2,3-2,5$.

8-Оксихинолиновые азосоединения, содержащие группу OH в орто-положении к азогруппе, взаимодействуют с ионами индия, образуя характерно окрашенные соединения [20, 21]. Наилучшими индикаторами при прямом комплексометрическом титровании индия при $pH = 2,8-3,5$ оказались 7-(1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 7-(4-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 7-(6-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 7-(4,8-дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота, 7-(5,7-дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота. 7-(4,8-Дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота и 7-(5,7-дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота взаимодействуют с ионами индия в молярном соотношении 1 : 1. Водные растворы первого реагента имеют малиново-красную окраску (максимум поглощения при 520 нм) в кислой среде и желто-оранжевую (максимум поглощения при 500 нм) в щелочной. Второй реагент образует с ионами индия соединение желтого цвета, хорошо растворимое в воде; максимум поглощения растворов находится при 420 нм. Соединение индия образуется при $pH = 2,8-6,0$. Молярный коэффициент поглощения этого соединения равен $1,6 \cdot 10^4$ [20].

Для фотометрического определения индия перспективны триоксифлуороны [22].

Дифенилкарбазон в слабокислой среде ($pH < 7$) взаимодействует с ионами индия с образованием соединения фиолетового цвета. Максимум светопоглощения растворов находится примерно при 530 нм. При высокой концентрации индия выделяется осадок такого же цвета [23]. В отсутствие индия окраска раствора остается буровато-желтой. При $pH = 5-6$ не мешают ионы Mg , Ca , Al , Cr^{III} , Ti , Mn^{II} , U^{VI} , Cd , Pb , Bi , Sn^{IV} , Sb , As , Ag , Ge , Tl (при содержании до 50 мкг каждого). Мешают Cu^{II} , Zn , Ga , Fe^{III} (влияние небольших количеств последнего удается устранить тиокарбамидом при $pH = 5,6$). Реагент применяют для определения более $2 \cdot 10^{-5}\%$ In в германии (навеска 2 г) после отгонки последнего в виде $GeCl_4$.

Индий селективно экстрагируется хлороформом и дихлорэтаном в виде ионных ассоциатов его галогенидных комплексов с диантипирилметаном [24].

Алкилфосфорные кислоты экстрагируют индий из сернокислых растворов и применяются для отделения индия от многих ионов. Селективность отделения повышают реэкстракцией индия бромистоводородной кислотой [25].

Соединения индия окрашивают пламя в характерный сине-фиолетовый цвет. В спектре имеется интенсивная линия при 451,1 нм и более слабая при 410,2 нм. Искровой спектр содержит много

линий, главные линии при 325,6 и 303,9 нм можно легко спутать с линиями Al, Sr, Mn.

Разработан селективный амперометрический метод определения индия в различных продуктах с помощью ЭДТА [26, 27]. Широко применяют полярографические методы [28, 29].

Обзор методов определения индия приведен в литературе [9].

Разделение индия и галлия с помощью диэтилдитиокарбамата

Разделение индия и галлия основано на осаждении (или экстракции этилацетатом) при $\text{pH} = 3\text{--}5$ индия в форме диэтилдитиокарбамата в присутствии избытка оксалата натрия. Галлий при этом остается в растворе. Его определяют осаждением 8-оксихинолином.

Реактивы

Аммиак, 1 н. раствор.

Диэтилдитиокарбамат натрия, 1%-ный раствор.

8-Оксихинолин, 3%-ный раствор в уксусной кислоте.

Оксалат натрия, 2%-ный раствор.

Метиловый оранжевый.

Выполнение определения. К раствору, содержащему 2—10 мг индия и 2,5—30 мг галлия, прибавляют раствор оксалата натрия (на 1 мг Ga 1—2 мл раствора). Раствор разбавляют до объема 40 мл и нейтрализуют аммиаком по метиловому оранжевому, затем прибавляют при перемешивании раствор диэтилдитиокарбамата натрия до прекращения образования осадка и некоторый избыток раствора реагента (3-кратный по отношению к индию). Осадок отделяют в стеклянном тигле № 3, промывают водой, высушивают до постоянной массы при 105°C и взвешивают.

Фактор пересчета на индий 0,2050.

Фильтрат и промывные воды объединяют и определяют галлий с помощью 8-оксихинолина или ЭДТА (см. ниже стр. 281).

Комплексонометрическое определение индия

Индий взаимодействует с ЭДТА в молярном соотношении 1:1 с образованием прочного комплекса ($\lg K_{\text{уст}} = 24,9 \pm 0,1$). Метод основан на титровании в кислой среде ($\text{pH} = 2,3\text{--}2,5$) ионов In^{3+} стандартным раствором ЭДТА в присутствии 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. В конечной точке наблюдается резкий переход красной окраски в чисто-желтую. Определению мешают ионы Ga^{3+} , Ti^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Zr^{4+} , Th^{4+} , образующие в данной области pH устойчивые комплексонаты. Не мешают определению ионы Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и другие катионы, реагирующие с ЭДТА в нейтральной или слабощелочной среде. В качестве индикатора может быть использован также 1-(2-пиридилазо)-резорцин (переход окраски из красной

в желтую). Можно применять различные азоксины, например 7-(1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоту, 7-(4-сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоту, 7-(5-сульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоту, 7-(5,7-дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоту (переход окраски из желтой в малиновую).

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Аммиак, 1 н. раствор.

Уксусная кислота плотностью 1,05 г/см³.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол, 0,1%-ный раствор в метаноле.

Выполнение определения. Анализируемый раствор нейтрализуют раствором аммиака до появления белой мути, прибавляют 2 мл уксусной кислоты до растворения осадка, вводят 2 капли раствора индикатора и титруют раствором ЭДТА, прибавляя его вблизи конечной точки по каплям и тщательно перемешивая раствор до перехода красной окраски в желтую.

1 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен 1,148 г индия.

Экстракционно-фотометрическое определение небольших количеств индия с помощью родамина С

Родамин С образует с бромидным комплексом индия InBr_4^- ионный ассоциат, который экстрагируют из среды 2,5 н. бромистоводородной кислоты смесью бензола и ацетона (5:1). Максимум светопоглощения экстракта находится при 530 нм. Метод мало селективен.

Реактивы

Родамин С, 0,256%-ный раствор.

Бензол.

Ацетон.

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 20 мкг индия. Раствор готовят в 2,5 н. растворе НВг.

Бромистоводородная кислота, 2,5 н. раствор.

Хлорид титана(III), 5%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора соли индия, прибавляют бромистоводородную кислоту до объема 10 мл и вводят по 1 мл раствора родамина С, по 0,2 мл раствора хлорида титана(III), по 5 мл бензола и по 1 мл ацетона. Взбалтывают смеси в течение 1 мин и после разделения фаз измеряют оптическую плотность экстрактов на фотозлектроколориметре ФЭК-М с зеленым светофильтром относительно экстракта, полученного в холостом опыте. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. При определении индия в чистых анализируемых растворах поступают так же, как при построении калибровочного графика.

Фотометрическое определение индия с помощью 1-(2-пиридилазо)-резорцина

1-(2-Пиридилазо)-резорцин образует с ионами индия окрашенный в красный цвет комплекс, имеющий максимум светопоглощения при 500 нм и молярный коэффициент светопоглощения $3,28 \cdot 10^4$. Постоянство оптической плотности окрашенных растворов достигается при $\text{pH} = 6-8$. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в интервале концентраций 5—120 мкг индия в 25 мл раствора.

Определению не мешают 1000—10000-кратные количества Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , Br^- , I^- , SCN^- , CN^- , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NO_3^- , ClO_3^- , BrO_3^- , IO_3^- , SiO_3^{2-} , BO_2^- , BF_4^- , WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , CH_3COO^- , а также цитрат-, тартрат- и сульфосалицилат-ионы. Мешают определению Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , V^{5+} , Zr^{4+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} , F^- , NO_2^- , $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и этилендиаминтетраацетат-ионы. Определению не мешают небольшие количества Zn^{2+} , Cd^{2+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Cr^{3+} , Pb^{2+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , если определение проводить при $\text{pH} = 3$, а Cu^{2+} -ионы маскировать тиосульфатом.

Метод применим для определения индия в индиевых концентратах и возгонах, при этом индий отделяют от мешающих элементов экстракцией в виде иодида из 1,5 н. раствора иодистоводородной кислоты.

Реактивы

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 20 мкг индия

1-(2-Пиридилазо)-резорцин, $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор.

Ацетатный буферный раствор $\text{pH} = 3$.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1:1.

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³.

Хлорид гидразина, кристаллический.

Бромид калия, кристаллический.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хлорид аммония, 1%-ный раствор.

Серная кислота, 1%-ный, 3 н. и 3,5 н. растворы.

Тиосульфат натрия, кристаллический.

Иодид калия, кристаллический.

Диэтиловый эфир.

Иодистоводородная кислота, 1,5 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 25 мл вносят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора индия, прибавляют 2 мл раствора 1-(2-пиридилазо)-резорцина и разбавляют до метки ацетатным буферным раствором. Измеряют оптическую плотность растворов при 500 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску анализируемого материала 0,1—1 г (в зависимости от содержания индия) разлагают соляной и азотной кислотами. Раствор выпаривают почти досуха, приливают к остатку 5 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, вносят 0,1 г хлорида гидразина, 0,1 г бромида калия и выпаривают рас-

твор почти досуха. Выпаривание с соляной кислотой повторяют еще два раза. Остаток растворяют в разбавленной соляной кислоте, прибавляют концентрированную серную кислоту, выпаривают до появления белых паров, осадок сульфата свинца отфильтровывают и промывают 1%-ной серной кислотой.

К фильтрату прибавляют 2 мл азотной кислоты и, нагрев раствор до кипения, осаждают гидроокиси трехвалентных металлов раствором аммиака. Осадок отделяют на неплотном фильтре и промывают раствором хлорида аммония, содержащим немного аммиака. Растворяют осадок в разбавленной соляной кислоте (1:1) и повторяют осаждение аммиаком. Осадок гидроокисей растворяют в горячей 3,5 н. серной кислоте, переносят раствор в мерную колбу емкостью 25 мл и доводят объем до метки 3 н. серной кислотой.

Аликвотную часть раствора 10 мл переносят в делительную воронку, прибавляют 10 мл воды, вносят 0,1 г тиосульфата натрия, 5 г иодида калия, перемешивают содержимое и экстрагируют индий 20 мл диэтилового эфира. Повторяют экстракцию эфиром. Объединенные экстракты промывают иодистоводородной кислотой, прибавляют 5 мл воды и выпаривают эфир на водяной бане. Раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают как при построении калибровочного графика. По найденному значению оптической плотности анализируемого раствора, пользуясь калибровочным графиком, находят содержание индия.

Экстракционно-фотометрическое определение индия в рудах с помощью 8-оксихинолина

Метод основан на экстракции 8-оксихинолината индия четыреххлористым углеродом при $pH = 8,0 \pm 0,5$. От большей части мешающих элементов индий отделяют экстракцией в форме $HInBg_4$ эфиром, а примеси мешающих элементов маскируют лимонной кислотой и цианидом. Железо(III) предварительно восстанавливают аскорбиновой кислотой. В слабощелочном растворе цианид маскирует медь, никель, цинк, кадмий и кобальт.

Реактивы

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 15 мкг индия.

Хлорид аммония, кристаллический.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³, 3 н., 6 н. и 2%-ный растворы.

Бромистоводородная кислота, концентрированная, содержащая 1% брома.

Фтористоводородная кислота.

Бромид натрия, 100 г $NaBr \cdot 2H_2O$ растворяют в 50 мл воды.

Сульфит натрия, безводный.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Метиловый оранжевый, 0,02%-ный раствор.

Диэтиловый эфир, насыщенный бромидом натрия. К 140 мл раствора бромид натрия (см. выше) прибавляют 56 мл серной кислоты (1:1). Охлаждают раствор, прибавляют 20 г сульфита натрия и перемешивают до его растворения. Переносят раствор в делительную воронку емкостью 1000 мл, прибавляют 600 мл эфира, встряхивают 2—3 мин и отделяют водную фазу.

Диэтиловый эфир, насыщенный соляной кислотой. Равные объемы эфира и 6 н. соляной кислоты встряхивают в делительной воронке 2—3 мин и отбрасывают водную фазу.

Раствор бромида натрия в серной кислоте. Используют водную фазу, получающуюся при приготовлении эфира, насыщенного бромидом; выделившиеся кристаллы сульфата натрия отфильтровывают.

Аскорбиновая кислота, 5%-ный водный раствор.

Цитрат натрия, 20%-ный водный раствор.

Цианид калия, 2%-ный раствор. К 20 г реактива прибавляют 150 мл раствора аммиака и разбавляют водой до объема 1000 мл.

8-Оксихинолин, 0,15%-ный раствор в четыреххлористом углероде.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота, 18 н. раствор.

Аммиак, 6 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 50 мл вводят 2—10 мл с интервалом 2 мл стандартного раствора соли индия, по 3 мл 3 н. соляной кислоты, по 5 г NH_4Cl , по 2 мл 5%-ного раствора аскорбиновой кислоты, по 2 мл 20%-ного раствора цитрата натрия, по 5 мл раствора цианида калия, разбавляют растворы водой до объема 25 мл и перемешивают. Прибавляют по 5 мл раствора 8-оксихинолина, встряхивают 1—2 мин и дают отстояться 30 с. Измеряют оптическую плотность экстрактов с синим светофильтром на фотоэлектрокодориметре ($l \approx 1$ см) и строят калибровочный график.

Выполнение определения. В стакане емкостью 250 мл разлагают 0,5—1,0 г руды при нагревании 15 мл концентрированной соляной кислоты. После разложения большей части навески добавляют 5 мл HNO_3 и раствор выпаривают досуха. К остатку прибавляют 5—10 мл концентрированной соляной кислоты и 50 мл горячей воды. Кипятят до растворения солей и раствор фильтруют через фильтр белая лента, собирая фильтрат в стакан емкостью 250 мл. Остаток на фильтре промывают 2%-ной горячей соляной кислотой и затем водой. При анализе медных и свинцово-цинковых руд остаток отбрасывают. При анализе оловянных руд остаток переносят в никелевый тигель, озоляют, смачивают водой, прибавляют 3—5 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают досуха. Небольшим количеством воды осадок смывают в маленький стакан и 2—3 раза обрабатывают небольшим количеством бромистоводородной кислоты, содержащей бром, выпаривая каждый раз раствор досуха (при этом отгоняется SnBr_4). Остаток растворяют в 6 н. соляной кислоте и присоединяют к основному фильтрату.

К фильтрату прибавляют 10 мл серной кислоты и выпаривают до обильного выделения белых паров в течение 5—10 мин. Охлаждают остаток, обмывают стенки стакана небольшим количеством воды и снова выпаривают до выделения паров серной кислоты. Охлаждают, обмывают небольшим количеством воды стенки стакана, прибавляют 18 мл горячего раствора бромида натрия и выпаривают раствор примерно до объема 20 мл.

После охлаждения прибавляют 4 г сульфита натрия, перемешивают раствор и оставляют на 30 мин. Переносят раствор в делительную воронку емкостью 125 мл, обмывая стенки стакана минимальным количеством воды (не более 5—10 мл). Прибавляют к раствору 25 мл эфира, насыщенного бромидом натрия, и встря-

хивают 1—2 мин, после чего дают отстояться эфирному слою. Сливают водный слой в другую делительную воронку и повторно экстрагируют его 20 мл эфира, насыщенного бромидом натрия. Водный раствор отбрасывают, эфирные экстракты объединяют и промывают 1—2 раза (порциями по 10 мл) раствором бромида натрия в серной кислоте. При двукратном промывании обе порции промывной жидкости последовательно экстрагируют одной и той же порцией эфира, насыщенного бромидом натрия (10 мл) и объединяют ее с основным эфирным экстрактом. Прибавляют к экстракту 25 мл 6 н. раствора соляной кислоты и несколько капель 30%-ной перекиси водорода, охлаждают смесь и взбалтывают 1—2 мин. Кислотный раствор переносят в другую делительную воронку, а эфирный экстракт повторно встряхивают с 10 мл 6 н. соляной кислоты.

Каждый кислотный раствор встряхивают с одной и той же порцией эфира (10 мл), насыщенного соляной кислотой. Если солянокислые растворы объединяли, то промывание их проводят дважды, порциями эфира по 10 мл, насыщенного 6 н. соляной кислотой.

Эфирные растворы, полученные при промывании солянокислых растворов, взбалтывают поочередно с одной и той же порцией 6 н. соляной кислоты (10 мл). Все солянокислые растворы объединяют, а эфирные отбрасывают.

Объединенные солянокислые растворы упаривают до небольшого объема, прибавляют несколько капель перекиси водорода и продолжают упаривание почти досуха. Остаток растворяют в воде. Полученный раствор нейтрализуют по метиловому оранжевому 6 н. раствором аммиака до перехода окраски индикатора в желтый цвет. Затем прибавляют 3 н. соляную кислоту до появления оранжевой окраски и избыток ее 3 мл, 2 мл раствора аскорбиновой кислоты и 2 мл раствора цитрата натрия. Переносят в делительную воронку емкостью 50 мл, обмывая стенки стакана минимальным количеством воды, прибавляют 5 г NH_4Cl , 5 мл раствора цианида калия и разбавляют раствор водой до объема 25 мл. Добавляют 5 мл раствора 8-оксихинолина, встряхивают смесь 1—2 мин, дают постоять в затемненном месте 30 мин и переносят экстракт или его часть в кювету, измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре и по калибровочному графику находят содержание индия.

Экстракционно-флуориметрическое определение индия в рудах с помощью родамина 6Ж

Метод основан на взаимодействии бромидных комплексов индия с родамином 6Ж. Это соединение экстрагируют бензолом из 15 н. серной кислоты и находят концентрацию индия по интенсивности флуоресценции экстракта. Мешающие определению ионы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Sn^{IV} , Sb^{III} , Tl^{III} , Au^{III} и Hg^{2+} удаляют.

Реактивы

Родамин 6Ж, 0,25%-ный раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Сульфат аммония, 1%-ный раствор.

Железо, восстановленное водородом.

Серная кислота, плотностью 1,84 г/см³, 15 н., разбавленные 1:1 и 1:2 растворы.

Хлорид титана(III), 5%-ный раствор.

Бромид калия, 40%-ный раствор.

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 1 мкг индия.

Бензол.

Царская водка.

Построение калибровочного графика. В пробирки емкостью 10 мл вводят раствор, содержащий 0,1—1,0 мкг In с интервалом 0,1 мкг, разбавляют до объема 10 мл 15 н. серной кислотой, вводят по 100 мг железа и выдерживают 30 мин. Отбирают пипеткой аликвотную часть 5 мл раствора и через ватный тампон переводят в делительную воронку емкостью 25 мл, вводят 0,1 мл раствора родамина 6Ж, 6 мл бензола и 0,5 мл раствора бромида калия. Сразу же после добавления бромида встряхивают воронку 30 с и дают разделиться фазам. Экстракт переводят в сухую пробирку, измеряют интенсивность флуоресценции на флуориметре и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 0,3 г руды растворяют при нагревании на песочной бане в 25—30 мл царской водки. По окончании разложения навески раствор упаривают до объема 5 мл и концентрат разбавляют водой до 25—30 мл. Осаждают гидроокиси добавлением небольшого избытка раствора аммиака. Осадок отделяют на плотном фильтре, промывают 2—3 раза раствором сульфата аммония и растворяют в горячей серной кислоте (1:2), промывая фильтр 2—3 раза водой и собирая раствор и промывные воды в стакан, в котором проводили осаждение. Затем вновь проводят осаждение гидроокиси. Отфильтровывают осадок, промывают 3—4 раза раствором сульфата аммония и 1—2 раза водой. Осадок на фильтре растворяют в 15 н. растворе H_2SO_4 , собирая фильтрат в пробирку и разбавляя его до объема 10 мл H_2SO_4 той же концентрации. По охлаждению добавляют 0,15—0,20 г железа и выдерживают 1 ч, периодически перемешивая раствор. Переводят раствор в другую пробирку, добавляют 100 мг железа и вновь выдерживают 30 мин. Отбирают аликвотную часть 5 мл и поступают так же, как при построении калибровочного графика. Содержание индия находят по калибровочному графику.

Экстракционное выделение индия

Метод основан на экстракции индия бутилацетатом из 5 н. бромистоводородной кислоты.

Реактивы

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 6 н. раствор.

Бромистоводородная кислота, концентрированная, 5 н. и 2,5 н. растворы.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.
Перекись водорода, 30%-ный раствор.
Бутилацетат.

Выполнение определения. Навеску 0,1 г руды обрабатывают, сначала без нагревания, 10 мл азотной и 5 мл соляной плотностью 1,19 г/см³ кислот. Выпаривают раствор досуха, к остатку прибавляют 3—4 мл концентрированной HBr и снова выпаривают раствор досуха. Остаток растворяют в 5 мл 5 н. бромистоводородной кислоты, раствор переводят в делительную воронку, ополаскивая стенки стакана 5 н. HBr. Приливают к раствору 10 мл бутилацетата и экстрагируют в течение 1 мин. Экстракт после отделения промывают 2 раза (по 2—3 мл) 5 н. бромистоводородной кислотой, встряхивая по 10—15 с. Индий реэкстрагируют двумя порциями 6 н. соляной кислоты (по 20 мл) с добавлением 1—2 капель перекиси водорода. Реэкстракт выпаривают досуха, прибавляют к остатку серную кислоту и нагревают раствор до появления белых паров. Сухой остаток обрабатывают 2,5 н. бромистоводородной кислотой.

Далее индий определяют фотометрически с использованием родамина С.

Экстракционное отделение индия от олова

Метод основан на совместной экстракции индия и олова из серноокислых растворов смесью алкилфосфорных кислот в октане с последующей реэкстракцией индия бромистоводородной кислотой. Метод позволяет отделить индий от 1000-кратных количеств олова. Определение индия заканчивают фотометрически родамином 6Ж. Метод применим для определения 0,01—0,0001% индия в сульфидных и окисных концентратах, содержащих большие количества Sn (15—50%).

Реактивы

Этилгексилфосфорная кислота. В стакан емкостью 400—500 мл наливают 150 мл 2-этилгексилового спирта и 150 мл октана. Добавляют при перемешивании 70—75 г P₂O₅, поддерживая температуру не выше 70—75 °С. Оставляют на 1,5—2 ч. Затем экстрагент разбавляют октаном или изооктаном в соотношении 1:1,5. Разбавленный экстрагент отмывают от PO₄³⁻-ионов 1 н. серной кислотой при соотношении фаз 3:1.

Фторид аммония, 0,5 н. раствор.

Бромистоводородная кислота, разбавленная 5:1.

Серная кислота, 1 н. и 3—4 н. растворы.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Сульфат аммония, 1—2%-ный раствор.

Перекись натрия, кристаллическая.

Оксид магния, кристаллическая.

Выполнение определения. Навеску 0,1—2 г анализируемого материала сплавляют в корундовом тигле с 6—7-кратным количе-

ством перекиси натрия в присутствии 0,1—0,2 г окиси магния. Тигель помещают в холодную муфельную печь, постепенно поднимают температуру до 650—700°C и сплавляют пробу 6—8 мин до получения однородного плава. Остывший тигель осторожно переносят в стакан, содержащий 60—70 мл воды, и накрывают стакан часовым стеклом. После окончания бурной реакции раствор фильтруют и промывают осадок на фильтре раствором сульфата аммония, содержащим свободный аммиак. Осадок с фильтра смывают 20—30 мл 3—4 н. серной кислоты в стакан, в котором проводили осаждение, нагревают до полного растворения осадка, переносят раствор в делительную воронку емкостью 100 мл и добавляют 0,1—0,2 г аскорбиновой кислоты. К 30—35 мл раствора добавляют приблизительно равный объем экстрагента и взбалтывают смесь 1—1,5 мин. Если через 5—10 мин в водной фазе образуется устойчивая эмульсия, то добавляют 8—10 мл раствора фторида аммония. После разделения фаз экстракт промывают два раза 7—10 мл 1 н. серной кислоты и три раза порциями по 2 мл бромистоводородной кислотой. Раствор в бромистоводородной кислоте используют для фотометрического определения In с помощью родамина 6Ж.

Фотометрическое определение индия с помощью 8-оксихинолина с отделением экстракцией галогенидных комплексов индия с диантипирилметаном

Избирательность фотометрического метода определения индия с помощью 8-оксихинолина может быть значительно повышена, если предварительно экстрагировать индий в виде ионного ассоциата иодидных или бромидных комплексов с диантипирилметаном хлороформом или дихлорэтаном. В экстракт вводят 8-оксихинолин и заканчивают определение измерением оптической плотности при 395 нм. Определению не мешают Al, Fe²⁺, Ga, Zn, Cd, Cu, Mn, Th, Co и Ni. Железо(III) восстанавливают аскорбиновой кислотой, медь маскируют тиокарбамидом. Мешают Zr, Ti, Bi.

Реактивы

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 50 мкг индия.

Диантипирилметан, 0,3%-ный раствор в хлороформе и 0,3%-ный раствор в дихлорэтано.

Тиосульфат натрия, кристаллический.

8-Оксихинолин, 0,5%-ный раствор в хлороформе и 0,5%-ный раствор в дихлорэтано.

Серная кислота, 1 н. раствор.

Ацетатный буферный раствор, рН = 5.

Хлороформ.

Дихлорэтан.

Иодид калия, 5 М раствор.

Бромид калия, 5 М раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 50—300 мкг индия с интервалом 50 мкг, 5 мл буферного раствора, 10 мл раствора 8-оксихинолина в хлороформе (дихлорэтано) и встряхивают 2 мин. После разделения фаз водную фазу встряхивают с 5 мл растворителя. Объединенные экстракты разбавляют растворителем до метки в мерной колбе емкостью 25 мл. Измеряют оптическую плотность при 395 нм в кювете с толщиной слоя 5 см и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемый раствор (50—300 мкг индия) 0,2 н. по H_2SO_4 переносят в делительную воронку, добавляют растворы КВг или КИ до концентрации 1 М и разбавляют до 20 мл H_2SO_4 . Встряхивают 2 мин с 10 мл 0,3%-ного раствора диантипирилметана в хлороформе (при экстракции иодидных комплексов индия) или с 10 мл раствора диантипирилметана в дихлорэтано (при экстракции бромидных комплексов индия). При экстракции индия из иодидных растворов в водную фазу вводят несколько кристаллов тиосульфата натрия. После отделения экстракта водную фазу встряхивают с 3 мл растворителя и экстракты объединяют. Объединенные экстракты промывают встряхиванием с 10 мл сернокислого (1 н. по H_2SO_4) раствора КИ или КВг, 1 М по КИ или КВг. Органическую фазу переносят в другую делительную воронку, добавляют 6 мл раствора 8-оксихинолина в том растворителе, которым экстрагировали индий в виде ионного ассоциата, и встряхивают с 5 мл ацетатного буферного раствора для устранения избыточной кислотности. Органическую фазу переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, водную фазу промывают 3 мл чистого растворителя и присоединяют к основному экстракту. Объем экстракта в мерной колбе разбавляют до метки чистым растворителем и измеряют оптическую плотность при 395 нм в кювете с толщиной слоя 5 см. Содержание индия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение индия с помощью салицилфлуорона

Триоксифлуороны образуют с ионами индия при $\text{pH} = 3-6$ соединения от красного до красно-фиолетового цветов, растворимые в водно-этанольных смесях. Наиболее перспективным для фотометрического определения индия является салицилфлуорон. Растворы реагента имеют максимум светопоглощения при 490 нм, растворы соединения индия — при 535 нм, оптимальная кислотность раствора $\text{pH} = 4,8$. Молярный коэффициент поглощения комплекса равен $6,14 \cdot 10^4$, раствора реагента при той же кислотности и при той же длине волны — $2,0 \cdot 10^3$. Для растворов соблюдается закон Бугера — Ламберта — Бера при концентрации индия 0,02—2,0 мкг/мл. Реагент применяют для определения $2 \cdot 10^{-4}\%$ индия в сульфидных рудах, медных и сульфидных концентратах, касситеритовых рудах, силикатах, металлических свинце и цинке. Предварительно индий отделяют осаждением аммиаком в виде

гидроокиси, а затем экстракцией в виде иодидного комплекса диэтиловым эфиром из серноокислых растворов. Следы железа маскируют ортофенантролином.

Реактивы

Стандартный раствор хлорида индия, 1 мл соответствует 5 мкг индия.

Салицилфлуорон, 0,05%-ный раствор. При умеренном нагревании растворяют 50 мг реагента в 99 мл 96%-ного этанола и 1 мл 6 н. соляной кислоты.

Ацетатный буферный раствор, $\text{pH} = 4,6-4,8$. Смешивают равные объемы 1 М растворов ацетата натрия и уксусной кислоты.

Желатин, 1%-ный раствор.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³ и разбавленная 1:1.

Серная кислота, 1 н., 1,8 н., 2 н. растворы и разбавленная 1:1.

Соляная кислота, плотностью 1,17 г/см³ и разбавленная 1:1.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хлорид аммония, 1%-ный раствор, нейтрализованный аммиаком до $\text{pH} = 9$.

Иодид калия, кристаллический.

Тиосульфат натрия, кристаллический и 5%-ный раствор.

Тимоловый синий, 0,1%-ный раствор в водно-этанольном растворе, содержащий 20% (объемн.) этанола.

Диэтиловый эфир, не содержащий перекисей. Очищают перегонкой после настаивания над металлическим натрием.

Фторид аммония, 1%-ный раствор.

Аскорбиновая кислота, 2%-ный свежеприготовленный раствор.

Ортофенантролин, 0,24%-ный раствор.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Промывная жидкость. В 50 мл 1 н. серной кислоты растворяют 8 г иодида калия и добавляют несколько капель 5%-ного раствора тиосульфата натрия до обесцвечивания раствора.

Раствор соли железа(III), 1 мл соответствует 20 мг железа. Готовят растворением навески железоаммонийных квасцов в 0,1 н. соляной кислоте.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 1—8 мл стандартного раствора хлорида индия с интервалом 1 мл, 0,5 мл раствора фторида аммония, 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты, 1 мл раствора ортофенантролина, по 2 мл растворов желатина и салицилфлуорона, 20 мл буферного раствора и разбавляют водой до метки. Через 45 мин измеряют оптическую плотность растворов при 535 нм относительно холостого раствора в кювете с толщиной слоя 20—50 мм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. а) Определение индия в силикатах. Обрабатывают в платиновой чашке 0,5—1 г пробы 5 мл фтористоводородной и 15 мл серной (1:1) кислоты, при нагревании сначала на водяной, а затем на песочной бане до выделения паров серной кислоты. Остаток после охлаждения растворяют при нагревании в 100 мл воды, отфильтровывают и разбавляют фильтрат водой до объема 200 мл. Если проба содержит сульфиды, ее предварительно обжигают в муфельной печи. Далее поступают, как описано в пункте «е».

б) Определение индия в сульфидах. Нагревают 0,5—1 г пробы с азотной кислотой или смесью азотной плотностью

1,4 г/см³ с соляной плотностью 1,17 г/см³ кислот до окисления серы, затем добавляют 15 мл серной кислоты (1:1) и нагревают до выделения густых белых паров. Раствор разбавляют водой до объема 100 мл, нагревают до кипения, охлаждают, отфильтровывают и разбавляют фильтрат водой до объема 200 мл. Далее поступают, как описано в пункте «е».

в) Определение индия в железных рудах. Растворяют 1 г пробы при нагревании в 15 мл соляной кислоты плотностью 1,17 г/см³. Отфильтровывают, промывают остаток на фильтре соляной кислотой (1:1) и горячей водой, фильтрат и промывные воды разбавляют до объема 200 мл водой. Далее поступают, как описано в пункте «е».

г) Определение индия в металлическом свинце. Растворяют 1 г пробы в азотной кислоте (1:1), вводят 15 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают до появления паров H₂SO₄. Остаток разбавляют водой и вновь выпаривают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают, отфильтровывают от осадка сульфата свинца, промывают водой и разбавляют фильтрат и промывные воды водой до объема 200 мл. Далее поступают, как описано в пункте «е».

д) Определение индия в металлическом цинке. Растворяют 1 г пробы в соляной кислоте (1:1) при нагревании, к концу растворения прибавляют 1 мл азотной кислоты и разбавляют водой до объема 200 мл.

е) Отделение индия от сопутствующих ионов. К полученному раствору прибавляют 3 мл раствора перекиси водорода и, если проба содержит очень мало железа, 40 мл железа (III) в форме сульфата. Прибавляют по каплям, при перемешивании, раствор аммиака до образования осадка и 2 мл избытка. Отстоявшийся раствор отфильтровывают, осадок на фильтре промывают раствором хлорида аммония, растворяют в 100 мл теплой 2 н. серной кислоты, разбавляют водой до объема 200 мл, прибавляют 3 мл раствора перекиси водорода и повторяют осаждение аммиаком. Промытый осадок растворяют в 60 мл 1,8 н. серной кислоты, вводят 8 г иодида калия и по каплям раствор тиосульфата натрия до обесцвечивания и 1—2 капли избытка. При анализе богатых железом проб вместо раствора вводят сначала до обесцвечивания кристаллический тиосульфат натрия, а затем раствор.

Бесцветный раствор переносят в делительную воронку, дважды встряхивают по 2 мин с 30 мл диэтилового эфира. Перед второй экстракцией к водной фазе прибавляют 2—3 капли раствора тиосульфата натрия, эфирные слои, объединяют, промывают 4 раза промывной жидкостью порциями по 10 мл, добавляя к каждой порции промывной жидкости по 2—3 капли раствора тиосульфата натрия. Из промытых экстрактов индий реэкстрагируют, взбалтывая 3 раза по 2 мин с 15 мл воды. Реэкстракты собирают в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки.

Аликвотную часть раствора, содержащую 2—35 мкг индия, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и определяют в ней содержание индия, как описано при построении калибровочного графика. Содержание индия находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение индия в галлии с помощью малахитового зеленого

Метод основан на экстракции четыреххлористым углеродом из 2 н. раствора H_2SO_4 ионного ассоциата InI_4^- с катионом малахитового зеленого. Максимум светопоглощения экстракта при 633 нм, молярный коэффициент поглощения $8,3 \cdot 10^4$. Мешают Au^{3+} и Ti^{3+} . Мешающее влияние Au^{3+} устраняют проведением экстракции из 3—4 н. раствора H_2SO_4 .

Реактивы

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 5 мкг индия.

Малахитовый зеленый, 10^{-3} М раствор.

Четыреххлористый углерод.

Иодид калия, 6 М раствор.

Серная кислота, 1 н. и разбавленная 1:1.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 20 мл вводят 0,2—1 мл, с интервалом 0,1 мл, стандартного раствора соли индия, 25 мл раствора KI, 0,3 мл H_2SO_4 (1:1) и 0,8 мл раствора малахитового зеленого. Растворы разбавляют бидистиллятом до объема 6 мл, вводят 6 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют 1 мин. После разделения фаз измеряют оптическую плотность экстракта при 633 нм ($l = 1$ см) относительно холостого экстракта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску анализируемого галлия 0,5 г растворяют в 5 мл смеси (1:1) азотной и серной кислот. Раствор упаривают до влажных солей, к остатку прибавляют H_2SO_4 и снова выпаривают. Остаток растворяют в 1 н. H_2SO_4 и раствор разбавляют до 10 мл 1 н. H_2SO_4 . Аликвотную часть 1—2 мл помещают в делительную воронку емкостью 25 мл и поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание индия находят по калибровочному графику.

Амперометрическое определение индия в концентратах

Метод основан на титровании индия при $\text{pH} = 1,0$ раствором ЭДТА. Точку эквивалентности устанавливают по исчезновению диффузионного тока восстановления иона In^{3+} на ртутном каплющем электроде при потенциале $-0,7$ — $-0,8$ В относительно насыщенного каломельного электрода.

Определению не мешают многие элементы, встречающиеся в индийсодержащих продуктах, а именно Zn, Mn, Cd, Co, Al. Титрованию не мешают также значительные количества двухвалент-

ного железа (менее 10 мг); трехвалентное железо восстанавливают до Fe^{2+} . Влияние ионов Sn (менее 5 мг) и Sb (менее 2 мг) устраняют введением винной кислоты. Определение возможно в присутствии небольших количеств Cu (менее 0,5 мг), если ее замаскировать тиокарбамидом, а также Pb и As (менее 2 мг). Большие количества этих элементов затрудняют установление точки эквивалентности вследствие того, что медь, свинец и мышьяк дают диффузионный ток. Однако они легко отделяются от индия в ходе анализа: мышьяк и свинец — при разложении смесью соляной и серной кислот и упаривании раствора до появления паров серной кислоты, медь — при осаждении гидроокисей избытком аммиака. Определению мешают ионы висмута.

Реактивы

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Аммиак, раствор плотностью 0,9 г/см³.

Винная кислота, кристаллическая.

Аскорбиновая кислота, 4%-ный раствор.

Тиокарбамид, 5%-ный раствор.

Тропеолин 00, индикаторный раствор.

Буферный раствор, $\text{pH} = 1,0$, 50 мл 0,2 М раствора хлорида калия и 97 мл 0,2 н. соляной кислоты разбавляют водой до объема 200 мл.

ЭДТА, 0,005 или 0,02 М раствор.

Выполнение определения. Анализируемый материал 0,5 г разлагают смесью соляной и серной кислот (по 5 мл) и раствор упаривают до появления паров H_2SO_4 . Остаток разбавляют водой до 50 мл и отфильтровывают осадок. Из фильтрата осаждают гидроокиси избытком раствора аммиака. Осадок отфильтровывают и растворяют в соляной кислоте. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 50—100 мл и разбавляют водой до метки. Для титрования отбирают аликвотную часть раствора 10—20 мл в стакан для титрования, вводят 0,5—1 г винной кислоты, 1—2 мл раствора аскорбиновой кислоты и 0,2 мл раствора тиокарбамида. Раствор нейтрализуют раствором аммиака по тропеолину 00 до перехода красной окраски в желтую. Затем прибавляют 15—20 мл буферного раствора и титруют раствором ЭДТА из полумикробюретки емкостью 5 мл. Точку эквивалентности находят графически по изменению диффузионного тока индия в зависимости от количества прибавленной ЭДТА.

Полярографическое определение индия

Перед полярографированием удаляют все элементы, мешающие определению, при помощи цинковой амальгамы в присутствии не менее 20% сульфата щелочного металла. При этом As, Sb, Bi, Cu, Tl, Se, Sn, Ti, Fe^{III} , V^{V} , Cr^{VI} энергично восстанавливаются до элементного состояния или соединений низшей

валентности. В полученном растворе индий определяют полярографически после введения 10% от массы раствора хлорида натрия. Потенциал полуволны для индия — 1,06 В относительно насыщенного каломельного полуэлемента.

Метод применим для определения индия в производственных продуктах и отходах.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Амальгама цинка. Металлический цинк растворяют в ртути при подогревании в присутствии разбавленной (1 : 5) серной кислоты.

Хлорид натрия, кристаллический.

Выполнение определения. К навеске анализируемого материала 1—3 г прибавляют смесь азотной и серной кислот и нагревают до выделения белых паров. К охлажденному остатку прибавляют горячую воду и отфильтровывают выпавший осадок. К раствору прибавляют такое количество серной кислоты (или эквивалентное количество сульфата), чтобы концентрация ее составляла не менее 20%. Затем к раствору прибавляют цинковую амальгаму, перемешивают мешалкой со скоростью 350—400 об/мин в течение 45 мин. По окончании цементации раствор фильтруют, добавляют к нему около 10% (масс.) хлорида натрия и полярографируют при потенциале —1,06 В. Содержание индия определяют методом добавок.

Полярографическое определение индия в сульфидных рудах

Метод основан на полярографировании индия в среде 3 н. соляной кислоты при потенциале от —0,4 до —0,8 В относительно насыщенного каломельного электрода. Определению мешают ионы Cu, Pb, Cd и Sn. Индий отделяют осаждением в форме гидроокиси с применением в качестве коллектора гидроокиси железа(III). Осаждение проводят из горячего сильнощелочного раствора в присутствии ЭДТА. После растворения осадка в соляной кислоте восстанавливают кислород и Fe^{III} металлическим железом.

Реактивы

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 3 н. раствор.

Хлорная кислота, 60%-ный раствор.

ЭДТА, 5%-ный раствор.

Едкий натр, 10%- и 5%-ные растворы.

Железо, восстановленное водородом.

Хлорид натрия, 1%-ный раствор.

Стандартный раствор соли индия, 1 мл соответствует 0,1 мг индия.

Выполнение определения. Навеску руды 0,1—1,0 г разлагают при нагревании 3 мл концентрированной соляной кислоты и не-

сколькими миллилитрами хлорной кислоты. Раствор выпаривают почти досуха. К остатку прибавляют 40—50 мл горячей воды и нагревают до кипения. Нерастворимый остаток отфильтровывают, промывают горячей водой и отбрасывают. К фильтрату прибавляют 20—25 мл раствора ЭДТА и до щелочной реакции — 10%-ный раствор едкого натра с избытком 15—20 мл. Раствор разбавляют водой до объема 150—200 мл, медленно нагревают до кипения, кипятят 3—5 мин и оставляют на кипящей водяной бане до полной коагуляции осадка (30—40 мин). Осадок отделяют на фильтре, предварительно промытом горячим 5%-ным раствором NaOH. Промывают осадок на фильтре горячим раствором хлорида натрия и 1—2 раза горячей водой. Осадок растворяют в горячей 3 н. соляной кислоте, раствор упаривают (если есть необходимость), переводят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют до метки 3 н. соляной кислотой. Заполняют раствором электролизер, добавляют на кончике шпателя 0,2—0,3 г металлического железа и через 40—50 мин полярографируют. Содержание индия находят методом добавок.

Л и т е р а т у р а

1. Иванов-Эмин Б. Н., Остроумов Э. А. ЖОХ, 1944, т. 14, с. 777—780.
2. Bock R., Kutsche H., Bock E. Z. anal. Chem., 1953, Bd. 138, S. 167—179.
3. Ден Вей-Цюнь. В кн. «Химические, физико-химические и спектральные методы исследования руд редких и рассеянных элементов», М., Госгеолтехиздат, 1961, с. 47—50.
4. Полуэктов Н. С., Кононенко Л. И., Лауэр Р. С. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 396—401.
5. Владимирова В. М., Разумова Л. С. В кн. «Методы анализа химических реактивов и препаратов (ИРЕА)», 1962, вып. 4, с. 82—85.
6. Блюм И. А., Душина Г. И. Зав. лаб., 1959, т. 25, с. 137—139.
7. Блюм И. А., Соловьян И. Т., Шенбалкова Г. Н. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 950—956.
8. Бабко А. К., Чалая З. И. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 570—574.
9. Бусев А. И. Аналитическая химия индия. М., Изд. АН СССР, 1958, 243 с.
10. Бусев А. И., Жолондковская Т. Н., Кузнецова Э. М. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 49—56.
11. Киш П. П., Погойда И. И. ЖАХ, 1974, т. 29, с. 52—57.
12. Patrovsky V. Chem. listy, 1957, v. 47, p. 676—679; Z. anal. Chem., 1954, Bd. 142, S. 66—68; 1954, Bd. 143, S. 50—51.
13. Бусев А. И., Иванов В. М. Изв. вузов, Химия и хим. технология, 1962, т. 5, с. 202—209.
14. Киш П. П., Орловский С. Т. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 1057—1062.
15. Cheng K. L. Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 1582—1583.
16. Flaschka H., Abdine H. Chemist-Analyst, 1956, v. 45, p. 58—60.
17. Бусев А. И., Канаев Н. А. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, 1959, № 2, 299—301.
18. Черкашина Т. В., Горянская Г. П. Научные труды государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕД-МЕТ), 1964, т. 13, с. 322—332.
19. Cheng K. L., Bray R. H. Anal. Chem., 1955, v. 27, p. 782—785.
20. Бусев А. И., Талипова Л. Л. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 447—456.
21. Бусев А. И., Талипова Л. Л. Вестн. МГУ, Серия II, Химия, 1962, № 2, с. 63—67.

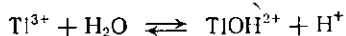
22. Равицкая Р. В. Изучение окрашенных комплексов индия с органическими гидроксилсодержащими реактивами и применение их в анализе. Канд. дисс., Одесса, ИОНХ, 1972.
23. Назаренко В. А., Бирюк Е. А., Равицкая Р. В. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 445—448.
24. Акимов В. К., Бусев А. И., Жгенти К. А. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 1941—1944.
25. Левин И. С., Азаренко Т. Г. Зав. лаб., 1962, т. 28, с. 1313—1316.
26. Цывина В. С., Владимирова В. М. Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 278—280.
27. Владимирова В. М. В кн. «Сборник научных трудов государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ)», т. 2, М., Металлургиздат, 1959, с. 216—229.
28. Нижник А. Т., Чаус И. С. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 37—40.
29. Методы химического анализа минерального сырья. М., Госгеолтехиздат, 1956, вып. 2, с. 85—89.

ТАЛЛИЙ Тl

Таллий проявляет положительную валентность 1 и 3. Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25 °С (относительно стандартного водородного электрода) имеют следующие значения:

$2\text{Tl} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Tl}_2\text{S} + 2e^-$	-0,93 В
$\text{Tl} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{TlI} + e^-$	-0,753 В
$\text{Tl} + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{TlBr} + e^-$	-0,658 В
$\text{Tl} + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{TlCl} + e^-$	-0,557 В
$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + e^-$	-0,336 В
$\text{TlOH}_{(\text{тв})} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Tl}(\text{OH})_{3(\text{тв})} + 2e^-$	-0,05 В
$\text{Tl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TlOH}_{\text{тв}} + \text{H}^+ + e^-$	+0,778 В
$\text{Tl}^+ \rightleftharpoons \text{Tl}^{3+} + 2e^-$	+1,252 В

Ионы Tl^{3+} бесцветны, легко гидролизуются. В растворах имеются ионы TlOH^{2+} , TlO^+ и др. Для реакции



$pK = -0,8$ (ионная сила 3,0 при 25 °С).

В кислых растворах ионы Tl^{III} проявляют сильные окислительные свойства, легко восстанавливаясь до бесцветных ионов Tl^+ (рис. 7). Образование мало растворимого TlCl благоприятствует восстановлению. Однако хлорид-, бромид- и иодид-ионы снижают окислительный потенциал таллия(III) вследствие комплексообразования. Одновалентный таллий окисляется только энергичными окислителями (MnO_4^- , Cl_2) в сильноокислой среде. Бромат калия в кислой среде количественно окисляет Tl^{I} до Tl^{III} , его применяют для титриметрического определения таллия(I). С другой стороны, ионы Tl^+ являются энергичным восстановителем в щелочной

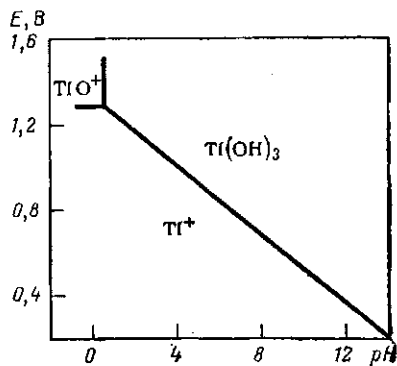


Рис. 7. Зависимость приближенных значений реальных потенциалов системы $\text{Tl}^{\text{III}}/\text{Tl}^{\text{I}}$ от pH. Концентрация таллия 10^{-2} М.

среде. По химическим свойствам ионы Tl^+ сходны с ионами щелочных металлов, серебра, а также с ионами Pb^{+2} .

Гидроокись таллия(I) растворима в воде и представляет собой сильное основание.

Соли таллия(I) и сильных кислот имеют нейтральную реакцию, большая часть их растворима в воде, за исключением галогенидов $TlCl$, $TlBr$, TlI (растворим только TlF), азида TlN_3 , сульфида Tl_2S , хромата Tl_2CrO_4 , хлороплатината $Tl_2[PtCl_6]$, кобальт-нитрита $Tl_3[Co(NO_2)_6]$.

Таллий(I) не образует сколько-нибудь устойчивых комплексных соединений. Так, он не образует комплексных соединений с ионами $S_2O_3^{2-}$ (отличие от Pb^{II} и Ag^I) и аммиаком (отличие от Ag^I). Таллий(I) принадлежит к аналитической подгруппе серебра, поскольку его хлорид малорастворим в воде. Разбавленная соляная кислота выделяет из растворов, содержащих ионы Tl^I , белый осадок $TlCl$, малорастворимый в воде при комнатной температуре и в разбавленных кислотах, лучше растворимый в горячей воде, $pL_{TlCl} = 3,7$. Иодид калия осаждает желтый малорастворимый TlI , $pL_{TlI} = 7,2$. Осадок нерастворим в растворах $Na_2S_2O_3$ (в отличие от AgI и PbI_2). ЭДТА не препятствует осаждению TlI [1]. Это позволяет резко повысить селективность осаждения иодида. Мешающие элементы можно маскировать также тартрат- или цианид-ионами. В форме TlI возможно микрокристаллоскопическое обнаружение Tl^I .

Сероводород осаждает из нейтрального раствора черный осадок Tl_2S , $pL_{Tl_2S} = 22,2 - 23,9$.

Сульфид аммония также осаждает Tl_2S , нерастворимый в избытке осадителя.

Хромат калия выделяет желтый осадок Tl_2CrO_4 плохо растворимый в разбавленных кислотах, его применяют для гравиметрического определения таллия [2, 3]. Из кислых растворов осаждается оранжево-красный бихромат $Tl_2Cr_2O_7$. При кипячении с концентрированной соляной кислотой осадок растворяется и при охлаждении выделяются красивые красные кристаллы.

Платинохлористоводородная кислота осаждает оранжевый осадок Tl_2PtCl_6 , нерастворимый в холодной воде. Из горячего кислого раствора солей Tl^I выделяются желтоватые октаэдрические кристаллы, пригодные для микрокристаллоскопического обнаружения таллия.

Гексацианоферрат(III) калия окисляет в щелочной среде Tl^I , выделяется бурый осадок $Tl(OH)_3$.

Иодовисмутаты щелочных металлов образуют с ионами Tl^I красный осадок [4]. Реакция селективна для Tl^I в присутствии $Na_2S_2O_3$, устраняющего влияние Fe^{III} , Ce^{IV} , Hg^{II} , Cu^{II} , Pt^{IV} , As^V и Sb^V . Мешают селенистая и теллуристая кислоты (выделяется черный осадок).

Дипикриламмин — селективный реагент на ионы Tl^+ , в отличие от остальных ионов подгруппы серебра (Ag^+ , Hg_2^{2+} , Pb^{2+}) осаж-

дает красный осадок. Мешают ионы K^+ , NH_4^+ , Rb^+ и Cs^+ . Реагент применяют [5] для микрокристаллоскопического обнаружения Tl^+ .

Тиокарбамид выделяет из подкисленных хлорной кислотой растворов солей белый кристаллический осадок. Реакция высокоселективна [6].

Тионалид в присутствии KCN, NaOH и винной кислоты селективно осаждает ионы Tl^+ ; в этих условиях реагент взаимодействует еще только с ионами Au^{III} [7].

Соли таллия(III) растворимы только в присутствии сильных кислот. Соли легко гидролизуются.

Гидроокись $Tl(OH)_3$ представляет собой красновато-бурый аморфный осадок. Она начинает осаждаться из 0,01 M раствора соли Tl^{III} при $pH \approx 0,3$, $pL = 43-45$. Не проявляет амфотерных свойств.

Трехокись Tl_2O_3 имеет черный цвет.

Для ионов таллия(III) характерно образование многочисленных комплексных соединений. Так, таллий(III) легко образует комплексы типа $[TlX_4]^-$ и $[TlX_6]^{3-}$ ($X = F^-, Cl^-, Br^-$ и др.). Комплексное соединение $H[TlCl_4]$ экстрагируется диэтиловым эфиром из солянокислых растворов. Таллий(III) образует не очень устойчивые сульфатные комплексы. Он образует комплексные соединения с органическими оксикислотами (винная, лимонная и другие кислоты), щавелевой кислотой и другими дикарбоновыми кислотами.

Комплексообразование таллия(III) в растворах с ионами хлора или брома протекает ступенчато [8]. Для хлоридных комплексов найдены следующие значения показателей констант нестойкости: $pK_1 = 7,50$; $pK_2 = 4,50$; $pK_3 = 2,75$; $pK_4 = 2,25$; $pK_5 = 1,95$; $pK_6 = 1,75$ (для ионной силы 0,4 и температуры $20^\circ C$; концентрация $HClO_4$ 0,34 мол/л). Для бромидных комплексов таллия(III) в растворах с такой же ионной силой и концентрацией $HClO_4$ величины показателей констант нестойкости равны: $pK_1 = 8,3$; $pK_2 = 6,3$; $pK_3 = 4,6$; $pK_4 = 3,1$; $pK_5 = 2,5$; $pK_6 = 1,7$ ($20^\circ C$).

Ионы хлора и брома мешают комплексонометрическому титрованию таллия(III) и цветным реакциям с некоторыми органическими реагентами.

Таллий(III) быстро и количественно восстанавливается до Tl^+ сульфатом гидразина в слабосернокислых растворах [9]. Это позволяет титровать ионы Tl^{III} потенциометрически с использованием платиновографитных электродов.

Диантипирилпропилметан количественно осаждает ионы Tl^{III} из растворов, содержащих хлорид-ионы, в форме соединения $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlCl_4$, которое удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовым формам [10].

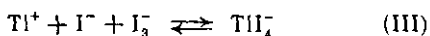
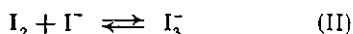
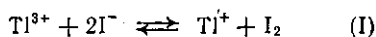
Производные пиразолона — амидопирин, антипирин, диантипирилметан, диантипирилфенилметан, диантипирилпропилметан — осаждают ионы Tl^{III} в присутствии ионов брома в форме кристаллических соединений [10, 11]. В форме соединений $C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot$

·HTlBr₄ и C₂₆H₃₀O₂N₄·HTlBr₄ возможно гравиметрическое определение таллия [10, 11] в присутствии Cu, Zn, Cd, Bi, Fe, Sb. Реагенты применяют также для экстракционно-фотометрического определения таллия [12].

Ионы таллия(III) в присутствии ионов Cl⁻ и Br⁻ взаимодействуют с основными красителями, давая малорастворимые соединения. Так, бромидные и хлоридные комплексы таллия образуют с основным красителем родамином Б красно-фиолетовые осадки [13], которые экстрагируются органическими растворителями с образованием интенсивно окрашенного в красный цвет экстракта; сам реагент не экстрагируется. Аналогичную цветную реакцию дают в слабокислом растворе анионы TlCl₄⁻ и TlBr₄⁻ с метиловым фиолетовым [14—18] и другими основными красителями диамино-трифенилметанового ряда [18—21]. Бензольный экстракт соединения HTlCl₄ с родамином Б сильно флуоресцирует в ультрафиолетовом свете.

Перечисленные реагенты применяют для экстракционно-фотометрического определения таллия, а также для его обнаружения.

При постепенном добавлении раствора KI к слабокислому разбавленному раствору Tl₂(SO₄)₃ последовательно протекают следующие реакции [22]:



При некоторых условиях реакция окисления ионов иода до элементарного иода трехвалентным таллием протекает количественно. Когда к раствору добавлен избыток ионов I⁻, то первоначально образовавшиеся ионы таллия(I) окисляются элементарным иодом с образованием устойчивых иодидных комплексных анионов трехвалентного таллия TlI₄⁻ (комплексобразование идет ступенчато). Протекание такой реакции возможно вследствие сильного понижения окислительного потенциала таллия(III) при комплексобразовании. Если образующиеся при этом ионы TlI выводить из сферы реакции осаждением органическими основаниями, например производными пиразолона, то реакция III полностью сдвигается слева направо.

Ионы таллия(III) образуют при определенных условиях достаточно устойчивые тартратные комплексы [23]. Ионы винной кислоты при pH = 3—7 практически не восстанавливают трехвалентный таллий до одновалентного состояния в течение нескольких часов, в то время как в кислом растворе (pH = 0,8—0,9) уже через 2 ч восстановление происходит на 8—10%. Состав осадка, выделяющегося из раствора, содержащего Tl³⁺ и C₄H₄O₆²⁻ при pH = 2, отвечает формуле Tl₂(C₄H₄O₆)₃; растворимость этого сое-

динения в воде при 20°C равна $(1,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ моль/л и резко возрастает в присутствии тартрата при $\text{pH} > 2$, вероятно, вследствие образования комплексов $\text{Tl}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2^-$ и др. При $\text{pH} = 4$ таллий входит в состав комплексного аниона. При ионной силе 1 и температуре 20°C общие последовательные константы устойчивости тартратных комплексов таллия(III) равны:

$$\beta_1 = 3,7 \cdot 10^{11}; \quad \beta_2 = 6,5 \cdot 10^{12}; \quad \beta_3 = 2,2 \cdot 10^{13}$$

ЭДТА образует с ионами Tl^{III} устойчивое комплексное соединение [24]. Константа устойчивости этилендиамиттетраацетата трехвалентного таллия при 20°C и ионной силе 0,4 равна $3 \cdot 10^{23}$.

Значение $\lg \beta$ при 20°C и ионной силе 0,1 составляет $22,5 \pm 0,5$.

Разработано несколько вариантов комплексонометрического определения таллия [25].

Различные оксиазосоединения образуют с трехвалентным таллием окрашенные соединения.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол взаимодействует с Tl^{III} в молярном соотношении 1:1, образуя окрашенное в красно-фиолетовый цвет соединение, малорастворимое в воде; растворимость повышается в присутствии смешивающихся с водой органических растворителей: метанола, этанола, ацетона. Максимум поглощения растворов окрашенного соединения при $\text{pH} = 4,5$ находится при 560 нм (максимум поглощения растворов реагента в этих условиях — при 470 нм). Молярный коэффициент поглощения составляет $2,2 \cdot 10^4$ (растворитель — 50%-ный метанол, $\text{pH} = 2,2$). Константа равновесия реакции образования комплексного соединения равна $1,9 \cdot 10^2$. Реагент применяют как комплексонометрический индикатор [26] при титровании Tl^{III} .

Для повышения селективности фотометрического определения таллий экстрагируют раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и определяют в экстракте с помощью 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола [27].

4-(2-Пиридилазо)-резорцин также образует с ионами Tl^{III} соединение красного цвета, хорошо растворимое в воде, бутиловом и изоамиловом спиртах, но нерастворимое в диэтиловом эфире, бензоле, четыреххлористом углеводе и хлороформе. Максимум поглощения водного раствора соединения находится при 550 нм ($\text{pH} = 2,2$); максимум поглощения раствора реагента — при 415 нм. Молярный коэффициент поглощения соединения таллия — $1,9 \cdot 10^4$. Константа реакции комплексообразования [26] равна $0,8 \cdot 10^4$. Реагент применяют как комплексонометрический индикатор при титровании Tl^{III} .

7-(1-Нафтилазо)- и 7-(5,7-дисульфо-2-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислоты образуют с ионами Tl^{III} при $\text{pH} = 2$ и выше растворимые соединения желтого цвета. При добавлении к таким растворам ЭДТА образуется комплексонат Tl^{III} и выделяются свободные азосоединения, при этом раствор окрашивается в фиолето-

вый цвет. Переход окраски отчетлив. Реагенты применяют как комплексонометрические индикаторы при титровании Tl^{III} [28].

Ксиленоловый оранжевый взаимодействует с Tl^{III} при $pH = 2,50$ в молярном соотношении 1:1; максимум светопоглощения раствора соединения находится при 580 нм. Молярный коэффициент поглощения равен $2 \cdot 10^4$. Реагент применяют как комплексонометрический индикатор при титровании Tl^{III} .

Соединения таллия окрашивают пламя в изумрудно-зеленый цвет. Широкая линия таллия в видимой части спектра при 535 нм находится вблизи линии бария, но линия таллия более интенсивна. Таллий обнаруживают и определяют спектральным методом и по окрашиванию пламени.

В аммиачной среде Tl^I определяют полярографически в присутствии многих ионов, метод применяют для определения таллия в кадмии [29].

Обзор количественных аналитических методов определения таллия и качественных методов обнаружения дан в литературе [30, 31].

Гравиметрическое определение таллия(I) в форме тионалидата

Метод основан на осаждении ионов Tl^I в форме малорастворимого тионалидата $C_{10}H_7NHCOCH_2STl$. С тионалидом реагируют также катионы тяжелых металлов, способные образовывать малорастворимые сульфиды. Из раствора, содержащего тартрат-ионы и NaOH, тионалид осаждает еще ионы Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и Au^{III} ; из раствора, содержащего тартрат-ионы и KCN, осаждаются также ионы Pb^{2+} , Bi^{3+} , Sb^{III} , Sn^{II} , Au^{III} . Если раствор содержит тартрат-ионы, KCN и NaOH, то тионалид осаждает только Tl^+ и Au^{III} .

Реактивы

Тионалид, 5%-ный раствор в ацетоне. На 0,1 г Tl необходимо 0,4—0,5 г тионалида в 8—10 мл ацетона.

Тартрат натрия, кристаллический.

Цианид калия, кристаллический.

Едкий натр, 2 н. раствор.

Выполнение определения. Нейтрализуют 10—20 мл (0,1—0,025 г Tl) анализируемого раствора раствором NaOH по фенолфталеину, добавляют 2 г тартрата натрия, 3—5 г KCN, вводят равный объем раствора NaOH и разбавляют водой до объема 100 мл. Прибавляют 4—5-кратный избыток раствора тионалида. Перемешивают и нагревают до кипения, при этом аморфный осадок становится кристаллическим. После охлаждения лимонно-желтый осадок отделяют на стеклянном тигле, промывают холодной водой для удаления KCN и ацетоном — для удаления избытка реагента. Осадок высушивают при $100^\circ C$ и взвешивают. Фактор пересчета на Tl 0,4859.

Гравиметрическое определение таллия(I) в форме хромата

Метод основан на осаждении таллия(I) из щелочного раствора хроматом калия в виде малорастворимого Tl_2CrO_4 (растворимость в воде при $20^\circ C$ $8,15 \cdot 10^{-5}$ моль/л, в 96%-ном этаноле — $1,14 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Определению мешают ионы, восстанавливающие CrO_4^{2-} , например SO_3^{2-} , а также ионы, осаждающиеся из аммиачного раствора хромата в виде гидроксидов (Al, Fe, Cr) или хроматов (Ag, Pb, Bi, Ba, Sr). Влияние посторонних ионов устраняют введением ЭДТА, образующей с мешающими ионами в щелочной среде устойчивые растворимые комплексные соединения.

Реактивы

Хромат калия, 10%- и 1%-ные растворы.

Аммиак, 20%-ный раствор.

Этанол, 50%-ный раствор.

Выполнение определения. Анализируемый нейтральный раствор (около 1 мг Tl в 1 мл) нагревают до $70-80^\circ C$, прибавляют раствор аммиака (4 мл на каждые 100 мл) и 10%-ный раствор хромата калия (10 мл на каждые 100 мл). Охлаждают и оставляют не менее чем на 12 ч. Осадок хромата таллия отделяют на стеклянном тигле № 3, перенося его на фильтр при помощи 1%-ного раствора хромата калия, промывают 2—3 раза небольшими порциями этанола до исчезновения желтой окраски фильтрата, высушивают до постоянной массы при $120-130^\circ C$ и взвешивают. Фактор пересчета на Tl 0,7789.

Гравиметрическое определение таллия(III) с помощью диантипирилпропилметана

Метод основан на осаждении Tl^{III} из солянокислого раствора диантипирилпропилметаном в форме $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlCl_4$. Растворимость осадка в воде при $20^\circ C$ составляет $5,7 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Изменение кислотности в пределах 1—6 н. при концентрации ионов Cl^- более 0,1 М не влияет на результаты определения. Определению в среде 3 н. соляной кислоты не мешают ионы In^{3+} , Bi^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} .

Реактивы

Диантипирилпропилметан, 1%-ный раствор в CH_3COOH (1:1).

Промывной раствор. 0,05%-ный диантипирилпропилметана в 1 М соляной кислоте.

Соляная кислота, 1 М раствор.

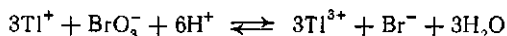
Хлорид натрия, кристаллический.

Выполнение определения. К кислому раствору соли Tl^{III} прибавляют NaCl до концентрации Cl^- не меньше 0,1 М, затем при

перемешивании раствор диантипирилпропилметана до прекращения образования осадка. Дают осадку скоагулировать и отделяют его на стеклянном фильтре № 3, промывая несколько раз небольшими порциями промывного раствора и затем соляной кислоты. Высушивают до постоянной массы при 110—120 °С и взвешивают. Фактор пересчета на Тl 0,2628.

Броматометрическое определение таллия(I)

Метод основан на окислении Tl^I броматом калия в солянокислой среде (5—8%-ный раствор HCl):



Точку эквивалентности устанавливают потенциометрически по изменению потенциала платинового электрода. Измерения проводят на компенсационном потенциометре, применяя в качестве электрода сравнения насыщенный каломельный полуэлемент.

Определению мешают As, Sb, Tl, Cu. В присутствии ионов Fe^{3+} титрование проводят после добавления фосфата аммония.

Реактивы

Бромат калия, 0,02 н. раствор.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Выполнение определения. Анализируемый раствор (0,05—0,01 г Tl) разбавляют водой до метки в мерной колбе емкостью 50 мл. В стакан для титрования отбирают аликвотную часть раствора 20 мл, прибавляют 15 мл соляной кислоты и титруют раствором бромата калия до наступления резкого скачка потенциала. Первое титрование (ориентировочное) проводят, добавляя раствор бромата по 1 мл, второе (точное)—добавляя раствор бромата по 0,1 мл вблизи конечной точки. 1 мл 0,0200 н. раствора бромата калия эквивалентен 2,044 мг таллия.

Комплексометрическое определение таллия(III) в сплавах

Метод основан на титровании Tl^{III} при $pH \approx 2$ стандартным раствором ЭДТА. Точку эквивалентности устанавливают с помощью 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола или 4-(2-пиридилазо)-резорцина, которые образуют с Tl^{3+} комплексные соединения, окрашенные соответственно в красно-фиолетовый или красный цвет и переходящие при действии ЭДТА в комплексоны таллия. Это сопровождается резким переходом окраски в точке эквивалентности в желтую, свойственную самому индикатору.

Определение таллия возможно в присутствии преобладающих количеств Zn, Pb, Cd, а также в присутствии ионов металлов, образующих устойчивые комплексоны только в нейтральной или

слабо щелочной области (Ca, Mg, Al). Определению мешают ионы Fe^{3+} , Bi^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Cu^{2+} , MnO_4^- , а также Cl^- , Br^- , I^- , вызывающие разрушение комплекса таллия с красителем. Определение таллия в присутствии ионов Bi^{3+} можно проводить, титруя при $\text{pH} = 4-5$ суммой Bi^{3+} и Tl^{3+} ; после этого восстанавливают Tl^{3+} до Tl^+ и оттитровывают выделившуюся ЭДТА стандартным раствором соли меди.

Метод применим для анализа магниевых и других сплавов, содержащих не менее 0,5% Тl. Ошибка определения таллия не превышает 0,5% (отн.). Продолжительность одного определения 20—25 мин.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная 1 : 2.

Персульфат аммония, кристаллический.

Фторид натрия, кристаллический.

Аммиак, 2 н. раствор.

Монохлоруксусная кислота, 1 М раствор.

Бромид калия, 2 М раствор.

Сульфосалициловая кислота, 20%-ный раствор.

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Ацетат аммония, кристаллический.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол, 0,1%-ный этанольный раствор.

1-(2-Пиридилазо)-резорцин, 0,1%-ный водный раствор.

Выполнение определения. Определение таллия в магниевых сплавах. Навеску сплава 0,2—0,5 г растворяют в 10 мл серной кислоты, разбавляют раствор водой до объема 100 мл (конечная концентрация кислоты в растворе 1—2 н.), добавляют 0,5 г персульфата аммония и кипятят несколько минут до разрушения его избытка. К раствору добавляют 1—2 г фторида калия (если сплав содержит Zr или большие количества Al) и раствор аммиака до появления светло-желтой окраски [начало выделения $\text{Tl}(\text{OH})_3$], после чего, добавив раствор монохлоруксусной кислоты, доводят pH до 2 по универсальной индикаторной бумаге и прибавляют несколько капель раствора 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. Титруют раствором ЭДТА до перехода красно-фиолетовой окраски в желтую.

Определение таллия в присутствии железа. К 50—70 мл раствора, содержащего ионы Fe^{3+} и Tl^{3+} , добавляют 5—10 мл раствора бромида калия (для маскировки Tl^{III}) и доводят pH до 2, добавляя по каплям раствор аммиака. Нагревают раствор до 40—60°C, добавляют 3—5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и титруют Fe^{III} раствором ЭДТА до исчезновения красно-бурой окраски. Добавляют ацетат аммония (для создания $\text{pH} = 4-5$), несколько капель раствора 4-(2-пиридилазо)-резорцина (до появления отчетливо красной окраски) и титруют Tl^{III} раствором ЭДТА до перехода окраски в оранжево-желтую.

При приблизительно одинаковом содержании таллия и железа титрование можно проводить одним и тем же раствором ЭДТА. При содержании железа, превышающем содержание таллия, раствор ЭДТА для первого титрования должен быть более концентрированным.

Экстракционно-фотометрическое определение таллия(III)

Метод основан на образовании иодидного комплекса таллия(III) с диантипирилметаном или диантипирилпропилметаном $C_{23}H_{24}O_2N_4 \cdot HTlI_4$ или $C_{26}H_{30}O_2N_4 \cdot HTlI_4$ с последующей экстракцией комплекса бензолом. Молярный коэффициент поглощения бензольного экстракта при 400—405 нм составляет $1,20 \cdot 10^4$ и не зависит от природы основания. В присутствии ЭДТА, при $pH = 2-3$, определению не мешают ионы Cu^{2+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Ga^{3+} , In^{3+} .

Реактивы

Диантипирилметан или диантипирилпропилметан, 0,05%-ный раствор в уксусной кислоте (1:10).

Иодид калия, 0,1%-ный раствор.

Серная кислота, 1 н. раствор.

Бромная вода.

Бензол.

Стандартный раствор соли таллия(I), 1 мл соответствует 40 мкг таллия.

Построение калибровочного графика. В маленькие стаканы помещают 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора соли таллия(I) и по 2—3 мл бромной воды, нагревают растворы до кипения и кипятят для удаления избытка брома. Холодные растворы переносят в делительные воронки емкостью 25—30 мл, ополаскивая стаканы 2—3 мл серной кислоты, вводят в воронки по 2—3 мл раствора иодида калия и по 1—2 мл раствора диантипирилметана (или диантипирилпропилметана). Экстрагируют 10 мл бензола. После расслаивания нижний слой сливают, а верхний фильтруют через сухой бумажный фильтр и измеряют оптическую плотность фильтрата при 400 нм в кювете с толщиной слоя 1 см на спектрофотометре относительно бензола. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят все необходимые реагенты, как указано при построении калибровочного графика, измеряют оптическую плотность раствора и по калибровочному графику находят содержание таллия.

Экстракционно-фотометрическое определение небольших количеств таллия(III) с помощью метилового фиолетового

Метод основан на экстрагировании толуолом (или бензолом) окрашенного соединения аниона $TiCl_4$ с катионом красителя метилового фиолетового. Максимум светопоглощения экстракта нахо-

дится при 570 нм. Молярный коэффициент поглощения составляет около $5,0 \cdot 10^4$. Изменение кислотности в пределах 0,2—0,8 н. (по HCl) не влияет на результаты определения. Влияние сурьмы устраняют, проводя окисление Tl^I до Tl^{III} при концентрации ионов Cl^- , не превышающей 0,1—0,2 г-экв/л (в этих условиях ионы $SbCl_6^-$ не образуются). Мешающие определению Au^{III} и Hg^{II} удаляют цементацией металлической медью.

Реактивы

Метиловый фиолетовый, 0,2%-ный раствор.

Фосфорная кислота плотностью 1,16 г/см³.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Хлорид железа(III), 20%-ный раствор.

Спираль из медной проволоки.

Стандартный раствор соли таллия(I), 1 мл соответствует 10 мкг таллия.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Толуол.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 100 мл помещают стандартный раствор соли таллия(I), содержащий 1; 5; 15 и 20 мкг Tl , по 30 мл фосфорной кислоты, по 1 мл раствора хлорида железа(III) и по 7—8 капель перекиси водорода, оставляют стоять на 30—40 мин. Переводят растворы в делительные воронки, разбавляют водой до объема 40 мл, прибавляют 25 мл толуола, 1,0 мл раствора метилового фиолетового и взбалтывают 1 мин. Дают фазам разделиться и сливают экстракт в сухой стакан емкостью 50 мл. Через 20 мин измеряют оптическую плотность экстракта с зеленым светофильтром на фотоэлектроколориметре ($l = 1$ см) и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 1 г руды помещают в стакан емкостью 150 мл и приливают 20—40 мл смеси соляной и азотной кислот (3:1). После прекращения бурной реакции нагревают раствор и упаривают до объема 3—5 мл. Переносят стакан на водяную баню и упаривают раствор досуха. Остаток обрабатывают 5—10 мл соляной кислоты и снова упаривают раствор на водяной бане досуха. При анализе материалов, в которых таллий связан с силикатной основой, кремний отгоняют в виде SiF_4 . Остаток обрабатывают концентрированной соляной кислотой, удаляя избыток последней выпариванием на водяной бане.

Прибавляют к полученному раствору 30 мл фосфорной кислоты, нагревают раствор до кипения и погружают в него медную спираль, предварительно промытую разбавленной азотной кислотой и водой. Через 10 мин снимают стакан с раствором с плитки и вынимают спираль, обмывая ее небольшим количеством воды. Отфильтровывают нерастворимый остаток и промывают фильтр 1—2 раза водой. Объем фильтрата и промывных вод не должен превышать 30—35 мл. Далее поступают так же, как при построении калибровочного графика. Содержание таллия находят по калибровочному графику.

Экстракционное выделение таллия(III) из руд и продуктов их переработки

Таллий(III) выделяют экстракцией диэтиловым эфиром из 1 н. раствора бромистоводородной кислоты. Совместно с Tl^{III} экстрагируются ионы Hg^{2+} , Sb^V и Au^{III} .

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота, разбавленная 1:1 и 10%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Бромистоводородная кислота, 40%-ный раствор, насыщенный бромом, 1 н. раствор, насыщенный бромом, и 1 н. раствор, насыщенный эфиром.

Эфир, насыщенный 1 н. бромистоводородной кислотой.

Бром.

Выполнение определения. Навеску 0,2—0,5 г анализируемого материала растворяют при нагревании на песочной бане в 20—50 мл соляной кислоты (1:1), прибавляют 2—3 мл азотной кислоты и выпаривают досуха. Остаток дважды обрабатывают соляной кислотой (1:1) порциями по 2—3 мл, выпаривая раствор каждый раз досуха. Затем приливают к остатку 20—30 мл 10%-ной соляной кислоты, нагревают раствор и после охлаждения отфильтровывают неразложившийся остаток и $PbCl_2$, промывают 2—3 раза 10%-ной соляной кислотой. Фильтрат выпаривают досуха, обрабатывают остаток 5—7 мл 40%-ной бромистоводородной кислоты, насыщенной бромом, и выпаривают раствор почти досуха (эту операцию повторяют 3 раза).

Сухой остаток растворяют в 8—10 мл 1 н. бромистоводородной кислоты, насыщенной бромом, и раствор переносят в делительную воронку, ополаскивая стакан 1—2 раза 2—3 мл той же кислоты. Приливают к раствору равный объем эфира и встряхивают 1 мин. После расслаивания водный слой сливают в другую делительную воронку, промытую 1 н. бромистоводородной кислотой, насыщенной эфиром, и повторяют экстракцию. Эфирные экстракты промывают два раза порциями по 5 мл той же кислоты, каждый раз встряхивая 15—20 с. Удаляют эфир нагреванием на водяной бане и упаривают раствор досуха. Прибавляют 0,5 мл серной кислоты и выпаривают раствор на песочной бане до появления паров H_2SO_4 , прибавив для окисления органических примесей несколько капель азотной кислоты. Приливают 2—3 мл воды и снова выпаривают раствор до выделения паров H_2SO_4 . Эту операцию повторяют 2—3 раза. Последний раз выпаривают почти досуха. В остатке определяют Tl фотометрическим или полярографическим методом.

Полярографическое определение таллия(I) в кадмии

Ионы таллия(I) обратимо восстанавливаются на капельном ртутном электроде при потенциале около $-0,50$ В относительно насыщенного каломельного электрода. Потенциал полуволны не

зависит от состава электролита. На фоне как NH_3 , так и HCl высота волны пропорциональна концентрации таллия в растворе. Одновалентный таллий в аммиачной среде, в отсутствие меди, легко определить в кадмии и его солях. На фоне соляной кислоты потенциалы полуволн для Tl^+ и для Sn и Pb сливаются. Для разделения волн $\text{Sn} - \text{Tl}$ вводят тартрат-ионы, подавляющие волну Sn , а для разделения волн $\text{Pb} - \text{Tl}$ вводят ЭДТА, смещающую потенциал полуволны Pb в слабокислой среде в сторону более отрицательных значений ($-1,1$ В). Этот метод используют и для определения таллия в свинце. В этих условиях медь восстанавливается при потенциале $-0,3$ В. Поляррографическое определение обычно проводят после отделения таллия экстракционным методом.

Реактивы

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Сульфит натрия, кристаллический.

Столярный клей, 0,25%-ный раствор.

Перекись водорода, 30%-ный раствор.

Выполнение определения. Эфирные экстракты из 1 М растворов HBr , содержащих таллий, упаривают, отгоняя эфир на водяной бане. К остатку приливают 3 мл серной кислоты (1:1) и выпаривают раствор до появления паров H_2SO_4 . В горячий раствор прибавляют 3—5 капель перекиси водорода для обесцвечивания раствора. По охлаждении обмывают стенки колбы водой (5 мл) и снова нагревают раствор до выделения паров H_2SO_4 . К остатку прибавляют 10—15 мл воды, 0,2—0,3 г сульфита натрия и кипятят 5 мин до исчезновения запаха SO_2 . Раствор переносят в мерную колбу емкостью 25 мл, нейтрализуют по конго красному раствором аммиака и добавляют 2,5 мл его избытка. Охлаждают раствор, доводят его объем водой до метки и тщательно перемешивают. Отбирают в стакан 15 мл раствора, вводят около 1 г сульфита натрия, 5 капель раствора столярного клея, перемешивают и поляррографируют.

Экстракционное выделение таллия с помощью ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и фотометрическое определение с помощью 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола

Экстракцией Tl^{III} из 0,1—0,5 н. H_2SO_4 , HNO_3 и HClO_4 раствором ди-2-этилгексилфосфорной кислоты в гептане можно отделить его от Zn , Cd , Hg , Cu , Al , Co , Ni , Ag , Mg , Cr , Mn . Совместно с Tl^{III} экстрагируются Ga , In , Sb , Bi , Fe , PЗЭ . Однако, непосредственно в бензольном экстракте с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом практически реагирует только Tl^{III} , что представляет основу для

достаточно избирательного метода определения таллия. Не мешают определению 100-кратные количества Ga и Fe. Молярный коэффициент поглощения экстракта $(15,6 \pm 0,6) \cdot 10^3$ при 560 нм.

Реактивы

Стандартный раствор таллия(III), 1 мл соответствует 5 мкг таллия.

Ди-2-этилгексилфосфорная кислота (Д2ЭГФК), 0,3 н. раствор в гептане.

Бензол.

Серная кислота, 0,5 н. раствор.

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол (ПАН), 0,01%-ный раствор в бензоле.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 25 мл вводят 1—6 мл, с интервалом 1 мл, раствора таллия, создают кислотность 0,1—0,5 н. по H_2SO_4 , вводят 10 мл раствора ди-2-этилгексилфосфорной кислоты и экстрагируют таллий 2 мин. После разделения фаз промывают органический слой 2 раза раствором H_2SO_4 , вводят 2 мл раствора ПАН, переносят в мерные колбы емкостью 25 мл и разбавляют до метки бензолом. Измеряют оптическую плотность экстрактов при 560 нм и толщине слоя 3 см. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Отбирают аликвотную часть, содержащую 5—30 мкг таллия, и поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание таллия находят по калибровочному графику.

Литература

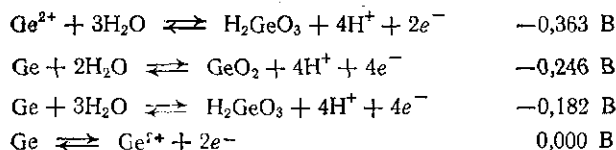
1. Zintl E., Rienäcker G. Z. anorg. allgem. Chem., 1926, Bd. 153, S. 276—280.
2. Башилова Н. И. В сб. «Химия редких элементов», 1957, № 3, с. 105—112.
3. Ефремов Г. В. Ученые записки Ленинградского государственного педагогического института им. Пожарского, 1949, т. 5, вып. 2, 97—126.
4. Wenger P., Rusconi Y. Helv. Chim. Acta, 1943, v. 26, p. 2263—2264.
5. Шейнцис О. Г. Зав. лаб., 1935, т. 4, с. 1047—1052.
6. Mahr C. Z. anal. Chem., 1938, Bd. 115, S. 254—257.
7. Berg R., Fahrenkamp E. S. Z. anal. Chem., 1937, Bd. 109, S. 305—315.
8. Бусев А. И., Тупцова В. Г., Соколова Т. А. Вестник МГУ. Серия II, Химия, 1960, № 6, с. 42—45.
9. Berka A., Busev A. I. Anal. Chim. Acta, 1962, v. 27, p. 493—497.
10. Бусев А. И., Тупцова В. Г. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 291—294.
11. Бусев А. И., Тупцова В. Г. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 28—36.
12. Бусев А. И., Тупцова В. Г. ЖАХ, 1959, т. 14, с. 550—555.
13. Feigl F., Gentil V., Goldstein D. Anal. Chim. Acta, 1953, v. 9, p. 393—399.
14. Кузнецов В. И. ЖАХ, 1947, т. 16, с. 248—249.
15. Гурьев С. Д. Сборник трудов Государственного института цветных металлов Гинцветмет. Вып. 10. М., Металлургиздат, 1955, с. 371—377.
16. Шемелева Г. Г., Петрашень В. И. Труды Новочеркасского политехнического института, 1955, т. 31, с. 87—89.
17. Блюм И. А., Ульянова И. А. Зав. лаб., 1957, т. 23, с. 283—284.
18. Блюм И. А., Соловьян И. Т. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 950—956.
19. Kovarik M., Moučka M. Anal. Chim. Acta, 1957, v. 16, p. 249—258.
20. Лапин Л. Н., Гейн В. О. Труды Комиссии по аналитической химии, 1956, т. 7, с. 217—219.
21. Воскресенская Н. Т. ЖАХ, 1956, т. 11, с. 585—589.
22. Бусев А. И., Тупцова В. Г. Научные доклады высшей школы. Хи-

- мня и хим. технология, 1958, № 3, с. 486—490.
23. Бусев А. И., Типцова В. Г., Сорокина Л. М. ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2122—2126.
 24. Бусев А. И., Типцова В. Г., Соколова Т. А. ЖНХ, 1960, т. 5, с. 2749—2758.
 25. Бусев А. И., Типцова В. Г. ЖАХ, 1958, т. 13, с. 180—185; 1961, т. 16, с. 275—278.
 26. Бусев А. И., Типцова В. Г. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 573—580.
 27. Родина Т. Ф., Коломийчук В. С., Левин И. С. ЖАХ, 1973, т. 28, с. 1090—1092.
 28. Бусев А. И., Талипова Л. Л. Узб. хим. ж., 1960, № 3, с. 24—30.
 29. Арефьева Т. В., Позднякова А. А., Пац Р. Г. В сб. «Обогащение и металлургия цветных металлов», М., Металлургиздат, 1953, № 8, с. 129—134.
 30. Бусев А. И., Типцова В. Г. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов», М., Изд. АН СССР, 1961, с. 182—200.
 31. Коренман И. М. Аналитическая химия таллия. М., «Наука», 1960, 172 с.

ГЕРМАНИЙ Ge

Германий проявляет положительную валентность 4, 2 и отрицательную 4. Для аналитической химии наибольшее значение имеют соединения Ge^{IV} (GeO_2 , GeCl_4 , многочисленные комплексные соединения и др.). Соединения германия(II) легко окисляются до соединений Ge^{4+} . Из соединений Ge^{4-} можно назвать газообразный гидрид GeH_4 , разлагающийся на Ge и H_2 при 360°C . Он более устойчив, чем SbH_3 . Гидрид GeH_4 образуется при восстановлении соединений германия металлическим цинком или амальгамой натрия. Известен германид серебра Ag_4Ge черного цвета.

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при 25°C имеют следующие значения (относительно стандартного водородного электрода):



Германий(II) образует тарtratный комплекс, из растворов которого германий не осаждается аммиаком или сероводородом.

Сульфид германия GeS красновато-оранжевого цвета, растворим в концентрированной соляной кислоте и в растворах сульфида аммония. В концентрированных солянокислых растворах существуют анионы GeCl_3^- и др. В растворах сульфида аммония имеются сульфосоли.

Гидроокись германия $\text{Ge}(\text{OH})_2$ (оранжево-красного цвета) растворима в соляной кислоте и щелочах; очень мало растворима в растворах аммиака.

Соединения германия(II) легко окисляются на воздухе. Известна закись германия GeO темно-бурого или черного цвета.

Ионы германия(II) образуются при восстановлении соединений германия(IV) гипофосфористой кислотой в солянокислых растворах. Мышьак в этих условиях восстанавливается до элементарного состояния и выпадает в осадок. Это используют для разделения германия и мышьяка [1].

Германий(IV) в водных растворах может находиться в виде различных анионов, а также катионов [Ge^{4+} , $\text{Ge}(\text{OH})_3^+$ и др.].

В водных растворах двуокиси германия содержатся ионы метагерманиевой (H_2GeO_3) и пентагерманиевой ($\text{H}_2\text{Ge}_5\text{O}_{11}$) кислот, причем состояние равновесия между ними зависит от pH и суммарной концентрации ионов германия(IV). Константы диссоциации метагерманиевой кислоты: $k_1 = 1,86 \cdot 10^{-9}$ и $k_2 = 1,9 \cdot 10^{-13}$. В солянокислых растворах двуокиси германия устанавливается равновесие между германиевой кислотой или двуокисью германия и анионами GeCl_5^- или GeCl_6^{2-} , причем в равновесии, вероятно, участвуют один или два промежуточных ацидокомплекса $[\text{Ge}(\text{OH})_x\text{Cl}_{5-x}]^-$ или $[\text{Ge}(\text{OH})_x\text{Cl}_{6-x}]^{2-}$, где $x = 3$ или 4. В растворах двуокиси германия кроме анионов существуют также и катионы [2, 3]. Катионы германия отсутствуют в щелочной среде, но появляются при $\text{pH} < 7$. В растворах образуются ионы Ge^{4+} , германила GeO^{2+} или $\text{Ge}(\text{OH})_2^{2+}$. Несмотря на то, что их концентрация в слабо и умеренно кислых растворах невелика, многие реакции германия с органическими реагентами протекают лишь благодаря присутствию катионов. Так, с катионами германия в кислых растворах взаимодействует ЭДТА.

Сероводород осаждает из сильнокислых растворов дисульфид GeS_2 белого цвета, мало растворимый в 3 н. соляной кислоте. Он легко гидролизуется, растворим в растворах сульфидов щелочных металлов, при этом образуются ионы GeS_3^{2-} и др.

Для германия(IV) характерно образование комплексных соединений с ионами хлора, фтора, оксалата, многоатомными спиртами (глицерин, маннит), фенолами, содержащими не менее двух оксигрупп в орто-положении. Очень мало диссоциируют фторидные (GeF_6^{2-}) и оксалатные комплексы германия(IV). Германий можно маскировать фторидом калия (или оксалатом). В присутствии KF германий не осаждается сероводородом из кислых растворов. Это позволяет отделять ионы мышьяка(III) от германия (сульфид As_2S_3 осаждается в присутствии KF). Гексафторгерманаты полностью разлагаются щелочами.

Молибдат аммония взаимодействует с германиевой кислотой в азотнокислом, в серноокислом или солянокислом растворе аналогично кремневой кислоте с образованием молибдгерманиевой кислоты $\text{H}_4[\text{Ge}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ желтого цвета. Германий в виде этого соединения можно определить фотометрическим методом непосредственно или после восстановления до соединения синего цвета [4].

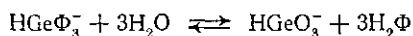
ЭДТА взаимодействует с ионами германия(IV) в кислых растворах (0,02—0,05 н.) в молярном соотношении 1:1. Реакция заканчивается через 10 мин при кипячении только в случае, когда в растворе находится не менее чем 2,5-кратный избыток ЭДТА. На холоду реакция идет медленно. Германий из образовавшегося комплекса не вытесняется ионами цинка в щелочной, ионами висмута в слабокислой и ионами циркония в сильнокислой среде. Это позволяет определять германий, оттитровывая избыток ЭДТА

раствором соли цинка, висмута или циркония с подходящими индикаторами [5]. Метод был применен для анализа технически важных материалов.

Многоатомные спирты или моносахариды (глицерин, маннит, фруктоза, галактоза и др.), взятые в избытке, взаимодействуют с раствором двуокиси германия в молярном соотношении 2:1 с образованием одноосновных комплексных кислот. Термодинамические константы ионизации образующихся при этом дифруктозогерманиевой, дигалактозогерманиевой, диманнитогерманиевой, диглюкозогерманиевой и диглицериногерманиевой кислот равны соответственно [6] $(1,04 \pm 0,01) \cdot 10^{-4}$; $(2,39 \pm 0,01) \cdot 10^{-5}$; $(1,21 \pm 0,01) \times 10^{-5}$; $(8,35 \pm 0,03) \cdot 10^{-6}$; $(5,05 \pm 0,02) \cdot 10^{-6}$ при 25°C. Термодинамические константы нестойкости [7] этих соединений при 25°C равны соответственно $4,24 \cdot 10^{-5}$; $7,64 \cdot 10^{-3}$; $4,04 \cdot 10^{-4}$; $3,54 \cdot 10^{-2}$ и $7,85 \cdot 10^{-2}$. Относительно большое увеличение кислотности раствора при взаимодействии слабой германиевой кислоты с маннитом или фруктозой позволяет легко определить германий титриметрически с подходящим индикатором.

Двуокись германия в водных растворах реагирует с простыми дифенолами, образуя два ряда комплексных соединений: малорастворимые комплексы $\text{GeF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, так называемые германийдифенолы, и растворимые комплексы H_2GeF_3 , так называемые фенолгерманиевые кислоты. Трипирокатехингерманиевая и трипирагаллолгерманиевая кислоты в 0,01 М (и более разбавленных) растворах полностью ионизированы по первой ступени. Вторые константы ионизации равны соответственно $1,85 \cdot 10^{-2}$ и $2,21 \cdot 10^{-2}$ при 25°C.

Константы диссоциации комплексов по уравнению



равны соответственно $2,16 \cdot 10^{-9}$ и $0,88 \cdot 10^{-9}$ при 25°C. При добавлении дифенола к раствору GeO_2 образуется только одна растворимая комплексная кислота [8]. Фенолгерманиевые кислоты образуют соли с пиридином, пиперидином, хинолином, трифенилметановыми красителями, катионами ортофенантролиновых комплексов Co, Ni, Cu, Zn и Cd.

На образовании трипирокатехингерманиевой кислоты основан алкалометрический метод определения германия (конечную точку титрования устанавливают потенциометрически или при помощи бромкрезолового пурпурного). Метод дает хорошо воспроизводимые и точные результаты [9, 10]. На этой же реакции основан гравиметрический метод определения германия [11].

Динитропирокатехингерманиевая кислота образует с бриллиантовым зеленым ионный ассоциат, экстрагируемый четыреххлористым углеродом, пригодным для экстракционно-фотометрического определения германия [12].

Ортодиоксиазосоединения взаимодействуют с ионами четырехвалентного германия с образованием окрашенных продуктов [13].

Резарсон применяют для флуориметрического определения германия [14—16]. Различные замещенные 2,3,7-триокси-6-флуорона взаимодействуют с ионами германия(IV) с образованием окрашенных соединений [17—19]. Наиболее пригоден для обнаружения и фотометрического определения микрограммовых количеств германия фенилфлуорон [20]. Реагент применяют для фотометрического определения 0,0001—0,2% германия в силикатах, сульфидных и других рудах, углях. Германий предварительно выделяют в виде GeCl_4 экстракцией четыреххлористым углеродом из 9 н. соляной кислоты или отгонкой из растворов в соляной и фосфорной кислотах.

о-Диоксихроменолы образуют с ионами германия(IV) окрашенные соединения [21]. Наибольшую чувствительность имеет хлорид 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия. Реагент применяют для фотометрического определения германия. Метод применим для анализа различных материалов. ЭДТА маскирует Zr , Th , Fe^{3+} , Sn^{IV} , Bi^{III} ; фосфорная кислота — ионы Ti^{III} , перекись водорода уменьшает влияние ионов Mo^{VI} , W^{VI} , Sb^{III} , V^{V} .

Пурпурагаллин взаимодействует с Ge^{IV} в молярном соотношении 2:1 в широком интервале pH [22], при этом образуются слабоокрашенные в желтый или бледно-розовый цвет растворимые соединения, а при стоянии выделяется окрашенный в розовый цвет осадок. В присутствии этанола и желатина растворы остаются прозрачными. Кривые светопоглощения пурпурагаллинового комплекса германия имеют максимум при 340 нм. Пурпурагаллин пригоден для спектрофотометрического определения германия. В 3 н. соляной кислоте молярный коэффициент поглощения составляет $3,4 \cdot 10^4$ при 340 нм. Оптическая плотность пропорциональна концентрации Ge в пределах 0,1—3,4 мкг/мл.

При обнаружении и количественном определении германия его отделяют отгонкой в виде GeCl_4 (т. кип. 86°C) из солянокислого раствора в токе хлора в присутствии окислителя; As^{III} при этом переходит в нелетучий As^V . Более удобно отделять германий от многих сопутствующих элементов экстракцией GeCl_4 четыреххлористым углеродом из 8—10 н. растворов соляной кислоты. Небольшие количества германия выделяют соосаждением с гидроокисью железа, а также осаждением танином и некоторыми другими методами.

Относительно большие количества германия определяют алкалиметрическим титрованием одноосновной маннитогерманиевой или двухосновной трипирокатехингерманиевой кислот. Методы дают удовлетворительные результаты. Гравиметрические методы (взвешивание GeO_2 , Mg_2GeO_4 , молибдогерманатов органических оснований и др.) применяют сравнительно редко. Заслуживает внимания метод, основанный на взвешивании трипирокатехингерманата кадмийфенантролина $[\text{CdPhen}_2][\text{Ge}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3]$.

Небольшие количества германия определяют фотометрическими методами: в виде молибдогерманиевого комплекса, при

помощи 9-фенил-2,3,7-триоксифлуорона, а также других гидроксилсодержащих органических реагентов. Практическое значение имеют полярографические и спектральные методы определения германия.

В литературе имеется обзор аналитических методов определения германия [23, 24] и обзор по химии германия [25] (комплексобразование и состояние германия в растворах).

Гравиметрическое определение германия в виде трипирокатехингерманата

При $pH = 3,5-4,5$ осаждают трипирокатехингерманиевую кислоту двухзарядным катионным комплексом кадмия с *о*-фенантролином. Полученное соединение $[CdPhen_2][Ge(O_2C_6H_4)_3]$ взвешивают. Ошибка при определении 0,5—20 мг Ge менее 2%. Метод применим после выделения германия дистилляцией или экстракцией.

Реактивы

Комплекс кадмия с о-фенантролином, 0,01 М раствор. Растворяют отдельно 0,21 г безводного сульфата кадмия в 50 мл воды и 0,364 г *о*-фенантролина в 50 мл воды; полученные растворы смешивают.

Ацетатный буферный раствор, $pH = 4$.

Пирокатехин, 10%-ный раствор, свежеприготовленный.

Сульфат натрия, 5%-ный раствор.

Этанол, 96%-ный.

Выполнение определения. К 15 мл анализируемого раствора (0,5—20 мг Ge) прибавляют 5 мл раствора пирокатехина, 2 мл раствора сульфата натрия (для лучшей коагуляции осадка) и 8 мл ацетатного буферного раствора, после чего при помешивании прибавляют 25 мл раствора комплекса кадмия с фенантролином. Через 15—30 мин осадок отделяют на стеклянном фильтре № 3 или № 4, промывают двумя порциями по 5 мл воды, один раз 3 мл этанола, высушивают при 100—110°C до постоянной массы и взвешивают. Фактор пересчета на Ge 0,08347.

Потенциометрическое титрование трипирокатехингерманиевой кислоты

Трипирокатехингерманиевую кислоту титруют раствором едкого натра, устанавливая конечную точку стеклянным электродом. Конечную точку можно также находить с использованием бромкрезолового пурпурного. Мешают определению В, Sb^{III} , Sn^{IV} , Fe^{III} . Германий отделяют в виде $GeCl_4$ экстракцией или отгонкой.

Реактивы

Пирокатехин, кристаллический.

Едкий натр, 1 н. и 0,02 н. растворы, не содержащие Na_2CO_3 . 0,02 н. раствор NaOH стандартизируют по чистой GeO_2 . Для этого навеску GeO_2 растворяют в растворе NaOH , не содержащем Na_2CO_3 , и далее поступают, как при выполнении определения.

Соляная кислота, 1 н. раствор.

Выполнение определения. К исследуемому раствору объемом около 250 мл, содержащему 20—100 мг Ge , прибавляют 1 н. раствор едкого натра или соляной кислоты до $\text{pH} = 5$ (контролируют стеклянным электродом). Затем прибавляют 3 г пирокатехина и титруют 0,02 н. раствором NaOH до $\text{pH} = 5$ со скоростью 1 капля в 1 с.

Комплексонометрическое определение германия(IV)

Кислый раствор двуокиси германия нагревают с избытком ЭДТА, при этом количественно образуется комплексонат германия(IV). Избыток ЭДТА оттитровывают раствором соли циркония или соли цинка в присутствии подходящего индикатора. При титровании избытка ЭДТА раствором соли циркония в солянокислой среде не мешают магний, щелочноземельные металлы, цинк, свинец, алюминий и многие трех- и двухвалентные металлы. Не мешают 100 мг мышьяка, менее 50 мг сурьмы, менее 15 мг молибдена. При титровании раствором соли цинка определению германия мешают магний, щелочноземельные и все металлы, образующие комплексонаты в аммиачной среде. Не мешают 100 мг мышьяка, до 10 мг сурьмы и до 15 мг молибдена.

Железо и олово мешают при титровании избытка ЭДТА как в щелочной, так и в кислой среде. Поэтому комплексонометрическое определение германия в веществах сложного состава возможно лишь после его отделения от многих элементов дистилляцией GeCl_4 или экстракцией GeCl_4 четыреххлористым углеродом.

Метод позволяет определять от 0,05% до десятков процентов германия в технических материалах.

Метод используют для анализа зол, обогащенных германием углей и концентратов двуокиси германия, содержащих 20—60% Fe_2O_3 , 10—20% SiO_2 , несколько процентов As_2O_3 , Al_2O_3 , CaO , MgO и окислы других элементов. При анализе зол германий отделяют экстракцией четыреххлористым углеродом, при анализе концентратов — дистилляцией из 6 н. соляной кислоты. Отделять германий от мышьяка при экстракции или дистилляции нет необходимости, так как мышьяк не мешает последующему комплексонометрическому определению германия.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Ортофосфорная кислота плотностью 1,8 г/см³.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³, 1 и 6 н. растворы.

Четыреххлористый углерод, чистый.

Хлорид гидроксиламина, 2%-ный раствор в 9 н. соляной кислоте.

Фенолфталеин, 0,1%-ный этанольный раствор.

Едкий натр, 18 н. раствор.

ЭДТА, 0,005, 0,05 и 0,1 М растворы.

Ксиленоловый оранжевый, 0,1%-ный раствор.

Хлорокись циркония, 0,005, 0,05 и 0,1 М растворы в 1 н. соляной кислоте.

Аммиак, 25%-ный раствор.

Хромоген черный ЕТ-00, 0,1%-ный раствор.

Сульфат цинка, 0,005, 0,05 и 0,1 М растворы.

Выполнение определения. Определение германия в золах. К 0,5—1 г золы в платиновой чашке прибавляют 2 мл азотной кислоты, 5 мл фтористоводородной кислоты и выпаривают на водяной бане до объема 1—1,5 мл, добавляют 2 мл азотной, 5 мл фтористоводородной и 3 мл ортофосфорной кислоты. Выпаривают сначала на водяной, а затем на песочной бане до сиропообразного состояния, охлаждают, обмывают стенки чашки водой и снова выпаривают до получения густого сиропа. Переносят в делительную воронку при помощи 25 мл воды, добавляют 75 мл концентрированной соляной кислоты и три раза экстрагируют GeCl_4 четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл. Объединенные экстракты промывают три раза раствором хлорида гидроксил-амина порциями по 10 мл и три раза реэкстрагируют GeCl_4 в другой делительной воронке водой порциями по 10 мл.

К реэкстракту в конической колбе добавляют каплю раствора фенолфталеина и по каплям 18 н. раствор едкого натра до появления розовой окраски, которую устраняют добавлением 2—3 капель 1 н. соляной кислоты. Добавляют 2,5 мл 1 н. соляной кислоты, разбавляют водой до объема 50 мл, прибавляют 25 мл 0,005 М раствора ЭДТА, нагревают до кипения и осторожно кипятят 15 мин, время от времени восполняя испарившуюся воду. Избыток ЭДТА оттитровывают раствором хлорокиси циркония. Для этого к раствору добавляют 3 мл 1 н. соляной кислоты, 3 капли раствора ксиленолового оранжевого, охлаждают до 55°C и титруют 0,005 М раствором хлорокиси циркония в 1 н. соляной кислоте до перехода желтой окраски в ярко-розовую.

Избыток ЭДТА можно оттитровать раствором сульфата цинка. В этом случае раствор охлаждают до комнатной температуры, добавляют 2 мл раствора аммиака, 5 капель раствора хромоген черного ЕТ-00 и титруют 0,005 М раствором сульфата цинка до перехода сине-зеленой окраски в розовую без синего оттенка.

1 мл 0,005 М раствора ЭДТА соответствует 0,363 мг германия.

Определение германия в концентратах. Берут навеску концентрата 0,25—1,0 г (в зависимости от содержания гер-

мания). Отгоняют GeCl_4 из 15 мл 6 н. соляной кислоты. Отгонку GeCl_4 проводят в специальном приборе. К круглодонной колбе емкостью 100 мл с горлом длиной 9 см присоединяют при помощи резиновой пробки дефлегматор высотой 7—8 см от начала расширения до отводной трубки. Дефлегматор наполнен осколками стекла и закрыт резиновой пробкой. Отводную трубку дефлегматора соединяют встык при помощи резиновой трубки с трубкой, согнутой под тупым углом вертикального холодильника. Длина внутренней охлаждаемой трубки холодильника 20—25 см. Ее нижний конец опущен в коническую колбу емкостью 100 мл, в которую налито 20 мл воды.

Во время перегонки приемник погружают в холодную воду, а через холодильник пропускают быстрый ток воды.

Навеску концентрата помещают в колбу прибора и добавляют 15 мл 6 н. соляной кислоты. Колбу закрывают пробкой с дефлегматором, собирают прибор, нагревают колбу на газовой горелке и отгоняют 15 мин, пока в колбе не останется 2—3 мл жидкости. По охлаждении в перегонную колбу приливают через дефлегматор 15 мл 6 н. соляной кислоты и снова перегоняют с прежней скоростью до объема 2—3 мл жидкости в перегонной колбе. Эту операцию повторяют еще раз.

Полученные дистилляты переносят в коническую колбу емкостью 500 мл, добавляют 2—3 капли раствора фенолфталеина и по каплям 18 н. раствор едкого натра до появления розовой окраски, которую устраняют добавлением 3—5 капель 1 н. соляной кислоты. Приливают 4,5 мл 1 н. соляной кислоты, 50 мл 0,1 М (или 0,05 М) раствора ЭДТА и воду до объема 150 мл. Нагревают до кипения и осторожно кипятят 15 мин, восполняя испарившуюся воду. Оттитровывают избыток ЭДТА 0,1 М (или 0,05 М) раствором хлорокиси циркония. Для этого раствор разбавляют до объема 300 мл водой, доводят температуру до 55°C, добавляют 20 мл 1 н. соляной кислоты и 0,5 мл 0,1%-ного раствора ксиленолового оранжевого и титруют 0,1 М (или 0,05 М) раствором хлорокиси циркония.

Избыток ЭДТА можно оттитровать раствором сульфата цинка. Анализируемый раствор охлаждают до комнатной температуры, прибавляют воду до объема 300 мл, 6 мл раствора аммиака, 1 мл раствора хромоген черного ET-00 и титруют 0,1 М (или 0,05 М) раствором сульфата цинка.

1 мл 0,1 М раствора ЭДТА соответствует 7,26 мг германия.

Фотометрическое определение германия в форме молибдогерманиевой гетерополикислоты

Германий отделяют экстракцией из 9 н. соляной кислоты четырехлористым углеродом (коэффициент распределения 500). Одновременно экстрагируются As^{III} и осмиевая кислота. Германий реэкстрагируют водой и заканчивают определение фотометрически по

желтой окраске молибдогерманиевой кислоты. Определению не мешают 1000-кратные количества Si, Fe^{III} и As^V.

Реактивы

Стандартный раствор соединения германия, 1 мл соответствует 0,2 мг GeO₂.

Четыреххлористый углерод, чистый,

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 9 н. раствор.

Молибдат аммония, 5%-ный раствор.

Серная кислота, 2 н. раствор.

Построение калибровочного графика. В пять делительных воронок помещают 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора германия, по 20 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и, если нужно, воду до общего объема 25 мл. Охлаждают растворы, добавляют по 10 мл CCl₄ и встряхивают 2 мин. Экстракцию проводят еще 2 раза порциями по 5 мл CCl₄. Экстракты собирают в другие делительные воронки, промывают 5 мл 9 н. соляной кислоты, разделяют фазы и дважды рекстрагируют германий в течение 2 мин 6 мл воды. К водным растворам прибавляют по 10 мл раствора молибдата аммония и по 5 мл серной кислоты, разбавляют водой растворы до метки в мерной колбе емкостью 25 мл и через 10 мин измеряют их оптическую плотность в кювете с толщиной слоя 5 см на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят все необходимые реактивы и далее поступают, как описано выше. Измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят содержание германия.

Фотометрическое определение германия с помощью фенилфлуорона

Ионы германия(IV) реагируют с фенилфлуороном (9-фенил-2,3,7-триокси-6-флуороном) в кислом растворе в молярном соотношении 1 : 2 с образованием красного осадка. При малых количествах германия появляется суспензия, которую можно стабилизировать добавлением защитного коллоида. Изменение кислотности раствора в сравнительно широких пределах (0,3—1,5 н.) не влияет на образование фенилфлуоронового соединения германия. При кислотности < 0,3 н. выделяется осадок реагента. В 0,5—1,5 н. растворах соляной кислоты окраска развивается через 15—20 мин.

Максимум поглощения коллоидных растворов находится при 500 нм, однако оптическую плотность следует измерять со светофильтром с максимумом пропускания при 530 нм. Молярный коэффициент поглощения $3,85 \cdot 10^4$.

Определению мешают Ti, Zr, Hf, Sn^{IV}, Nb, Ta, Sb^{III}, Te, Mo^{VI}, W^{VI}, V^V, Cr^{VI}, Mn^{VII} и Ce^{IV}. В кислых растворах Ga и As не реагируют с фенилфлуороном. Не мешают определению F⁻ менее 1 мг в 10 мл и Fe³⁺ менее 100 мкг в 10 мл. При анализе различных объектов германий отделяют от мешающих ионов экстракцией четыреххлористым углеродом из 9 н. раствора соляной кислоты или дистилляцией GeCl₄ (в присутствии окислителя).

Реактивы

Оксид кальция, твердая.

Нитрат кальция, насыщенный водный раствор.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Фтористоводородная кислота, концентрированная (38—40%-ная).

Фосфорная кислота плотностью 1,7 г/см³.

Серная кислота, разбавленная 1:1 и 1:16.

Перекись натрия, твердая.

Нитрат аммония, 2%-ный раствор.

Хлорид гидроксилamina, 2%-ный раствор в 9 н. соляной кислоте.

Четыреххлористый углерод, чистый.

Стандартный раствор германия, 1 мл соответствует 5 мкг германия.

Соляная кислота, 9 и 12 н. растворы.

Желатин, 1%-ный раствор.

Фенилфлуорон, 0,05%-ный раствор. Растворяют 50 мг реактива при слабом нагревании в 100 мл 96%-ного этанола, добавляют 0,5 мл 6 н. соляной кислоты.

Построение калибровочного графика. В пять мерных колб емкостью 25 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора германия, по 4 мл 6 н. соляной кислоты, воду до объема 20 мл и по 1 мл раствора желатина. После перемешивания прибавляют по 1,5 мл раствора фенилфлуорона, снова перемешивают и доводят водой до метки. Через 30 мин измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектродколориметре или фотометре со светофильтром с максимумом пропускания при 530 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Переведение в раствор анализируемого материала. Навеску 1 г угля или кокса помещают в платиновую чашку, прибавляют 0,5 г CaO, перемешивают, приливают 6 мл раствора $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и выпаривают сначала почти досуха на водяной, а затем на песочной бане. После этого нагревают в муфельной печи медленно до 400—450°C (сгорание большей части углистых частиц) и повышают температуру до 700—800°C. Слишком быстрое нагревание в начале сжигания приводит к вспышке и распылению вещества. Некоторые угли нужно озолить без добавления $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, чтобы избежать вспышек и распыления вещества. После сгорания большей части угля остаток 2—3 раза перемешивают шпателем для ускорения озоления (получается белый или буроватый остаток). Охлаждают, приливают по каплям, при перемешивании, 5 мл HNO_3 и выпаривают на водяной бане досуха. К остатку прибавляют 5 мл фтористоводородной кислоты и снова выпаривают досуха, прибавляют 5 мл фтористоводородной и 10 мл фосфорной кислоты, выпаривают на водяной, а затем на песочной бане для удаления фтористоводородной кислоты. Сиропобразный остаток смывают в стакан при помощи 25 мл воды и нагревают до распада комков.

При анализе железных окисных руд германий может быть извлечен разложением навески фтористоводородной, азотной и фосфорной кислот. Навеску 0,5—1,0 г руды помещают в платиновую чашку, прибавляют по каплям из пипетки 5 мл азотной кислоты, избегая бурной реакции, и выпаривают на водяной бане досуха. Обработку азотной кислотой и выпаривание повторяют еще

1—2 раза. Добавляют к остатку 5 мл фтористоводородной кислоты и 5 мл фосфорной кислоты и выпаривают до удаления фтористоводородной кислоты. Сиропообразный остаток смывают при помощи 25 мл воды в стакан и нагревают до его растворения:

При анализе силикатов их разлагают смесью фтористоводородной, серной и азотной кислот (или смесью фтористоводородной, фосфорной и азотной кислот). Навеску 0,5 г помещают в платиновую чашку, обрабатывают 3 мл серной кислоты (1:16), 0,5 мл концентрированной HNO_3 и 5 мл фтористоводородной кислоты. Выпаривают до появления белых паров. Добавляют к остатку 5 мл воды и нагревают до его растворения.

При анализе сульфидных руд можно навеску вещества 0,5—1 г в тигле нагревать в муфельной печи при 400—500 °С и остаток обработать смесью кислот (как указано выше) или же нагревать с окисью и нитратом кальция (как при анализе углей).

Отделение германия экстракцией. Полученный раствор объемом 25 мл охлаждают до комнатной температуры, прибавляют к нему 75 мл концентрированной соляной кислоты, не обращая внимания на возможное помутнение, охлаждают, переносят в делительную воронку емкостью 200 мл, вводят 20 мл четыреххлористого углерода и экстрагируют 2 раза в течение 2 мин. Экстракт промывают 3 раза раствором хлорида гидроксилamina в 9 н. соляной кислоте (порциями по 10 мл), взбалтывая. Резк экстрагируют германий в два приема водой порциями по 6 мл, встряхивая каждый раз в течение 1 мин.

Водные растворы переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и далее поступают так же, как при построении калибровочного графика. Содержание германия находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение германия с помощью 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранола

Метод основан на образовании оранжево-красного комплекса германия с солянокислым 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом. Максимум поглощения растворов этого комплекса находится при 470 нм. Молярный коэффициент поглощения комплекса составляет $2,50 \cdot 10^4$. Оптимальная кислотность — 0,1—0,6 н. по HCl . Определению мешают Zr , Hf , Ti , Th , Mo , W , V , Ta , Nb и Sn , поэтому германий отделяют экстракцией. Метод позволяет определить 0,1—25 мкг Ge в 10 мл.

Реактивы

6,7-Диокси-2,4-дифенилбензопиранол солянокислый, 0,2%-ный этанольный раствор.

Желатин, 1%-ный раствор.

Соляная кислота, 5 н. раствор.

Стандартный раствор германия, 1 мл соответствует 5 мкг германия.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора германия, по 1 мл соляной кислоты, по 1 мл раствора желатина, по 1,25 мл раствора реагента и разбавляют водой до объема 25 мл. Оптическую плотность измеряют через 3 мин на фотозлектроколориметре с зеленым светофильтром относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят все необходимые реагенты, измеряют оптическую плотность, и по калибровочному графику находят содержание германия.

Экстракционно-фотометрическое определение германия

Метод основан на экстракции четыреххлористым углеродом ионного ассоциата, образуемого динитропирокатехингерманиевой кислотой с катионом бриллиантового зеленого. Молярный коэффициент поглощения экстракта при 625 нм составляет $1,41 \cdot 10^5$. Перед определением германий следует отделить экстракцией из 9 н. раствора HCl четыреххлористым углеродом.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Фосфорная кислота, концентрированная.

Нитрат магния, 40%-ный раствор.

Соляная кислота, 11, 9 и 2 н. растворы.

Четыреххлористый углерод.

о-Нитрофенол, 0,1%-ный раствор.

Едкий натр, 0,1 н. раствор.

3,5-Динитропирокатехин, 0,02%-ный этанольный раствор.

Бриллиантовый зеленый, 0,05%-ный раствор.

Стандартный раствор германия, 1 мл соответствует 1 мкг германия

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 50 мл вводят 0,5—2,5 мл с интервалом 0,5 мл раствора германия. Добавляют в делительную воронку тройной по отношению к водному раствору объем 11—12 н. соляной кислоты и экстрагируют два раза четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл. Экстракт дважды промывают 9 н. раствором HCl порциями по 10 мл. К промытому экстракту добавляют 10 мл воды и встряхивают 1 мин. Не отделяя CCl₄, добавляют 1 каплю 0,1%-ного раствора о-нитрофенола и подщелачивают раствором NaOH до появления желтой окраски. Добавляют 1 мл 2 н. раствора HCl, вводят 1,5 мл раствора 3,5-динитропирокатехина, добавляют 6 мл раствора бриллиантового зеленого, перемешивают и встряхивают 1 мин. После разделения слоев органическую фазу сливают в мерную колбу емкостью 50 мл, экстракцию четыреххлористым углеродом порциями по 10 мл повторяют дважды, собирая экстракты в ту же мерную колбу. Приливают 5 мл 96%-ного этанола и разбавляют до метки CCl₄. Перемешивают и измеряют оптическую плотность раствора при 625 нм в кювете с толщиной слоя 5 см относительно четыреххлористого углерода. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемую пробу (0,1—1 г) растворяют в платиновой чашке в смеси (по 5 мл) кислот HNO₃, HF, H₃PO₄, выпаривают на водяной бане до удаления HNO₃ и HF, затем нагревают на песочной бане. Если анализируют сульфидную

руды или углеродсодержащий материал, пробу смачивают 2,5 мл раствора $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, высушивают на песочной бане, а затем помещают на 10 мин в муфельную печь, нагретую до 800—850°C. После охлаждения в чашку добавляют еще 5 мл смеси кислот и продолжают разложение. Стенки чашки ополаскивают водой и выдерживают чашку на песочной бане до получения прозрачной сиропообразной массы. При малом содержании германия в пробе остаток переносят с помощью 15 мл воды в делительную воронку. При высоком содержании германия остаток разбавляют водой в мерной колбе до 50 мл и для анализа отбирают аликвотную часть. Далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание германия находят по графику.

Флуориметрическое определение германия в природных материалах с помощью резарсона

В кислой среде резарсон (2',2',4'-триокси-3-арсоно-5-хлоразобензол) взаимодействует с германием в соотношении 1:1, образуя растворимое в воде соединение красно-оранжевого цвета, флуоресцирующее розовым светом с максимумом флуоресценции при 610 нм. Определению 0,03 мкг Ge не мешают равные количества других катионов, 10 мкг Cu, по 500 мкг Al и Zr, 1 мг Fe^{III} . Тушат флуоресценцию 1 мкг Nb, 100 мкг Si и 10 мг Fe^{III} . Определение германия данным методом возможно только после отделения мешающих ионов экстракцией из солянокислого раствора четыреххлористым углеродом.

Реактивы

Стандартный раствор соли германия, 1 мл соответствует 1 мкг германия.

Резарсон, 0,005%-ный водно-ацетоновый (1:1) раствор.

Смесь кислот, 52 мл HCl плотностью 1,19 г/см³ и 250 мл H_3PO_4 плотностью 1,7 г/см³ разбавляют водой до объема 1 л.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 9 н. раствор.

Фосфорная кислота плотностью 1,7 г/см³.

Фтористоводородная кислота, 40%-ный раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Гидросульфит натрия, кристаллический.

Борная кислота, 2%-й раствор.

Четыреххлористый углерод.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 100 мл, ополоснутые 9 н. раствором HCl, вводят 0,2—1 мл, с интервалом 0,2 мл, раствора германия, 70 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³, добавляют 10 мл четыреххлористого углерода и взбалтывают 1 мин. После разделения органический слой промывают 1 мин 5 мл 9 н. раствора HCl. Экстракт сливают в кварцевую пробирку, добавляют 8 мл смеси кислот и 2 мл раствора реагента и встряхивают 1 мин. Через 1 ч измеряют флуоресценцию растворов и строят калибровочный график.

Выполнение определения. При анализе сульфидных руд их предварительно обжигают в муфельной печи при 500—600°C и доста-

точном доступе воздуха до выгорания сульфидной серы. Угли озоляют при медленном повышении температуры до 500—550 °С до полного выгорания углистого вещества.

Тонкорастертую пробу силикатной породы 0,5—1 г помещают в платиновую чашку, смачивают водой, прибавляют 5 мл азотной кислоты и упаривают на водяной бане досуха. Добавляют 5 мл фтористоводородной кислоты и 5 мл фосфорной кислоты, изредка перемешивая. Нагревают на водяной бане в течение 1—2,5 ч для удаления избытка HF. Прибавляют 0,5 мл серной кислоты, помещают на электрическую плитку и упаривают при умеренной температуре до начала выделения белых паров. При неполном разложении материала повторяют упаривание с фтористоводородной кислотой. Если остаток имеет фиолетовую окраску, к нему добавляют немного воды, затем порциями гидросульфит натрия и вновь упаривают до начала выделения белых паров. Сиропообразный остаток после разложения навески переносят с помощью 25 мл горячего раствора борной кислоты в стакан емкостью 50 мл. Раствор охлаждают, обмывают чашку 5 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и присоединяют жидкость к основному раствору. Далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание германия находят по калибровочному графику.

Полярографическое определение германия в сульфидных рудах

Метод основан на экстракционном выделении тетрахлорида германия с помощью CCl₄ и полярографировании его в карбонатнокомплексонатном растворе при pH = 8,0—9,0. Потенциал полуволны германия составляет —1,5 В (относительно насыщенного каломельного электрода). Метод позволяет определить 0,0005—0,01 % Ge при навеске 1 г или 0,001—0,02 % Ge при навеске 0,5 г.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³ и 9 н. раствор.

Серная кислота, разбавленная 1 : 100.

Фосфорная кислота плотностью 1,7 г/см³.

Фтористоводородная кислота, 40%-й раствор.

Карбонатная смесь, 2 г безводного Na₂CO₃ растирают в ступке с 20 г гидрокарбоната натрия.

Сульфат натрия, кристаллический.

Едкий натр, 10 М раствор.

Четыреххлористый углерод, чистый.

ЭДТА, 0,1 М раствор.

Фенолфталеин, 0,1%-й этанольный раствор.

Стандартный раствор германия, 1 мл соответствует 25 мкг германия. Этот раствор разбавляют в 10 раз перед построением калибровочного графика.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 100 мл вводят растворы, содержащие 0,0; 0,2; 0,4; 1,0; 2,0 и 4,0 мкг германия и экстрагируют германий четыреххлористым углеродом, как описано в разделе «Фотометрическое определение германия с помощью фенилфлуорона» (отделение германия

экстракцией), а затем регистрируют германий. К раствору прибавляют 2,5 мл раствора едкого натра, избыток щелочи нейтрализуют соляной кислотой до обесцвечивания фенолфталеина и добавляют 1—2 капли щелочи до появления розовой окраски. Слабощелочной раствор кипятят 3—5 мин, упаривают до объема 4—7 мл и, в зависимости от ожидаемого количества германия, переводят в мерную колбу емкостью 25 мл или в пробирку емкостью 10 мл. Прибавляют на каждые 10 мл конечного раствора 0,4 г сухой смеси Na_2CO_3 и NaHCO_3 , 1 мл раствора ЭДТА, 0,2 г сульфата натрия и разбавляют раствор водой до метки. Часть раствора переносят в электролизер, пропускают струю очищенного водорода или азота и затем полярографируют в пределах приложенного напряжения от 1,2 до —1,8 В. Измеряют высоту полярографической волны.

По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 0,5—1,0 г тонкорастертой сульфидной руды растворяют с помощью HNO_3 , HF и H_3PO_4 . Далее поступают, как описано при построении калибровочного графика. Содержание германия находят по графику.

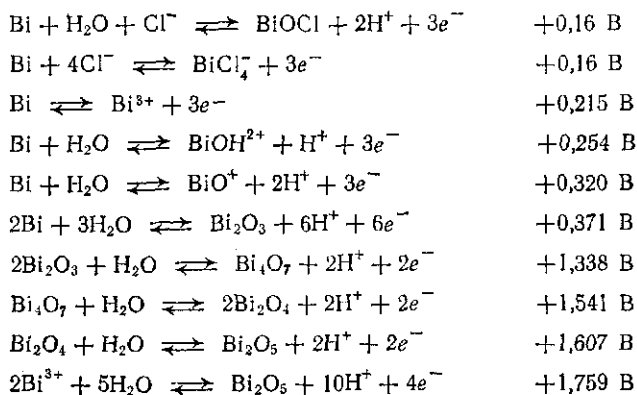
Литература

1. Иванов-Эмин Б. Н. Зав. лаб., 1947, т. 13, с. 161—163.
2. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В., Лебедева Н. В. Укр. хим. ж., 1962, т. 28, с. 266—267.
3. Драницкая Р. М., Гаврильченко А. И., Морозов А. А. Укр. хим. ж., 1962, т. 28 с. 866—870.
4. Шахова З. Ф., Моторкина Р. К., Мальцева Н. Н. ЖАХ, 1957, т. 12, с. 95—99.
5. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Винарова Л. И. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 87—89; 1966, т. 21, с. 192—195.
6. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. ЖНХ, 1963, т. 8, с. 1370—1377.
7. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. ЖНХ, 1963, т. 8, с. 2271—2275.
8. Андрианов А. М., Назаренко В. А. ЖНХ, 1963, т. 8, с. 2276—2284.
9. Назаренко В. А., Андрианов А. М. Укр. хим. ж., 1964, т. 30, с. 620—624.
10. Wunderlich E., Göhring E. Z. anal. Chem., 1959, Bd. 169, S. 346—350.
11. Назаренко В. А., Андрианов А. М. Зав лаб., 1963, т. 29, с. 795—797.
12. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Винарова Л. И. ЖАХ, 1972, т. 27, с. 128—133.
13. Назаренко В. А., Флянтикова Г. В. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 172—174.
14. Щербов Д. П., Плотникова Р. Н., Астафьева Н. Н. Зав. лаб., 1970, т. 36, с. 528—530.
15. Лукин А. М., Ефременко О. А., Подольская Б. Л. ЖАХ, 1966, т. 21, с. 970—975.
16. Лукин А. М. и др. Труды ИРЕА, 1967, вып. 30, с. 161—166.
17. Gillis J., Hoste J., Claeys A. Anal. Chim. Acta, 1947, v. 1, p. 302—308.
18. Назаренко В. А., Лебедева Н. В. Сборник научных трудов Государственного научно-исследовательского института редких и малых металлов (ГИРЕДМЕТ). Т. 2. М., Металлургиздат, 1959, с. 63—76.
19. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Бирюк Е. А., Шустова М. Б. ЖНХ, 1962, т. 7, с. 2731—2738.
20. Назаренко В. А., Лебедева Н. В., Равицкая Р. В. Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 9—13.
21. Кононенко Л. И., Полуэктов Н. С. ЖАХ, 1960, т. 15, с. 61—68.
22. Назаренко В. А., Полуэктова Е. Н. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 1459—1463.
23. Сочеванов В. Г. Металлургическая и химическая промышленность Казахстана. Научно-технический сборник № 3(7) (Центральный институт научно-технической информации, Казахское правление НТО Цветной металлургии). Алма-Ата, 1960, с. 83—85.
24. Назаренко В. А. Аналитическая химия германия. М., «Наука», 1973, 264 с.

ВИСМУТ Bi

Висмут проявляет положительную валентность 3 и 5. Возможно существование соединений висмута(IV). В гидриде BiH_3 висмут имеет отрицательную валентность 3. Для аналитической химии наибольшее значение имеют различные соединения висмута(III).

Стандартные электродные потенциалы в водной среде при 25°C имеют следующие значения (относительно стандартного водородного электрода):



Соединения висмута(V) — висмутаты щелочных металлов — известны только в твердом состоянии. Ионы висмута(V) в растворах не существуют. Висмутаты обладают сильными окислительными свойствами, в кислых растворах они окисляют ионы марганца(II) до перманганата, трехвалентного церия — до четырехвалентного.

При $\text{pH} = 0$ и более высокой кислотности в растворе перхлората висмута преобладают катионы Bi^{3+} . В менее кислых растворах существуют ионы BiOH^{2+} , BiO^+ , Bi_2O^{4+} , $\text{Bi}_3\text{O}_2^{5+}$ и др. Все эти ионы бесцветны.

Оксид висмута(III) Bi_2O_3 желтого цвета практически нерастворима в воде, но растворяется в кислотах. Она удовлетворяет требованиям, предъявляемым к весовым формам, и образуется при прокаливании гидроокиси висмута, основного карбоната висмута, а также ряда соединений висмута с органическими реагентами.

Гидроокись висмута $\text{Bi}(\text{OH})_3$ в отличие от гидроокиси сурьмы(III), имеет явно выраженный основной характер, не проявляет

амфотерных свойств. Она растворима в кислотах и практически нерастворима в растворах щелочей. Только при кипячении с концентрированными (50%-ми) растворами гидроокисей щелочных металлов образуются небольшие количества $[\text{Bi}(\text{OH})_4]$.

Соли Bi^{III} гидролизуются в водном растворе при $\text{pH} = 2$ с образованием осадков основных солей. При более высокой щелочности основные соли переходят в аморфную гидроокись $\text{Bi}(\text{OH})_3$; при нагревании последней образуется желтое соединение $\text{BiO}(\text{OH})$. Гидролиз солей висмута в растворах наступает при добавлении растворов аммиака, едких щелочей, карбонатов щелочных металлов, формиата или ацетата натрия, различных органических оснований, твердых окисей цинка или ртути. Из солей Bi^{III} легче всего гидролизуется хлорид, затем нитрат, перхлорат. Гидролизуемость BiCl_3 в растворах уменьшается при повышении концентрации ионов H^+ и Cl^- (добавление хлоридов щелочных металлов) вследствие образования хлоридных комплексов висмута. При понижении кислотности растворов BiCl_3 и $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ выделяются белые осадки основных хлоридов и нитратов. Состав их приблизительно отвечает формулам BiOCl и BiONO_3 . Осадки основных солей нерастворимы в 2 н. растворе NaOH , чем отличаются от продуктов гидролиза солей Sb^{III} , Sn^{II} , Sn^{IV} .

Сероводород осаждает темно-бурый Bi_2S_3 , нерастворимый в холодных разбавленных кислотах и в растворах сульфида и полисульфида аммония (в отличие от Sb_2S_3 , SnS и SnS_2). Сульфид Bi_2S_3 растворим в горячей разбавленной азотной и концентрированной соляной кислотах.

Кислый фосфат натрия выделяет из растворов солей Bi^{III} белый осадок BiPO_4 , практически нерастворимый в 0,2 н. азотной кислоте в отличие от фосфатов других металлов. Показатель произведения растворимости $\text{p}L_{\text{BiPO}_4} = 19 - 20$. Растворимость BiPO_4 в HNO_3 резко увеличивается в присутствии ионов хлора (вследствие комплексобразования). Малорастворимые фосфаты в 0,2 н. азотной кислоте образуют только Zr^{IV} , Th^{IV} , Ti^{IV} . Фосфат BiPO_4 сравнительно хорошо растворим в разбавленных растворах соляной кислоты.

Висмут(III) образует различные комплексные ионы с хлорид-ионами BiCl_4^- , BiCl_5^{2-} , BiCl_6^{3-} , $\text{Bi}_2\text{Cl}_9^{3-}$ и др., с маннитом, SCN^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ и т. д. Относительно более устойчивы комплексы BiI_4^- , BiI_5^{2-} , BiI_6^{3-} и др. оранжевого цвета.

Тартратные комплексы висмута менее устойчивы, чем аналогичные комплексы Sb^{III} . Известны цитратные и оксалатные комплексы.

Висмут не дает аммиачных комплексов (в отличие от Cu^{II} , Ag^{I} , Cd^{II} и др.).

Черно-бурый иодид BiI_3 , выпадающий при добавлении KI к раствору соли висмута, и красный оксиид BiOI (продукт гидролиза BiI_3) растворяются в избытке раствора KI ; при этом образуются

окрашенные в желтый цвет растворы иодовисмутита. Ионы иодовисмутита осаждаются различными органическими основаниями (хинин, цинхонин и многие другие) в форме $\text{ВН}[\text{Вil}_4]$ и других соединений желтого или красного цвета (В — молекула основания); осадки растворимы в органических полярных жидкостях.

ЭДТА взаимодействует с ионами висмута [1] в молярном соотношении 1:1. Реагент применяют для титриметрического определения висмута в различных материалах [2]. Конечную точку титрования устанавливают амперометрически или при помощи химических индикаторов — пирокатехинового фиолетового, ксиленолового оранжевого, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и др. Комплексометрический метод по селективности, быстроте выполнения, точности и надежности превосходит все другие титриметрические методы определения висмута.

8-Оксихинолин количественно осаждает ионы висмута из слабоуксуснокислого раствора в форме соединения $\text{Bi}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ постоянного состава. На его образовании основаны гравиметрические, титриметрические, а также фотометрические методы определения висмута. Удобно оттитровывать 8-оксихинолин после растворения отфильтрованного и промытого осадка 8-оксихинолината висмута броматометрически с использованием установки для потенциометрического некомпенсационного титрования [3].

Тиокарбамид $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ образует с ионами висмута в азотно-кислых или сернокислых растворах интенсивно окрашенное желтое соединение [4]. Тиокарбамид — высокоселективный реагент для обнаружения и фотометрического определения небольших количеств висмута в разнообразных материалах [5—7]. Еще более чувствительны и селективны производные тиокарбамида, например, о-толилтиокарбамид, применяемый для экстракционно-фотометрического определения висмута [8].

О,О-Диэтиловый эфир дитиофосфорной кислоты $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSSH}$ количественно осаждает ионы висмута в форме соединения $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_3\text{Bi}$ из кислых растворов. Образующийся осадок зеленовато-желтого цвета, с температурой плавления 55°C имеет постоянный состав, практически нерастворим в воде и кислотах, но хорошо растворим в органических растворителях. Растворы $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_3\text{Bi}$ в органических растворителях окрашены в зеленовато-желтый цвет и поглощают свет в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Растворы $[(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{PSS}]_3\text{Bi}$ в CCl_4 достаточно устойчивы и подчиняются закону Бера. Молярный коэффициент поглощения при 330 нм равен $1,6 \cdot 10^4$, а при 400 нм — $4,5 \cdot 10^3$. Диэтилдитиофосфорную кислоту в форме никелевой соли применяют для гравиметрического, титриметрического и экстракционно-фотометрического определения висмута в присутствии ряда элементов [9].

Висмутол I и висмутол II образуют с ионами Bi^{3+} в кислой среде красный осадок; ионы других металлов образуют осадки

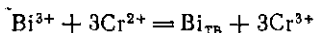
другого цвета. Реагенты применяют для идентификации висмута после его отделения от других элементов [10].

1,5-Дифенилтиокарбазон (дитизон), динафтилтиокарбазон и их многочисленные производные образуют с ионами висмута интенсивно окрашенные соединения, экстрагируемые хлороформом и другими органическими растворителями [11, 12]. Дитизон, динафтилтиокарбазон и некоторые их производные являются ценными реагентами для экстракционно-фотометрического определения небольших количеств висмута.

Цинк восстанавливает ионы Bi^{III} (и Sb^{III}) в солянокислых растворах до металла черного цвета, который (после удаления цинка) нерастворим в соляной кислоте в отличие от Sn . Ионы серебра и ртути маскируют добавлением избытка KCN [13, 14].

Раствор станнита натрия Na_2SnO_2 восстанавливает соли висмута в щелочной среде с выделением темно-коричневого осадка элементного висмута.

Ионы двухвалентного хрома (растворы солей CrCl_2 , CrSO_4) количественно восстанавливают ионы висмута (III) до элементного состояния [15—17]. Реакция протекает строго стехиометрически по уравнению:



По окончании восстановления наблюдается резкий скачок потенциала платинового или вольфрамового индикаторного электрода. Это дает возможность потенциометрически титровать висмут в присутствии свинца, кадмия и других элементов.

Гексацианоманганат калия $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, раствор которого можно получить при взаимодействии соли Mn^{II} с избытком KCN , вызывает при добавлении к подкисленному раствору соли висмута выпадение черного осадка, вероятно, являющегося смесью оксида BiO и металлического висмута. Реагент при этом окисляется до $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$. Ионы Ag^+ , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} маскируют цианидом [18].

Следы висмута индуцируют восстановление Pb^{II} формальдегидом в присутствии избытка щелочи [19]. Это используют для обнаружения небольших количеств висмута в присутствии ионов Pb .

Обзор методов определения висмута приведен в литературе [4].

Комплексонометрическое определение висмута с использованием пирокатехинового фиолетового в качестве индикатора

Висмут образует с ЭДТА устойчивое растворимое соединение ($\lg \beta = 27,94$; 20°C , $\mu = 0,1$, KNO_3). В качестве индикатора наиболее перспективным признан пирокатехиновый фиолетовый, образующий при $\text{pH} = 2,0\text{—}2,5$ с висмутом комплекс синего цвета. Сам индикатор при этой кислотности окрашивает раствор в желтый цвет. Определению не мешают большие количества двухвалентных катионов, 5000-кратные количества Pb . Мешают Fe^{III} , Hg^{II} , Sb^{III} , V ,

Zr, Th, фосфаты, хлориды, тартраты, цитраты, оксалаты и фториды. Влияние Fe^{III} и Hg^{II} устраняют аскорбиновой кислотой. Можно восстановить Hg^{II} до элементной муравьиной кислотой.

Реактивы

ЭДТА, 0,01 М раствор.

Аммиак, 1 М раствор.

Сульфосалициловая кислота, 2%-й раствор.

Аскорбиновая кислота, 1%-й раствор.

Пирокатехиновый фиолетовый, 0,1%-й раствор.

Муравьиная кислота, 5%-й раствор.

Азотная кислота, плотностью 1,4 г/см³ и 0,1 М раствор.

Выполнение определения. Определение в присутствии железа (III). Анализируемую пробу растворяют в азотной кислоте плотностью 1,4 г/см³, упаривают до небольшого объема, переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют до метки 0,1 М азотной кислотой. Отбирают аликвотную часть, содержащую 10—15 мг висмута, разбавляют водой примерно до 50 мл, создают $\text{pH} = 2,0\text{--}2,5$ аммиаком по универсальной индикаторной бумаге. К раствору прибавляют 5 капель раствора сульфосалициловой кислоты и раствор аскорбиновой кислоты до обесцвечивания раствора и 1—2 мл избытка. На восстановление 4 мл Fe^{III} нужно около 1 мл раствора аскорбиновой кислоты. Вводят 1—2 капли раствора пирокатехинового фиолетового и титруют раствором ЭДТА до перехода синей окраски в лимонно-желтую.

1 мл 0,0100 М раствора ЭДТА эквивалентен 2,09 мг висмута.

Определение в присутствии ртути (II). К раствору нитратов, нейтрализованному аммиаком до $\text{pH} = 2\text{--}2,5$, прибавляют раствор муравьиной кислоты (по 1,5 мл на каждые 10 мг ртути и еще 0,5 мл избытка). Раствор нагревают до кипения, кипятят 1—2 мин, охлаждают, вводят 1—2 капли раствора пирокатехинового фиолетового и титруют, как описано при определении висмута в присутствии железа.

Фотометрическое определение висмута с помощью тиокарбамида

Висмут образует с тиокарбамидом соединения, которым приписывают различный состав: $\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4)_3\text{Cl}_3$, $\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4) \cdot (\text{NO}_3)_2\text{OH}$, $\text{Bi}(\text{CSN}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3$. Определение проводят в азотнокислой среде, оптимальная концентрация HNO_3 0,4—1,2 н., концентрация тиокарбамида 1%. Оптическая плотность растворов тиокарбамидных комплексов пропорциональна концентрации висмута в пределах 2—16 мкг/мл. Окраска растворов не изменяется приблизительно 1,5 ч. Метод применим для определения висмута в свинцовых и алюминиевых сплавах и многих других материалах.

Определению не мешают Pb, Cu и многие другие элементы. Мешают большие количества Sb^{III} , которая образует с тиокарбамидом желтое соединение; мешают также Au^{III} (бурое окрашивание) и большие количества Hg^{I} и Se^{IV} .

Определение висмута в алюминиевых сплавах

Сплав растворяют в соляной кислоте; при этом весь висмут, большая часть меди и свинца остаются в осадке. Осадок отфильтровывают, растворяют в азотной кислоте и в полученном растворе определяют висмут фотометрически. Метод пригоден для определения висмута в алюминиевых сплавах, содержащих 3,5—6% меди и 0,2—0,6% свинца.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата висмута, 1 мл соответствует 0,1 мг висмута. Растворяют 0,1115 г окиси висмута в 20 мл азотной кислоты (1:1) и осторожно разбавляют водой в мерной колбе емкостью 1 л.

Соляная кислота, разбавленная 1:1.

Азотная кислота, разбавленная 1:1 и 1:10.

Тиокарбамид, насыщенный раствор.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят стандартный раствор нитрата висмута с содержанием Вi 0,05—0,25 мг, по 7 мл азотной кислоты (1:1) при определении висмута в алюминиевых сплавах или (1:4) при определении висмута в свинце, по 10 мл раствора тиокарбамида, разбавляют растворы до метки водой и перемешивают. Измеряют оптическую плотность растворов на фотоэлектроколориметре с синим светофильтром и строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску алюминиевого сплава 0,1 г обрабатывают без нагревания 5 мл соляной кислоты в стакане емкостью 100—150 мл. При этом алюминий, магний и другие элементы переходят в раствор, весь висмут, а также большая часть свинца и меди остаются в остатке. По окончании реакции немедленно прибавляют 5 мл дистиллированной воды и нерастворимый остаток отделяют на маленьком фильтре, быстро промывая его два раза небольшими порциями горячей воды. Отфильтровывание и промывание остатка следует проводить возможно быстро, иначе результаты определения висмута окажутся заниженными. Промытый осадок растворяют на фильтре в 5—10 мл горячей азотной кислоты (1:1), собирая жидкость в мерную колбу емкостью 50 мл. Фильтр промывают небольшими порциями азотной кислоты (1:10), а затем водой. Промывные воды собирают в ту же колбу. В колбу вводят 10 мл раствора тиокарбамида и раствор разбавляют водой до объема 50 мл. Измеряют оптическую плотность раствора на фотоэлектроколориметре.

Содержание висмута находят по калибровочному графику.

Определение висмута в свинце

Висмут отделяют от большей части свинца осаждением в виде основного карбоната висмута. Ионы висмута количественно осаждаются из слабого азотнокислого раствора при $\text{pH} = 4,1 \pm 0,2$, а свинец осаждается в виде основной соли из разбавленного раствора и нитрата свинца при $\text{pH} = 6$. Определению не мешают

Zn, Cd, Co, Ni, Cu, As ($\leq 1\%$), Sn ($< 0,1\%$), Fe^{III} ($< 0,05\%$) и небольшие количества хлорид-ионов. Мешают ионы, образующие с тиокарбамидом окрашенное соединение. Влияние сурьмы устраняют введением в раствор винной кислоты.

Реактивы

Стандартный раствор нитрата висмута (см. предыдущую методику).

Азотная кислота, разбавленная 1:4 и 1:1.

Карбонат натрия, 2 н. раствор.

Винная кислота, кристаллическая.

Тиокарбамид, насыщенный раствор.

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строят, как описано в предыдущей методике.

Выполнение определения. Навеску свинца (1 г — при содержании висмута 0,005—0,05% и 10 г — при содержании висмута 0,0005—0,005%) растворяют в азотной кислоте (1:1) при нагревании. Избыток кислоты удаляют выпариванием, остаток растворяют в небольшом количестве дистиллированной воды и нейтрализуют раствором карбоната натрия до появления мути (выделение основных солей), после чего прибавляют еще 4—5 мл раствора карбоната натрия и кипятят смесь 1—2 мин. Полученный осадок содержит весь висмут и немного свинца.

По возможности полностью сливают жидкость с осадка через маленький фильтр и, не промывая, переносят фильтр вместе с осадком в стакан, в котором проводили растворение навески. Осадок растворяют в 5—10 мл азотной кислоты (1:4). Если возможно присутствие в свинце значительных количеств сурьмы, вводят 1—2 г винной кислоты. К полученному раствору в мерной колбе емкостью 50 мл прибавляют 10 мл раствора тиокарбамида, разбавляют водой до метки и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре.

Содержание висмута находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение висмута в сплавах на никелевой основе и в свинцовых концентратах с помощью *о*-толилтиокарбамида

Висмут образует окрашенные соединения с *N*-фенилзамещенными тиокарбамида: *о*-толил-, дифенил-, ди-*о*-толил- в присутствии анионов Γ^- , SCN^- , ClO_4^- . Наиболее чувствительно и селективно определение висмута с помощью *о*-толилтиокарбамида в присутствии перхлорат-ионов и хлорной кислоты. Образуется соединение $\text{BiR}_5(\text{ClO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, которое экстрагируется дихлорэтаном и хлороформом из растворов 1—6,5 *M* HClO_4 в присутствии около 3 г-ион/л ClO_4^- ; молярный коэффициент поглощения дихлорэтановых растворов $1,14 \cdot 10^4$. Экстракты имеют максимум светопоглощения при 425—430 нм. Определению висмута не мешают большие

количества никеля, кобальта, свинца, железа, умеренные количества цинка (2,5 мг), меди (1 мг), индия (5 мг). Метод применен для определения $(3,3-6) \cdot 10^{-3}\%$ Вi в металлическом никеле, $2,6 \cdot 10^{-3}\%$ Вi в сплаве на основе никеля и $2,7 \cdot 10^{-2}\%$ Вi в свинцовом концентрате.

Реактивы

Стандартный раствор перхлората висмута, 1 мл соответствует 10 мкг висмута.

Перхлорат натрия, 3 М раствор.

Хлорная кислота, 42%-ный раствор.

o-Толуилтиокарбамид, 0,03 М раствор в дихлорэтано (хлороформе).

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 10—100 мкг висмута с интервалом 20 мкг, по 5 мл растворов перхлората натрия и хлорной кислоты и экстрагируют 1 мин 5 мл раствора реагента. Экстракт отделяют и измеряют его оптическую плотность при 480 нм и толщине слоя 1 см относительно воды. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску никелевого сплава или свинцового концентрата 0,5—1 г, содержащую 10—100 мкг висмута, растворяют в 10 мл хлорной кислоты и упаривают до появления белых паров. Раствор переносят в делительную воронку и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика, однако больше хлорную кислоту не вводят. Рекомендуется экстракт промыть хлорной кислотой, а затем измерять его оптическую плотность. Содержание висмута находят по калибровочному графику.

Литература

1. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе, изд. 2-е. М., Издатинлит, 1960, 580 с.
2. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., «Химия», 1970, с. 307—311.
3. Бусев А. И. ЖАХ, 1953, т. 8, с. 299—301.
4. Бусев А. И. Аналитическая химия висмута. М., Изд. АН СССР, 1953, 382 с.
5. Лурье Ю. Ю., Гинзбург Л. Б. Зав. лаб., 1949, т. 15, с. 21—30.
6. Бусев А. И. Зав. лаб., 1950, т. 16, с. 103—104.
7. Бусев А. И., Корец Н. П. Зав. лаб., 1949, т. 15, с. 30—34.
8. Бусев А. И., Шведова Н. В., Акимов В. К., Фурсова Э. Г. ЖАХ, 1969, т. 24, с. 1833—1837.
9. Иванюгин М. И., Бусев А. И. Научные доклады высшей школы. Химия и хим. технология, 1958, № 1, с. 73—78.
10. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M. Z. anal. Chem., 1957, Bd. 154, S. 262—267.
11. Бусев А. И., Бажанова Л. А. ЖНХ, 1961, т. 6, с. 2210—2215, с. 2805—2808.
12. Бусев А. И., Бажанова Л. А. ЖАХ, 1961, т. 16, с. 399—403.
13. Karaoglanov Z. Z. anal. Chem., 1938, Bd. 114, S. 81—115.
14. Тананаев Н. А., Тананаева А. В. ЖПХ, 1935, т. 8, с. 1457—1460.
15. Бусев А. И. ДАН СССР, 1950, т. 74, с. 55—56.
16. Бусев А. И. ЖАХ, 1951, т. 6, с. 178—185.
17. Бусев А. И. Применение соединенный двухвалентного хрома в аналитической химии. М., изд. ВИНТИ, 1960, с. 73—75.
18. Тананаев Н. А. Z. anal. Chem., 1936, Bd. 105, S. 419—422.
19. Бусев А. И. ЖАХ, 1950, т. 5, с. 255—256.

СЕЛЕН Se и ТЕЛЛУР Te

Селен и теллур проявляют положительную валентность 2, 4 и 6, а также отрицательную валентность 2. Для аналитической химии наибольшее значение имеют соединения четырехвалентных селена и теллура [1].

Многие соединения селена и теллура в одинаковых валентных состояниях проявляют большое сходство между собой, а также с соответствующими соединениями серы.

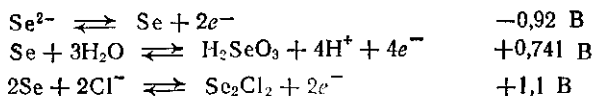
Элементные селен и теллур существуют в нескольких аллотропных модификациях. При восстановлении селенитов или при окислении селеноводорода H_2Se выделяется аморфный селен красного цвета. Эта модификация селена немного (на 0,05%) растворима в сероуглероде; растворима в растворах сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Из растворов в CS_2 селен выделяется в виде красно-коричневых моноклинных призм или игл. При нагревании до 90—100°C красная модификация селена переходит в серую модификацию (т. пл. 217°C, т. кип. 690°C). Серая модификация селена нерастворима в CS_2 и проводит электрический ток, причем электропроводность зависит от температуры и интенсивности освещения. Известна также стекловидная модификация аморфного селена, которая при 90°C переходит в кристаллическую.

В коллоидных растворах селен находится в аморфной форме. Коллоидные растворы селена имеют кирпично-красный цвет, их используют при фотометрическом определении этого элемента.

Для теллура известно несколько модификаций бурого или черного цвета. При восстановлении его соединений получается аморфный теллур буро-черного цвета. Он легко образует коллоидные растворы, используемые при фотометрических определениях, растворим в растворах сульфида аммония $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Стандартные электродные потенциалы в водных растворах при температуре 25°C имеют следующие значения (по отношению к стандартному водородному электроду):

Для селена



Для теллура



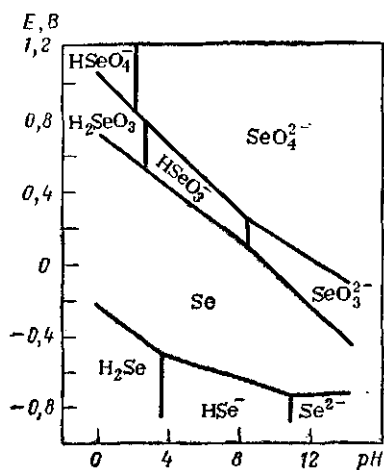


Рис. 8. Зависимость приближенных значений реальных потенциалов для селена от pH. Концентрация селена 10^{-2} М.

Важнейшие формы существования селена в различных валентных состояниях и соответствующие реальные окислительно-восстановительные потенциалы указаны на рис. 8.

При растворении селена и теллура в азотной кислоте образуются селенистая и теллуристая кислоты. Теллур растворим в смеси азотной и соляной кислот с образованием теллуристой и теллуровой кислот. Одна соляная кислота не действует на теллур. Теллур растворим в концентрированной H_2SO_4 , из раствора интенсивно красного цвета при разбавлении выделяется черный теллур.

Селенистая кислота восстанавливается до красной модификации селена даже слабыми восстановителями

(соли двухвалентного железа, SO_2 , иодиды, органические кислоты, тиокарбамиды и др.). Для восстановления применяют гидразин, гидроксилламин, аскорбиновую кислоту, роданид аммония, тиокарбамид, хлориды олова (II), титана (III) или хрома (II), металлические цинк, магний, железо, медь и многие другие восстановители. Очень энергичные восстановители восстанавливают селен частично до H_2Se .

Теллуристая кислота восстанавливается до теллура более энергичными восстановителями (SnCl_2 , цинк и др.), чем селенистая кислота. Сернистая кислота восстанавливает теллуристую кислоту только в слабосолянокислых растворах и не восстанавливает в сильноокислых. Гидроксилламин восстанавливает теллуристую кислоту в аммиачных растворах и не восстанавливает в кислых растворах. Элементный теллур выделяется в виде порошка буровато-черного цвета.

Можно создать условия, при которых селенистая кислота восстанавливается, например, хлоридом гидроксилламина или KI до элементарного селена, а теллуристая кислота остается в растворе.

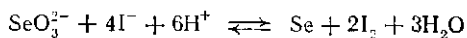
При пропускании сероводорода через подкисленный соляной кислотой раствор селенистой кислоты выделяется на холоду желтый осадок, при нагревании — оранжевый осадок (смесь серы и селена), растворимый в растворах сульфида аммония.

Двуокись серы восстанавливает селенистую кислоту до красной модификации селена уже на холоду в среде разбавленной и концентрированной соляной кислоты [2]. Теллуристая кислота восстанавливается в среде 10%-й соляной кислоты при нагревании, восстановление на холоду не идет. Селенистая кислота также восста-

наливается в среде 50%-й H_2SO_4 , теллуристая кислота при этом не восстанавливается.

Для количественного восстановления селенистой кислоты иногда применяют раствор SO_2 в ацетоне.

На реакции восстановления селенистой кислоты



основаны различные методы обнаружения, фотометрического и титриметрического определения селена.

Аскорбиновая кислота количественно восстанавливает селенистую кислоту в среде 0,1 н. соляной кислоты до элементарного состояния (при этом образуется дегидроаскорбиновая кислота). На 1 моль H_2SeO_3 расходуется 2 моль аскорбиновой кислоты. На этой реакции основан микротитриметрический метод определения селена в продажном селене. Избыток аскорбиновой кислоты оттитровывают раствором иода в присутствии крахмала.

Роданид аммония восстанавливает селенистую кислоту в солянокислых растворах (приблизительно 0,5 н. HCl) при кипячении. Теллуристая и теллуровая кислоты при этом не восстанавливаются.

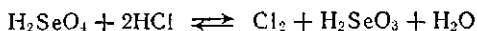
Тиокарбамид восстанавливает селенистую кислоту в подкисленных растворах до элементарного селена. Теллуристая кислота образует с тиокарбамидом растворимые комплексные соединения желтого цвета, которые используют для фотометрического определения теллура [3]. В растворах находятся комплексные ионы двухвалентного теллура $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4]^{2+}$. При подщелачивании этих растворов выделяется осадок элементарного теллура черного цвета.

Для совместного выделения селена и теллура применяют SnCl_2 , соли гидразина или же раствор SO_2 и соли гидразина. Гидразин применяют для отделения селена от теллура [4].

Для окисления селенистой кислоты в растворах до селеновой кислоты необходимы более энергичные окислители, чем для окисления сернистой кислоты.

Селеновая кислота, в отличие от селенистой, восстанавливается с трудом, только энергичными восстановителями (TiCl_3 , CrCl_2 , гипофосфористая кислота и др.). Сероводород, сернистый ангидрид и другие мягкие восстановители не восстанавливают селеновую кислоту.

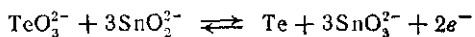
Селеновая кислота H_2SeO_4 взаимодействует с концентрированной (12 M) соляной кислотой:



Реакция обратима. В щелочной среде хлор окисляет H_2SeO_3 до H_2SeO_4 .

Теллуровая кислота, как и селеновая кислота, восстанавливается только энергичными восстановителями. При восстановлении оловом, SnCl_2 или гипофосфитом натрия в кислой среде выделяется черный осадок элементарного теллура.

Станнит восстанавливает в сильнощелочной среде теллулаты (и теллуриты) до элементарного теллура:



Селен и теллур образуют газообразные селеноводород H_2Se и теллуrowодород H_2Te . В водных растворах селеноводород проявляет себя как несколько более сильная кислота, чем сероводород (для H_2Se при 18°C $pK_1 = 3,77$ и $pK_2 = 11,0$, а для H_2S при 25°C $pK_1 = 7,2$ и $pK_2 = 14,0$). Для теллуристоводородной кислоты H_2Te $pK = 3,0$ при 25°C .

Способность к окислению увеличивается в последовательности H_2S , H_2Se , H_2Te . Эти соединения окисляются кислородом воздуха.

Теллуrowодород H_2Te самопроизвольно разлагается на H_2 и Te . Водные растворы H_2Te малоустойчивы, легко окисляются кислородом воздуха с выделением черного теллура.

Селениды и теллуриды металлов по свойствам напоминают сульфиды. Растворы селенидов и теллуридов щелочных металлов при стоянии окисляются кислородом воздуха, при этом они мутнеют вследствие выделения элементарных селена и теллура.

Соли щелочных и щелочноземельных металлов селенистоводородной и теллуристоводородной кислот растворимы в воде. Селениды и теллуриды других металлов мало растворимы. Теллурид серебра менее растворим, чем сульфид серебра.

Полиселениды и полителлуриды имеют красный цвет.

Двуокись селена SeO_2 имеет кислотный характер. При ее растворении в воде образуется слабая селенистая кислота H_2SeO_3 ($pK_1 = 2,46$; $pK_2 = 7,3$).

Растворы селенитов натрия или калия имеют щелочную реакцию.

Селениты большинства металлов мало растворимы в воде, но растворяются в растворах сильных кислот.

Хлорид бария осаждает из растворов селенитов щелочных металлов белый осадок BaSeO_3 , растворимый в азотной или соляной кислотах ($pL_{\text{BaSeO}_3} = 7,0$).

Ацетат свинца осаждает PbSeO_3 белого цвета, плохо растворимый в соляной или азотной кислотах ($pL_{\text{PbSeO}_3} = 7,0$).

Нитрат серебра образует белый осадок Ag_2SeO_3 .

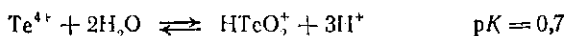
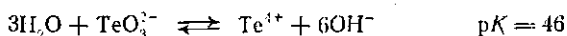
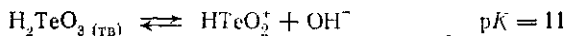
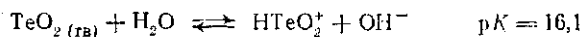
Нитрат закисной ртути $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ в разбавленной азотной кислоте образует кристаллический осадок Hg_2SeO_3 , который пригоден для микросталлоскопического обнаружения селена.

Двуокись теллура TeO_2 (белого цвета) имеет амфотерный характер, растворимый в соляной кислоте и в растворах гидрооксидов щелочных металлов. В воде TeO_2 растворяется мало. При разбавлении раствора в кислоте водой выделяется осадок TeO_2 .

Теллуристая кислота H_2TeO_3 является слабой кислотой ($pK_1 = 2,5$; $pK_2 = 7,7$). Растворимость теллуристой кислоты невелика.

Она осаждается из ацетатного буферного раствора и сравнительно малорастворима в сильных кислотах, при этом образуются главным образом ионы TeOON^+ , а также Te^{4+} . В 1 н. соляной кислоте или 1 н. хлорной кислоте растворимость теллуристой кислоты составляет 0,01 моль/л. В щелочных растворах существуют ионы TeO_3^{2-} .

Для соединений Te^{IV} изучены следующие равновесия:



Большинство солей теллуристой кислоты малорастворимо в воде. Теллуриды растворимы в сильных кислотах.

Хлорид бария осаждает из растворов теллурита белый осадок, растворимый в разбавленной азотной кислоте.

Теллур (IV) количественно окисляется до Te^{VI} бихроматом калия в сернокислой среде. На этом основан титриметрический метод определения теллура [5].

Селеновая кислота H_2SeO_4 по силе приближается к серной кислоте. Селенаты большинства металлов растворимы в воде. Мало растворимы BaSeO_4 , SrSeO_4 , PbSeO_4 ($pL_{\text{BaSeO}_4} = 7,0$; $pL_{\text{SrSeO}_4} = 5,0$).

Теллуровая кислота $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — бесцветное кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде. Она является слабой кислотой ($K_1 = 2 \cdot 10^{-8}$; $K_2 = 5 \cdot 10^{-11}$). Известны соли Ag_6TeO_6 или Hg_3TeO_6 , отвечающие шестисновной (ортотеллуровой) кислоте H_6TeO_6 . Теллулаты большинства металлов малорастворимы в воде. Теллулат калия $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ хорошо растворим в воде, а $\text{Na}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$ растворим мало. При нагревании $\text{H}_2\text{TeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ разлагается H_2TeO_4 .

Шестивалентный теллур не образует катионов.

Для обнаружения и количественного определения селена и теллура применяют ряд органических реагентов различных классов.

3,3'-Диаминобензидин взаимодействует с селенистой кислотой при $pH = 2-3$ с образованием дифенилпиазселенола желтого цвета [6, 7]. Реагент применяют для экстракционно-фотометрического определения селена [6-9].

3,3'-Диаминобензидин позволяет определять микрограммовые количества селена в присутствии граммовых количеств мышьяка (без отделения) [7, 8]. Реагент дает возможность определять селен в арсениде галлия без его отделения [8]. Большие количества индия мешают определению селена. В этом случае селен (микрограммовые количества) выделяют восстановлением смесью SnCl_2

и гипофосфита в солянокислом растворе (1:7) в присутствии коллектора (мышьяк). Этот способ использован при анализе индия, антимоныда индия и арсенида индия.

Вместо 3,3'-диаминобензидина для фотометрического определения селена можно применять *о*-фенилендиамин [10, 11], который взаимодействует с селенистой кислотой при $\text{pH} = 1,5-2,5$ с образованием практически бесцветного кристаллического соединения, экстрагируемого толуолом. Оптическую плотность толуольного экстракта измеряют при 335 нм. Определению не мешает большое число ионов. Мешают только Fe^{III} , Sn^{IV} и I^- . Ионы железа(III) маскируют ЭДТА.

Некоторые органические реагенты, содержащие сульфгидрильную группу $-\text{SH}$, взаимодействуют с селенистой кислотой с образованием окрашенных соединений. К числу таких реагентов принадлежит 2-меркаптобензимидазол. При добавлении 1%-го этанольного раствора реагента к разбавленному раствору селенистой кислоты в 1—3 *М* соляной кислоте появляется желтая окраска [12]. Образующееся соединение хорошо экстрагируется смесью бутилового спирта и хлороформа (1:5), причем окраска экстракта очень устойчива. При высоких концентрациях реагента и селенистой кислоты из раствора сразу же выделяется кристаллический осадок желтого цвета; осадок мало устойчив. Максимум светопоглощения экстрактов образующегося соединения селена находится при 330 нм, молярный коэффициент поглощения равен $1,05 \cdot 10^4$. Селенистая кислота взаимодействует с реагентом в молярном соотношении 1:4. Реагент применяют для фотометрического определения селена, при этом оптическую плотность измеряют не при максимуме светопоглощения образующегося соединения селена, когда поглощает также и сам реагент, а при 420 нм. Определению не мешают Hg , Ag , Au , Cd , Pb и др.; мешают Te , Bi , Cu .

При добавлении к кислому раствору *N*-(меркаптоацетил)-*n*-анизидина или *N*-(меркаптоацетил)-*n*-толуида раствора селенистой кислоты немедленно появляется желтая окраска, желтоватобурая муть или осадок (в зависимости от концентрации селенистой кислоты). Образующиеся соединения хорошо экстрагируются хлороформом, четыреххлористым углеродом, бензолом, толуолом, изоамиловым и изобутиловым спиртом. Экстракты окрашены в желтый цвет, они очень устойчивы. Лучше всего экстракцию проводить смесью бутилового спирта и хлороформа (1:5). Максимальная оптическая плотность экстрактов наблюдается в среде 0,05—0,5 *М* соляной кислоты. Из 6 *М* растворов соляной кислоты выделяется элементный селен. Максимум светопоглощения экстрактов находится при 315—320 нм. Молярный коэффициент поглощения равен $1,2 \cdot 10^3$. Реагенты взаимодействуют с селенистой кислотой в молярном соотношении 2:1, их применяют для фотометрического определения селена в различных технических материалах [13]. Мешают определению Te^{IV} , Cu^{II} , Bi^{III} и Mo^{VI} .

Соль селена(II) $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Se$ представляет собой кристаллическое, очень устойчивое соединение желтого цвета, растворимое в органических растворителях [14].

Диэтилдитиокарбамат натрия и другие производные дитиокарбаминовой кислоты являются ценными реагентами для экстракционно-фотометрического определения теллура. Диэтилдитиокарбаматный метод позволяет определять микрограммовые количества теллура в присутствии до 0,5 г мышьяка без отделения [15]. Для повышения чувствительности диэтилдитиокарбамат теллура в четыреххлористом углероде переводят в диэтилдитиокарбамат меди. Большие количества индия и галлия мешают определению теллура. Поэтому при определении следов теллура в индии и арсенидах индия и галлия теллур выделяют восстановлением смесью $SnCl_2$ и гипофосфита в солянокислом растворе (1:7) с использованием коллектора (мышьяка). Более перспективны производные карбаминовых кислот, содержащие гетероциклические заместители [16].

Висмутол II взаимодействует с теллуристой кислотой при $pH = 3,3-4,4$ с образованием желтого соединения [17, 18]. Селенистая кислота также образует с висмутолом II окрашенное в желтый цвет соединение, которое, однако, экстрагируется очень медленно.

Селен и теллур образуют комплексы желтого цвета с 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтионом-2, растворимые в хлороформе и бензоле. Найдены условия раздельного экстракционно-фотометрического определения селена и теллура [19].

Теллур(IV) в солянокислых, бромистоводороднокислых и иодистоводороднокислых растворах находится в форме галогенидных комплексных ионов. Из таких растворов были выделены в кристаллическом виде различные соединения, содержащие анионы TeX_6^{2-} ($X=Cl, Br, I$) и катионы щелочных металлов или органические катионы. Комплексный иодид TeI_6^{2-} используют для фотометрического определения теллура в стали [20].

Диантипирилметан, диантипирилметилметан, диантипирилпропилметан и диантипирилфенилметан осаждают из бромистоводороднокислых растворов соединения теллура(IV). На реакции образования некоторых из этих соединений основан экстракционно-фотометрический метод определения теллура в металлическом свинце и других материалах [21—23].

Хлоридные комплексы теллура(IV) не осаждаются производными пиразолона, но количественно экстрагируются в их присутствии дихлорэтаном. Ионы селена(IV) из солянокислых растворов не осаждаются и не экстрагируются в присутствии производных пиразолона. Это позволяет легко разделять теллур и селен. Хлоротеллуристая кислота в присутствии роданина Б экстрагируется из растворов в 5—7%-й соляной кислоте смесью (2:1) бензола с диэтиловым эфиром. По интенсивности флуоресценции экстракта

в ультрафиолетовом свете находят содержание теллура [24]. Родамин 6Ж менее пригоден для определения теллура, чем родамин Б.

Бутилродамин Б — высокочувствительный реагент для экстракционно-фотометрического определения теллура [25]. Он позволяет определять более $10^{-4}\%$ Те. Соединение бутилродамина Б с бромидным анионным комплексом теллура экстрагируют смесью бензола и диэтилового эфира (3:1). Мешают In, Sb, Au, Hg, большие количества ионов Fe^{III} и Cu^I . При определении теллура в минеральном сырье его выделяют (одновременно с селеном) гипофосфитом из 6 н. соляной кислоты, используя мышьяк как коллектор, или же трихлоридом титана из среды 2,5 М серной кислоты и 2,5 н. соляной кислоты.

Для определения селена и теллура применяют полярографический [26, 27] и экстракционно-полярографический [28] методы.

Гравиметрическое определение селена в сталях

Восстанавливают селен до элементного состояния двуокисью серы и взвешивают после высушивания при 105°C .

Реактивы

Соляная кислота, плотностью $1,19\text{ г/см}^3$ и разбавленная 1:1.

Азотная кислота плотностью $1,4\text{ г/см}^3$.

Двуокись серы, получают при действии концентрированной H_2SO_4 на Na_2SO_3 .

Этанол, 96%-ный.

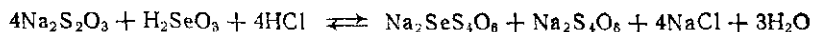
Диэтиловый эфир.

Выполнение определения. Навеску стали 5 г (0,1—0,5% Se) или 2 г (0,5—1% Se) растворяют в 60 мл смеси соляной и азотной кислот. Раствор выпаривают на водяной бане досуха (не прокаливая), приливают 20 мл соляной кислоты (1:1), 20 мл воды и при медленном нагревании растворяют соли. Отфильтровывают кремневую кислоту и отбрасывают. В фильтрат добавляют 60 мл концентрированной соляной кислоты и разбавляют водой до объема 100 мл. Через солянокислый раствор пропускают газообразную двуокись серы, перемешивая раствор для ускорения коагуляции осадка селена. Раствор с осадком оставляют на ночь, затем отфильтровывают на стеклянном фильтре № 3 или № 4 и осадок промывают соляной кислотой (1:1), потом теплой водой до удаления кислоты, а под конец промывают три раза этанолом и один раз эфиром и высушивают до постоянной массы при 105°C .

Определение селена и теллура в рудах и продуктах их переработки

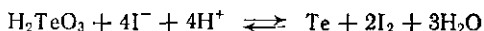
Селен и теллур разделяют с помощью гидразина в 9,5 н. солянокислом растворе. Метод определения селена основан на взаимодействии селенистой кислоты с избытком титрованного раствора

тиосульфата:



Непрореагировавший тиосульфат оттитровывают раствором иода.

Теллур определяют по реакции взаимодействия теллуристой кислоты с избытком иодида калия:



Малые количества селена и теллура выделяют в присутствии коллектора (Hg_2Cl_2).

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,42 г/см³.

Смесь брома и четыреххлористого углерода (2:3).

Серная кислота, концентрированная.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³, 5%-й раствор и разбавленная 2:100.

Хлорид ртути(II), раствор с концентрацией Hg 1 мг/мл.

Хлорид олова(II), кристаллический $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 20%-й раствор в 20%-й соляной кислоте.

Гидразин солянокислый, 10%-й раствор.

Карбамид.

Тиосульфат натрия, 0,02 н. раствор.

Иод, 0,02 н. раствор.

Иодид калия, 30%-й раствор.

Выполнение определения. Растворение анализируемого материала. К 1,0—10 г тонкоизмельченного материала в стакане из жаростойкого стекла емкостью 300—800 мл прибавляют 8—30 мл смеси брома и четыреххлористого углерода и оставляют на 10—20 мин; вводят при перемешивании малыми порциями 10—75 мл азотной кислоты и оставляют раствор на холоду. Затем осторожно нагревают и упаривают раствор до небольшого объема. После полного разложения вещества прибавляют 10—60 мл серной кислоты и упаривают раствор до появления паров H_2SO_4 . Охлаждают остаток, прибавляют немного холодной воды и вновь упаривают до начала выделения паров H_2SO_4 . Эту операцию повторяют до полного удаления окислов азота и органических веществ.

Остаток растворяют в 60—200 мл воды и 10—50 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ при кипячении в стакане под стеклом в течение 5—10 мин. Нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают горячей водой. В зависимости от навески объем раствора доводят до 100—300 мл, добавляя соляную кислоту до ее концентрации 15% (объемн.) и нагревают раствор до кипения. В кипящий раствор вводят 5 мл раствора хлорида закисной ртути и восстанавливают ионы железа(III), прибавляя небольшими порциями 20%-ный раствор хлорида олова(II). После обесцвечивания раствора добавляют избыток восстановителя 3—10 мл, немного

фильтрбумажной массы, кипятят смесь 5 мин и оставляют на 10 мин при температуре, близкой к кипению. Осадок селена и теллура отфильтровывают через тампон из фильтрбумажной массы и промывают его 3—4 раза горячей соляной кислотой (2:100).

Разделение селена и теллура. Осадок селена и теллура помещают в стакан, в котором проводили осаждение, приливают 20 мл концентрированной соляной кислоты и 4—5 капель азотной кислоты; разрыхляют фильтр и нагревают на водяной бане до растворения осадка (побеление фильтра). Прибавляют 40 мл концентрированной соляной кислоты, 50 мл воды, нагревают раствор почти до кипения и прибавляют 15—20 мл раствора гидразина; перемешивают смесь и оставляют стоять 4 ч в теплом месте. Осадок селена отфильтровывают через двойной фильтр и промывают 7—8 раз горячей 5%-ной соляной кислотой.

Для выделения теллура фильтрат разбавляют водой до объема 250 мл, добавляют немного фильтрбумажной массы, нагревают до кипения, добавляют 0,3 г хлорида олова(II) и кипятят до полного просветления раствора. Выделившийся осадок теллура отделяют на двойном фильтре и промывают 7—8 раз горячей 5%-ной соляной кислотой.

Определение селена. Фильтр с осадком селена переносят в стакан, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, фильтр разрыхляют стеклянной палочкой, добавляют 3—4 капли азотной кислоты и нагревают смесь на водяной бане до полного растворения осадка. Прибавляют к раствору 150 мл воды, вводят 4 г карбамида и кипятят 2—3 мин. Охлаждают раствор до комнатной температуры, прибавляют 10—20 мл раствора тиосульфата натрия, избыток которого титруют раствором иода в присутствии крахмала.

Определение теллура. Фильтр с осадком теллура переносят в колбу, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 3—4 капли азотной кислоты и нагревают на водяной бане до полного растворения осадка. Прибавляют к раствору 100 мл воды, вводят 4 г карбамида и кипятят 2—3 мин. Затем раствор охлаждают, прибавляют 10 мл раствора иодида калия и титруют иод раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала до перехода синей или темно-вишневой (в зависимости от содержания теллура) окраски в светло-желтую.

Бихроматометрическое определение теллура в теллуридах кадмия, цинка и ртути

Метод основан на окислении в сернокислой среде Te^{IV} до Te^{VI} бихроматом калия. Конечную точку устанавливают с помощью фенилантраниловой кислоты. В присутствии соляной кислоты необходимо вводить сульфат марганца(II) для предотвращения индуцированной реакции окисления хлорид-ионов бихроматом калия:

Реактивы

Бихромат калия, 0,05 н. раствор, 1 мл соответствует 3,19 мг Те.

Соль Мора, 0,05 н. раствор.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Фосфорная кислота, 85%-ный раствор.

Фенилантраниловая кислота, 0,1%-ный раствор.

Выполнение определения. Навеску 0,1 г растертого теллурида растворяют при нагревании на плитке с закрытой спиралью в 10 мл серной кислоты. По охлаждении раствор смешивают с 50 мл воды, добавляют 25,0 мл раствора бихромата калия и оставляют на 10—15 мин. Затем вводят 5 мл H_3PO_4 , 2—3 капли раствора фенилантраниловой кислоты и титруют солью Мора до перехода красно-фиолетовой окраски в чисто-зеленую.

Спектрофотометрическое определение селена в продуктах металлургического производства с помощью о-фенилендиамина

Соединение Se^{IV} с о-фенилендиамином экстрагируется из более кислой среды, чем соединение с 3,3'-диаминобензидином, что делает этот реагент более селективным. Многие элементы, мешающие вследствие гидролиза определению селена с помощью 3,3'-диаминобензидина, не мешают его определению с помощью о-фенилендиамина. Влияние железа и висмута легко устраняют связыванием их в кислой среде ($\text{pH} = 1-2$) в комплексы с фосфорной кислотой и ЭДТА. Это позволяет определять селен в сложных по составу продуктах цветной металлургии без его отделения.

Реактивы

Стандартный раствор селена, 1 мл соответствует 5 мкг селена.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота, разбавленная 1:1 и 2%-ный раствор.

Фосфорная кислота, 85%-ный раствор.

Муравьиная кислота, 85%-ный раствор.

ЭДТА, 0,1 М раствор.

Аммиак, 25%-ный раствор.

о-Фенилендиамин, 1%-ный раствор.

Толуол.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 50 мл вводят 2,5—15 мкг селена с интервалом 2,5 мкг, прибавляют 1 мл муравьиной кислоты, 5 мл фосфорной кислоты, 0,5 мл раствора ЭДТА и устанавливают $\text{pH} = 1$, прибавляя по каплям раствор аммиака. Приливают 3 мл раствора о-фенилендиамина и оставляют на 20 мин, после чего перепосылают раствор в делительную воронку, вводят 5 мл толуола и экстрагируют в течение 2 мин. Экстракт сливают в сухую пробирку и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре при 335 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно экстракта холостого опыта. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Анализируемую пробу (0,25—1 г) помещают в коническую колбу емкостью 100 мл, прибавляют 20 мл

азотной кислоты и оставляют на холоду (в случае сульфидных продуктов). Затем нагревают до разложения навески, упаривают раствор до 4—5 мл, прибавляют 20 мл H_2SO_4 (1:1) и нагревают до выделения белых паров. Приливают 5 мл воды и снова нагревают до появления белых паров. После вторичного упаривания прибавляют 15—20 мл воды и нагревают раствор до кипения. По охлаждении раствор фильтруют в мерную колбу емкостью 50 мл, промывают осадок сначала 2%-ным раствором серной кислоты, а затем водой. Фильтрат разбавляют водой до метки и тщательно перемешивают. Аликвотную часть раствора переносят в коническую колбу емкостью 100 мл, разбавляют водой (конечный объем не должен превышать 30—35 мл) и далее поступают так же, как при построении калибровочного графика. Содержание селена находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение селена с помощью 3,3'-диаминобензидина без экстракции

Метод основан на способности ионов SeO_3^{2-} реагировать с 3,3'-диаминобензидином с образованием в нейтральной, щелочной или кислой среде окрашенного в желтый цвет дифенилпиазселенола, плохо растворимого в воде. Дифенилпиазселенол устойчив в кислых, нейтральных и щелочных растворах. Он хорошо экстрагируется при $\text{pH} = 6-7$ толуолом и другими органическими растворителями (при $\text{pH} \leq 5$ экстракция идет хуже).

Светопоглощение разбавленных водных растворов дифенилпиазселенола подчиняется закону Бугера—Ламберта—Бера в интервале концентраций Se 0,25—2,5 мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения составляет при 347—349 нм $1,02 \cdot 10^4$ (при кислотности 0,1 н.). Окраска растворов развивается в этих условиях через 50 мин и сохраняется постоянной 5 ч. Определению не мешают ионы Al, Ba, Ca, Cd, Co, K, Cr^{III} , Mg, Mn, Mo^{VI} , Ni, Te^{IV} , Na, NH_4^+ , Zn, Br, Cl, NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , а также цитрат-, оксалат- и тартрат-ионы. Ионы железа (III) маскируют фторидом или оксалатом.

Реактивы

3,3'-Диаминобензидин, 0,1%-ный раствор тетрахлоргидрата в разбавленной соляной кислоте.

Соляная кислота, 5 н. раствор.

Стандартный раствор селенистой кислоты, 1 мл соответствует 20 мкг селена.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 50 мл вводят 0,5; 1; 2; 3; 4 и 5 мл стандартного раствора селенистой кислоты, 25 мл раствора реагента и добавлением 5 мл соляной кислоты создают общую кислотность в конечном объеме 0,1 н. Разбавляют растворы водой до метки и через 1 ч измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре с низким светофильтром ($l = 1$ см). По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят все необходимые реактивы, измеряют оптическую плотность, как указано выше, и по калибровочному графику находят содержание селена.

Экстракционно-фотометрическое определение селена с помощью 3,3'-диаминобензидина

Толуольный экстракт дифенилпиазселенола имеет два максимума светопоглощения при 340 и 420 нм. 3,3'-Диаминобензидин в толуоле имеет максимум светопоглощения при 340 нм. Поэтому оптическую плотность растворов дифенилпиазселенола в толуоле измеряют при 420 нм. Мешают определению VV , Fe^{III} , Cu^{II} и другие окислители, которые образуют с реагентом окрашенные продукты. Для маскировки всех мешающих ионов, за исключением VV , применяют ЭДТА. При экстрагировании все окрашенные ионы остаются в водном растворе. Мешают также вещества, восстанавливающие ионы селена (IV).

Метод позволяет определять селен в теллуре, мышьяке, сере, индии, меди и нержавеющей стали, некоторых полупроводниковых соединениях и рудах.

Этим методом можно определять $1 \cdot 10^{-4}\%$ селена при навеске анализируемого материала 1 г. Чувствительность определения селена может быть несколько повышена, если вместо светопоглощения толуольного экстракта дифенилпиазселенола измерять его флуоресценцию. Дифенилпиазселенол сильно флуоресцирует при 580 нм, в то время как 3,3'-диаминобензидин флуоресцирует при 420 нм. Для выполнения определения толуольный экстракт (10 мл) облучают от источника, дающего свет в области 420 нм, и измеряют возникающую флуоресценцию при 550—600 нм. Содержание селена вычисляют относительно стандарта, содержащего 0,5 мкг Se в 10 мл.

Примечание. Нафтильный аналог 3,3'-диаминобензидина обладает большей чувствительностью в отношении Se как в спектрофотометрическом, так и в флуоресцентном варианте.

Реактивы

Стандартный раствор селенита натрия, 1 мл соответствует 2 мкг селена.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1 : 7.

Азотная кислота плотностью 1,5 г/см³.

Аммиак, раствор, разбавленный 1 : 1.

ЭДТА, 2,5%-ный и 0,1 М растворы.

Муравьиная кислота, раствор, разбавленный 1 : 9.

Хлорид олова(II), 10 г препарата растворяют при нагревании в 4 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и разбавляют 16 мл воды; применяют свежеприготовленный раствор.

Гипофосфит натрия, 10%-ный раствор в соляной кислоте (1 : 7).

Карбамид, 5%-ный раствор.

Лимонная кислота, 25%-ный и 40%-ный растворы.

Арсенат натрия, раствор 1 мл соответствует 50 мг мышьяка.
Крезоловый красный, 0,1%-ный раствор в 20%-ном этаноле.
3,3'-Диаминобензидин, 0,5%-ный раствор (хранят в темном холодном помещении).

Толуол или бензол.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 50 мл вводят стандартный раствор, содержащий 1,0; 3,0; 5,0; 7,0 мкг селена. Добавляют по 40 мл воды, по 1 мл 2,5%-ного раствора ЭДТА, по 2 мл муравьиной кислоты, нейтрализуют раствором аммиака по крезоловому красному до $\text{pH} = 2-3$ (желтая окраска индикатора), вводят по 2 мл 0,5%-ного свежеприготовленного раствора 3,3'-диаминобензидина и оставляют на 30 мин. Прибавляют раствор аммиака до $\text{pH} = 8$ (фиолетовая окраска раствора индикатора), переносят в делительные воронки емкостью 75—100 мл, вводят до 11 мл толуола или бензола и экстрагируют окрашенное соединение 1 мин. Экстракты фильтруют через сухие бумажные фильтры в кюветы с толщиной слоя 3 см и измеряют их оптическую плотность на фотозлектроколориметре ФЭКН-54 при 415—420 нм относительно холостого раствора. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Определение селена в теллуре. Навеску мелко растертого теллура 1,0 г растворяют при нагревании в смеси 15 мл концентрированной соляной кислоты и 2 мл азотной кислоты. Раствор упаривают до очень небольшого объема (около 1 мл), прибавляют 20 мл воды, по охлаждению раствор переносят в мерную колбу емкостью 50 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают пипеткой 25 мл раствора, переносят в стакан емкостью 100 мл, разбавляют водой до объема 50 мл, прибавляют 3 мл 0,1 М раствора ЭДТА, 2 мл муравьиной кислоты, 10 мл 40%-ного раствора лимонной кислоты и добавляют раствор аммиака по каплям до $\text{pH} = 2,5-3,0$ (универсальная индикаторная бумага). Вводят 2 мл раствора 3,3'-диаминобензидина, доводят раствор до кипения, оставляют стоять при комнатной температуре 10 мин и затем охлаждают струей водопроводной воды. Устанавливают $\text{pH} = 7,0-8,0$, прибавляя раствор аммиака (выпавший вначале осадок теллуристой кислоты при этом должен раствориться), раствор переносят в делительную воронку емкостью 100 мл и экстрагируют дифенилпиазселенол 1 мин при помощи 11 мл бензола или толуола. Далее поступают так, как описано при построении калибровочного графика.

Определение селена в мышьяке. При умеренном нагревании растворяют 1,0 г мышьяка в 6 мл смеси равных объемов концентрированных азотной и соляной кислот, избегая бурной реакции. Раствор упаривают почти досуха, прибавляют 15—20 мл воды и нагревают до получения прозрачного раствора, по охлаждении разбавляют водой до 40 мл, вводят ЭДТА и муравьиную кислоту и далее поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Определение селена в индии. При умеренном нагревании растворяют 0,5 г индия в 3 мл азотной кислоты, раствор упаривают почти досуха. Остаток растворяют в 20 мл соляной кислоты (1:7), прибавляют раствор арсената натрия, 1 мл раствора хлорида олова(II), 10 мл раствора гипофосфита натрия

и немного фильтрбумажной массы (выделяющийся мышьяк служит коллектором). Раствор нагревают до кипения, кипятят 5—7 мин до появления осадка, разбавляют соляной кислотой (1:7) до 50 мл и оставляют на ночь.

На следующий день осадок отфильтровывают через тампон из фильтрбумажной массы и промывают 8—10 раз соляной кислотой (1:7). Промытый осадок вместе с тампоном переносят в стакан, в котором проводили осаждение, прибавляют 6 мл концентрированной соляной кислоты и 3—5 капель азотной кислоты. Стакан погружают в баню с горячей водой и выдерживают при 70—80°C до растворения осадка. К раствору прибавляют 10—15 мл горячей воды, 2 мл раствора карбамида для разрушения избытка окислителя, перемешивают и фильтруют через фильтр «белая лента»; фильтр промывают 2—3 раза теплой водой. К фильтрату добавляют 4 мл раствора лимонной кислоты, охлаждают и поступают, как описано при построении калибровочного графика.

Определение селена в арсениде и антимониде индия. При умеренном нагревании растворяют 0,5 г арсенида или антимонида индия в 6 мл смеси равных объемов соляной и азотной кислот и воды и упаривают почти досуха.

При анализе арсенида индия остаток растворяют при нагревании в 20 мл соляной кислоты (1:7), прибавляют 1 мл раствора хлорида олова(II), 10 мл раствора гипофосфита натрия и немного фильтрбумажной массы. В холостой раствор вводят дополнительно 1 мл раствора арсената натрия (50 мг мышьяка).

При анализе антимонида индия остаток растворяют при нагревании в 5 мл 25%-ного раствора лимонной кислоты, затем вводят 20 мл соляной кислоты (1:7), 0,5 мл раствора арсената натрия, 1 мл раствора хлорида олова(II), 10 мл раствора гипофосфита натрия и немного фильтрбумажной массы.

В обоих случаях раствор нагревают до кипения, кипятят 5—10 мин до появления осадка, разбавляют соляной кислотой (1:7) до объема 50 мл и оставляют на ночь. Затем поступают так, как описано при определении селена в металлическом индии, но в случае антимонида индия вместо 2 мл вводят 4 мл раствора 3,3'-диаминобензидина.

Определение небольших количеств селена в рудах

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и 3%-ный раствор.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Раствор As₂O₃, 1 мл соответствует 1 мг мышьяка.

Сульфат меди, CuSO₄·5H₂O кристаллический.

Гипофосфит калия или натрия, кристаллический.

Остальные реактивы см. в методике «Экстракционно-фотометрическое определение селена с помощью 3,3'-диаминобензидина».

Построение калибровочного графика. Калибровочный график строят как описано в методике.

Выполнение определения. Анализируемый материал (2 г) обрабатывают 40 мл азотной кислоты (при анализе сульфидных руд прибавляют 0,05—0,1 г KI или 0,1—0,2 г KClO_3) и оставляют смесь на сутки. Упаривают раствор до объема 5—10 мл, прибавляют 10 мл серной кислоты и упаривают до появления белых паров. Остаток растворяют в 5—10 мл воды и повторяют упаривание, после чего прибавляют 25—30 мл воды, нагревают до кипения и отфильтровывают нерастворимый остаток, собирая фильтрат в стакан емкостью 150 мл. Промывают осадок на фильтре 2—3 раза небольшими порциями горячей воды. Добавляют к фильтрату (50 мл) равный объем соляной кислоты, 1 мл раствора As_2O_3 и 0,1 г сульфата меди. Затем вводят в смесь немного фильтробумажной массы, нагревают до 80—90°C, в горячий раствор добавляют небольшими порциями при перемешивании гипофосфит калия или натрия до восстановления ионов Fe^{3+} и еще 1—2 г избытка.

Нагревают раствор до кипения, кипятят 10 мин и оставляют на 2—3 ч или до следующего дня. Отфильтровывают осадок, промывают его 4—5 раз горячей 3%-ной соляной кислотой и 3—4 раза водой. Растворяют осадок на фильтре в 5—8 мл смеси кислот (5 мл концентрированной азотной и 2—3 капли концентрированной соляной) и промывают фильтр водой. Прибавляют к раствору 2 мл серной кислоты и упаривают до появления белых паров. Остаток смывают в пробирку емкостью 10 мл. Для определения селена отбирают 3 мл раствора и далее анализ проводят, как указано в методике: «Экстракционно-фотометрическое определение селена с помощью 3,3'-диаминбензидина».

Фотометрическое определение теллура в стали с помощью иодида калия

Измеряют оптическую плотность растворов окрашенного в желтый цвет иодидного комплекса TeI_6^{2-} , имеющих два максимума поглощения при 285 и 333 нм. Определению мешают ионы Fe^{III} , Cu^{II} , V^{III} , Se^{IV} . От первых трех элементов теллур можно отделить восстановлением хлоридом олова(II). Селен при этом также переходит в осадок. Поэтому, если сталь содержит селен, последний необходимо отделить. Однако, как правило, стали всегда содержат либо только селен, либо теллур.

Оптимальные условия для определения теллура следующие: концентрация серной кислоты 1 н., иодида калия 0,2 М, продолжительность выдерживания — не менее 10 мин.

Реактивы

Стандартный раствор теллуристой кислоты, 1 мл соответствует 0,1 мг теллура.

Хлорид олова(II), 10%-ный раствор. Растворяют 100 г реагента при нагревании в 250 мл концентрированной соляной кислоты, а затем разбавляют раствор до объема 1 л водой.

Карбамид, кристаллический.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³ и разбавленная 1 : 20.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Иодид калия, 2 М раствор, свежеприготовленный.

Серная кислота, разбавленная 1 : 5.

Построение калибровочного графика. В мерные колбы емкостью 100 мл вводят 2; 4; 6; 8; 10 мл стандартного раствора теллуристой кислоты, по 25 мл воды; по 10 мл концентрированной соляной кислоты, по 10 мл раствора иодида калия, по 3 г карбамида, перемешивают и оставляют в темном месте на 20 мин. Затем измеряют оптическую плотность растворов на фотозлектроколориметре с синим светофильтром ($l = 1$ см) и строят калибровочный график.

Выполнение определения. При анализе стали навеску 0,5—1,0 г (в зависимости от содержания теллура) растворяют при умеренном нагревании в 50—100 мл серной кислоты. После полного растворения стружки нерастворимый остаток отфильтровывают и промывают несколько раз горячей водой. Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором проводили растворение, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты и 5—6 капель азотной кислоты и нагревают 2—3 мин до полного разложения нерастворимого остатка (иногда требуется повторное добавление азотной кислоты). Добавляют к раствору 25—30 мл горячей воды и отделяют фильтрбумажную массу, которую промывают несколько раз соляной кислотой (1:20). Фильтрат нагревают до кипения, вводят 3 г карбамида и раствор хлорида олова(II) сначала до обесцвечивания раствора и затем 5 мл избытка, кипятят 10 мин до коагуляции осадка теллура. Добавляют немного фильтрбумажной массы, нагревают раствор до кипения и дают ему постоять в теплом месте в течение 10—15 мин, после чего осадок отделяют на фильтре белая лента и промывают горячей соляной кислотой (1:20).

Фильтр с осадком помещают в стакан, в котором проводили осаждение теллура, добавляют 10 мл соляной кислоты плотностью 1,19 г/см³ и 5—6 капель азотной кислоты. Раствор нагревают, энергично встряхивая время от времени колбу. После полного растворения теллура раствор разбавляют до объема 30—40 мл, фильтруют в мерную колбу емкостью 100 мл через бумажный фильтр белая лента и промывают фильтр горячей водой. Далее поступают точно так, как при построении калибровочного графика. В качестве холостого раствора при измерении оптической плотности используют раствор, приготовляемый следующим образом: в мерную колбу емкостью 100 мл вводят 25—30 мл дистиллированной воды, 10 мл концентрированной соляной кислоты и 2 капли азотной кислоты, добавляют 3 г карбамида, 10 мл раствора иодида калия и разбавляют водой до метки.

Экстракционно-фотометрическое определение селена и теллура в самородной сере с помощью 5-меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтиона-2

Реагент образует с Te^{IV} и Se^{IV} окрашенные в желто-оранжевый цвет комплексные соединения, практически нерастворимые в воде, хорошо экстрагируемые хлороформом и бензолом. Реакция с теллуrom более чувствительна и протекает в широком интервале кислотности от 9 M по H_2SO_4 до $\text{pH} = 6$; молярный коэффициент поглощения $2,95 \cdot 10^4$ при $\lambda = 320$ нм. Селен образует соединение в более узком интервале pH до $\text{pH} = 2$. При $\text{pH} = 4,8-5,0$ экстрагируется только комплекс теллура и возможно экстракционно-фотометрическое определение теллура в присутствии 200-кратных количеств селена. В присутствии обоих элементов оптическая плотность хлороформного экстракта, полученного при $\text{pH} = 1,5$, соответствует суммарному содержанию селена и теллура. Содержание теллура находят по калибровочному графику, построенному при $\text{pH} = 4,8$. Для селена калибровочный график строят при $\text{pH} = 1,5$. Оптическую плотность, соответствующую содержанию селена, находят как разность оптических плотностей экстрактов, полученных при pH водной фазы соответственно 1,5 и 4,8. Для устранения влияния реагента оптическую плотность при $\text{pH} = 1,5$ измеряют относительно экстракта реагента.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота плотностью 1,84 г/см³.

Бром.

Буферный раствор, $\text{pH} = 1,5-2,0$ и $4,8-5,0$.

Хлороформ.

5-Меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиадиазолтион-2, свежеприготовленный, 0,1%-ный водный раствор.

Построение калибровочного графика. Для определения селена. В делительные воронки вводят по 10 мл буферного раствора с $\text{pH} = 1,5-2,0$, 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора селенистой кислоты, 2 мл раствора реагента и по 10 мл хлороформа. Окрашенный комплекс экстрагируют 2—3 мин, экстракт фильтруют через сухой бумажный фильтр в сухую кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре (светофильтр № 2) относительно экстракта реагента в хлороформе.

Для определения теллура. В делительные воронки вводят по 10 мл буферного раствора с $\text{pH} = 4,8-5,0$, 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора теллура (IV), 2 мл раствора реагента и по 10 мл хлороформа. Комплекс экстрагируют 5 мин, экстракт фильтруют, как описано выше, и измеряют его оптическую плотность в тех же условиях, но относительно хлороформа.

Выполнение определения. Навеску тонко растертой серы (1—2 г) в стакане емкостью 100 мл смачивают водой. Прибавляют 5—10 мл

азотной кислоты и осторожно несколько капель брома. Нагревают на водяной бане и повторяют добавление брома до полного разложения навески. Прибавляют 2—3 мл серной кислоты и нагревают до появления белых паров. Охлаждают, переносят в мерную колбу емкостью 25 мл и разбавляют водой до метки.

Для определения суммарного содержания селена и теллура отбирают аликвотную часть 10,0 мл, добавляют 2 мл раствора реагента и экстрагируют 10 мл хлороформа в течение 5—7 мин. После разделения фаз экстракт фильтруют через сухой бумажный фильтр в сухую кювету с толщиной слоя 1 см и оптическую плотность (D_c) измеряют на фотоэлектроколориметре (светофильтр № 2) относительно экстракта реагента в хлороформе.

Для определения содержания теллура в другой аликвотной части 10,0 мл устанавливают $pH = 4,8$ при помощи буферного раствора и после введения реагента экстрагируют комплекс теллура хлороформом. Определяют оптическую плотность экстракта в описанных выше условиях (D_1).

Оптическую плотность, соответствующую содержанию селена, находят как разность $D_c - D_1$. Содержание селена и теллура находят по калибровочным графикам.

Спектрофотометрическое определение теллура в селене с помощью 3,5-дифенилпиразолин-1-дитиокарбамата натрия

Метод основан на образовании соединения теллура с 3,5-дифенилпиразолин-1-дитиокарбаматом натрия, которое окрашено в желтый цвет и растворимо в хлороформе и четыреххлористом углероде. Соединение экстрагируется в широком интервале кислотности от 12 М по HCl до pH 9. Максимум светопоглощения хлороформных экстрактов находится при 415 нм. Кажущийся молярный коэффициент поглощения равен $2,04 \cdot 10^4$. Оптическая плотность экстрактов не изменяется длительное время.

При $pH \approx 8$ в присутствии тартрат-ионов возможно непосредственное определение микрограммовых количеств теллура при соотношении теллура и селена 1 : 100.

Определению мешают ионы всех элементов, реагирующих с дитиокарбаматами в указанных условиях. Можно замаскировать селен (более 1 г) и As, Bi, Cd, Ni, Fe^{III}, Cu, Mn^{II}, Pd^{II}, Sb, Sn, Zn (более 1 мг каждого) и другие элементы при экстракции более 2 мкг Те. Мешают также ионы Ti^{III} и Ti^{IV}. Последние могут быть удалены до начала работы экстракцией пиразолиндитиокарбаматов в сильнощелочной среде ($pH = 14$ и выше).

Метод применим для отделения и определения теллура в селенистой кислоте и полупроводниковом металлическом селене, а также в сере и фосфоре. Ионы селена и сопутствующих элементов маскируют цианидом, ЭДТА, тартратом в щелочной среде при $pH = 8-9$.

Реактивы

Стандартный раствор соединения теллура, 1 мл соответствует 1 мкг теллура.

Селенистая кислота. Селенистую кислоту подвергают очистке следующим образом. Навеску растворяют в воде, устанавливают $\text{pH} = 8,7\text{--}8,9$ 10%-ным раствором едкого натра и приливают 2 мл 0,1%-ного раствора 3,5-дифенилпиразолин-1-дитиокарбамата натрия. Выделившуюся муть экстрагируют несколько раз хлороформом порциями по 10 мл, встряхивая в течение 2—3 мин, и добавляют перед каждой экстракцией 0,5—1,0 мл реагента. Примеси экстрагируют до тех пор, пока прибавление реагента не перестанет вызывать помутнение раствора. Экстракты отбрасывают, а раствор используют для приготовления стандартных растворов.

3,5-Дифенилпиразолин-1-дитиокарбамат натрия, 1%-ный раствор.

Хлороформ.

Маскирующая смесь. Смешивают 10 г цианида натрия, 1 г ЭДТА и 5 г тартрата натрия и доводят объем раствора до 100 мл водой.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки прибавляют предварительно очищенный от теллура раствор селенистой кислоты (около 1 г Se), добавляют по 10—15 мл маскирующей смеси, устанавливают $\text{pH} = 8,6$ и вводят 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартного раствора соединения теллура, по 1—2 мл 1%-ного раствора реагента и экстрагируют хлороформом порциями по 10, 10 и 5 мл, фильтруя экстракты в мерные колбы емкостью 25 мл. Доводят объемы экстрактов до метки хлороформом, перемешивают и измеряют их оптическую плотность на спектрофотометре при 415 нм. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. При определении теллура в элементарном селене навеску последнего 0,5—1,0 г растворяют в азотной кислоте (плотностью 1,4 г/см³) при очень слабом нагревании на водяной бане, добавляя несколько капель концентрированной соляной кислоты. Кислый раствор переносят в делительную воронку емкостью 500 мл, нейтрализуют раствор едким натром, затем прибавляют маскирующую смесь, устанавливают $\text{pH} = 8,5$ и далее поступают точно так, как при построении калибровочного графика. Содержание теллура находят по калибровочному графику.

Фотометрическое определение теллура в технических индиях, мышьяке и в их полупроводниковых соединениях с помощью диэтилдитиокарбамата меди

Теллур образует окрашенное соединение с диэтилдитиокарбаматом, экстрагируемое четыреххлористым углеродом. В присутствии цианида калия и ЭДТА вместе с теллуром экстрагируются в виде диэтилдитиокарбаматов только висмут, галлий и сурьма. Экстракт соединения теллура с диэтилдитиокарбаматом затем встряхивают с раствором соли меди, при этом образуется интенсивно окрашенный диэтилдитиокарбамат меди в CCl_4 . Оптическая плотность раствора, содержащего 1 мкг меди в виде диэтилдитиокарбамата, равна оптической плотности раствора, содержащего 7 мкг теллура в виде такого же соединения. Таким путем повышается чувствительность фотометрического определения.

Метод дает возможность определять $5 \cdot 10^{-5}\%$ теллура при навеске анализируемого материала 0,5 г.

Реактивы

Стандартный раствор теллурига натрия, 1 мл соответствует 1 мкг теллура.

Соляная кислота, плотностью $1,19 \text{ г/см}^3$ и разбавленная 1:7 и 1 н. раствор.

Азотная кислота плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Едкое кали, 20%-ный раствор.

Цианид калия, 10%-ный раствор.

Буферный раствор $\text{pH} = 8,4-8,5$. Растворяют 5 г борной кислоты, 10 г ЭДТА, 10 г KH_2PO_4 в 500—600 мл горячей воды, нейтрализуют 20%-ным раствором едкого кали до $\text{pH} = 8,5$ (контроль на потенциометре) и разбавляют водой до 1 л.

Диэтилдитиокарбамат натрия, 0,5%-ный раствор.

Сульфат меди, 0,02%-ный раствор. Растворяют 0,1 г безводного сульфата меди в 0,5 л воды, содержащей 7 мл серной кислоты, перед применением к части раствора прибавляют безводный карбонат натрия до появления бледно-голубой окраски; раствор должен быть прозрачным.

Арсенат натрия, раствор 1 мл соответствует 50 мг мышьяка.

Гипофосфит натрия, 10%-ный раствор в соляной кислоте (1:7).

Хлорид олова(II), 10%-ный раствор в 2 М HCl .

Лимонная кислота, 25%-ный раствор.

Фенолфталеин, 1%-ный раствор в 60%-ном этаноле.

Четыреххлористый углерод.

Построение калибровочного графика. В стаканы емкостью 50 мл вводят 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора теллура. В каждый стакан вводят по 20 мл воды, по 1 капле раствора фенолфталеина, по 4 капли раствора цианида калия и 5 мл буферного раствора. Затем устанавливают $\text{pH} = 8,4-8,5$ и поступают, как описано при определении теллура в мышьяке. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Определение теллура в мышьяке. Растворяют 0,5 г измельченного мышьяка в 6 мл смеси равных объемов концентрированных соляной и азотной кислот. Упаривают большую часть раствора, вводят 1 мл серной кислоты (1:1) и продолжают упаривание до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают, вводят 15 мл воды, 1 каплю фенолфталеина и нейтрализуют 20%-ным раствором едкого кали до появления бледно-розовой окраски. К раствору прибавляют 8—10 капель раствора цианида калия, 1 н. соляную кислоту до обесцвечивания раствора и 5 мл буферного раствора (при появлении розовой окраски раствора ее устраняют введением 1 н. соляной кислоты). Раствор переносят в делительную воронку емкостью 75—100 мл, вводят 2 мл раствора диэтилдитиокарбамата натрия, выдерживают 10 мин в темном месте, вводят 12 мл четыреххлористого углерода и энергично встряхивают 2 мин. Экстракт фильтруют через сухой фильтр в другую делительную воронку, содержащую 10 мл раствора сульфата меди, и энергично встряхивают 1 мин. Органический слой помещают в кювету с толщиной слоя 3 см и измеряют его оптическую плотность на фотоэлектроколо-

риметре ФЭК-Н-54 со светофильтром № 2 (максимум светопропускания 415 нм) относительно хлороформа.

Содержание теллура находят по калибровочному графику.

Определение теллура в металлическом индии. При умеренном нагревании растворяют 0,5 г индия в 3 мл азотной кислоты. Раствор упаривают почти досуха, остаток растворяют в 20 мл соляной кислоты (1:7), вводят 1 мл раствора арсената натрия, 1 мл раствора хлорида олова(II), 10 мл раствора гипофосфита натрия и немного фильтробумажной массы. Раствор кипятят 5—10 мин до появления осадка, разбавляют соляной кислотой (1:7) до объема 50 мл и оставляют на ночь.

Осадок отфильтровывают на тампоне из фильтробумажной массы и промывают 8—10 раз горячей соляной кислотой (1:7), затем растворяют на фильтре в 6—8 мл горячей азотной кислоты, содержащей 2—3 капли концентрированной соляной кислоты, и промывают фильтр 2—3 раза горячей водой. К фильтрату прибавляют 1 мл серной кислоты (1:1) и упаривают до появления паров серной кислоты. Раствор охлаждают, вводят 2 мл раствора лимонной кислоты, нейтрализуют и поступают, как при определении теллура в мышьяке.

Определение теллура в полупроводниковом арсениде индия. Определение проводится так же, как определение теллура в металлическом индии; коллектором для осаждения микроколичеств теллура служит мышьяк; в холостой раствор также необходимо вводить раствор арсената натрия.

Экстракционно-фотометрическое определение теллура в техническом селене с помощью производных пиразолона

Хлоридный комплекс теллура(IV) с диантипирилпропилметаном количественно экстрагируется дихлорэтаном из солянокислых растворов. Селен(IV) при этом полностью остается в водной фазе (при любой концентрации кислоты). Таким путем удается легко отделять любые количества теллура от селена. Для определения теллура хлоридный комплекс переводят в бромидный комплекс с диантипирилпропилметаном и измеряют оптическую плотность полученного раствора. Метод очень прост в выполнении, дает хорошо воспроизводимые результаты и занимает немного времени.

Другие методы отделения небольших количеств теллура от селена при анализе таких материалов, как селен черновой и селен марочный, очень сложны в выполнении, продолжительны (более 2 дней), связаны с применением сильноядовитого цианида калия и требуют большого числа операций, что уменьшает надежность результатов.

Для характеристики экстракционно-фотометрического метода с использованием диантипирилпропилметана в таблице сопоставлены результаты, полученные по этому методу и по методу, указанному в ГОСТ.

Определение теллура в производственных образцах селена

Анализируемый материал	Найдено Те, %	
	экстракционно-фотометрическим методом	по методу ГОСТ
Селен технический	2,2; 2,0	2,0
Селен товарный		
№ 1	0,078; 0,080	0,076
№ 2	0,064; 0,065	0,065
№ 3	0,020; 0,019	0,024

При содержании более 0,5% теллура в селене определение можно заканчивать титриметрическим методом.

Реактивы

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Серная кислота, разбавленная 1:1.

Соляная кислота, плотностью 1,19 г/см³, разбавленная 1:1.

Бромистоводородная кислота, 40%-ная перегнанная.

Диантипирилпропилметан, 5%- и 1%-ные растворы в уксусной кислоте (1:1). Для получения диантипирилпропилметана растворяют 5 г антипирина в небольшом количестве воды, прибавляют 2 мл соляной кислоты, 2 мл перегнанного масляного альдегида, нагревают 30 мин на водяной бане; после охлаждения прибавляют воду до объема около 200 мл и 25%-ный раствор аммиака до появления слабого запаха. Маслянистая жидкость быстро кристаллизуется. Кристаллическое вещество отфильтровывают через воронку Бюхнера, промывают водой, перекристаллизовывают из этанола или метанола. Температура плавления 156 °С.

1,2-Дихлорэтан.

Стандартный раствор теллуристой кислоты, 1 мл соответствует 0,001 г теллура. Растворяют 1 г теллура х.ч. в азотной кислоте плотностью 1,4 г/см³, добавляя небольшие количества соляной кислоты, если теллур растворяется медленно. Раствор переводят в мерную колбу емкостью 1 л и доводят до метки 5%-ной соляной кислотой; 1 мл раствора содержит 0,001 г Те (раствор А). Помещают 1 мл раствора А в стакан емкостью 100 мл и дважды упаривают с 5 мл 1%-ной серной кислоты. Остаток переносят в мерную колбу емкостью 100 мл при помощи серной кислоты (1:1) и доводят его раствор до метки; 1 мл раствора содержит 0,00001 г Те (раствор Б).

ЭДТА, 0,02 М раствор.

Аскорбиновая кислота, свежеприготовленный раствор с концентрацией кислоты 1 г в 20 мл.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки емкостью 60 мл отбирают 1—10 мл с интервалом 1 мл раствора теллуристой кислоты (раствор Б), разбавляют водой до объема 10 мл, прибавляют по 5 мл перегнанной бромистоводородной кислоты и оставляют на 1—2 мин. Затем добавляют по 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты, по 1 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана, по 5 мл дихлорэтана и встряхивают смеси 1 мин. После разделения фаз отделенные экстракты фильтруют через сухие фильтры в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре со светофильтром № 3 или на спектрофотометре относительно дихлорэтана и строят калибровочный график.

Окраска экстрактов устойчива длительное время.

Выполнение определения. Навеску 0,5 г металлического селена растворяют в 15—20 мл азотной кислоты, добавляют 5 мл серной кислоты и упаривают раствор до появления паров серной кислоты. После охлаждения осторожно прибавляют к остатку 5 мл воды и снова упаривают до появления паров серной кислоты, охлаждают и остаток переводят в мерную колбу емкостью 50 мл соляной кислотой (1:1). Отбирают аликвотную часть 5 или 10 мл (в зависимости от содержания теллура) полученного раствора в делительную воронку емкостью 100 мл, прибавляют 1—2 мл 5%-ного раствора диантипирилпропилметана, соляную кислоту (1:1) до объема 20 мл, 5 мл дихлорэтана и встряхивают 1 мин.

После разделения фаз экстракт сливают в чистую делительную воронку емкостью 50 мл. К оставшейся водной фазе добавляют еще 5 мл дихлорэтана, встряхивают 1 мин и отделяют экстракт. Дихлорэтановые экстракты объединяют (водный раствор отбрасывают) и промывают 2 раза 10 мл соляной кислоты (1:1). Соединение теллура извлекают из объединенного экстракта встряхиванием с 10 мл раствора ЭДТА. После разделения фаз дихлорэтан сливают. К оставшемуся водному раствору добавляют 5 мл бромистоводородной кислоты и продолжают анализ, как описано выше.

Содержание теллура находят по калибровочному графику.

Экстракционно-фотометрическое определение теллура в технических свинце и висмуте с помощью производных пиразолона

Теллур отделяют от свинца и висмута экстракцией хлоридного комплекса теллура(IV) с диантипирилпропилмстаном из солянокислого раствора после добавления ЭДТА. Определение теллура заканчивают экстракционно-фотометрическим методом в форме бромидного комплекса с производными пиразолона (дiantiпирилпропилметан, диантипирилметан, диантипирилметилметан). Растворы бромидных комплексов теллура желтого цвета устойчивы длительное время. Метод дает точные и надежные результаты. Его выполнение отнимает сравнительно немного времени.

Реактивы

ЭДТА, 0,1 М и 0,02 М растворы.

Остальные реактивы см. в предыдущей методике.

Построение калибровочного графика. В серию делительных воронок емкостью 50 мл отбирают 1—10 мл, с интервалом 1 мл раствора теллуристой кислоты (раствор Б), разбавляют растворы водой до объема 10 мл, прибавляют по 5 мл бромистоводородной кислоты и оставляют на 1—2 мин. Прибавляют по 1 мл раствора теллуристой кислоты (раствор Б), разбавляют растворы водой до объема 10 мл, прибавляют по 5 мл бромистоводородной кислоты и оставляют на 1—2 мин. Прибавляют по 1 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана, по

5 мл дихлорэтана и встряхивают смеси в течение 1 мин. Отделяют экстракты, фильтруют через сухой фильтр в кювету с толщиной слоя 1 см, измеряют оптическую плотность экстрактов на фотоэлектроколориметре или спектрофотометре относительно дихлорэтана и строят калибровочный график.

Окраска экстракта устойчива длительное время.

Выполнение определения. Навеску 0,2—0,5 г свинца или висмута растворяют в 20—25 мл азотной кислоты (1:3). Раствор упаривают почти досуха, обмывают стенки колбы водой и выпаривают раствор досуха. Сухой остаток растворяют в 15—40 мл 0,1 М раствора ЭДТА при нагревании, добавляют столько же концентрированной соляной кислоты и раствор переносят в делительную воронку емкостью 100 или 200 мл. Добавляют в воронку 2 мл 5%-ного раствора диантипирилпропилметана, перемешивают, добавляют 5 мл дихлорэтана и встряхивают смесь 1 мин. После разделения фаз экстракт сливают в чистую делительную воронку емкостью 50 мл. К оставшейся водной фазе прибавляют еще 5 мл дихлорэтана и снова встряхивают смесь 1 мин.

Дихлорэтановые экстракты объединяют. Водный раствор отбрасывают. Экстракты дважды промывают 10 мл соляной кислоты (1:1). Соединение теллура извлекают из экстракта встряхиванием с 10 мл 0,02 М раствора ЭДТА. Эту операцию проводят два раза. После разделения фаз сливают дихлорэтан. Полученные водные растворы объединяют и переводят в мерную колбу емкостью 50 или 100 мл. Доводят растворы до метки 0,02 М раствором ЭДТА.

Отбирают аликвотную часть раствора 5 мл, добавляют 5 мл 0,02 М раствора ЭДТА, 10 мл бромистоводородной кислоты, 1 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана и 5 мл дихлорэтана. Встряхивают смесь 1 мин. Анализ продолжают, как при построении калибровочного графика.

Содержание теллура находят по калибровочному графику.

Примечание. Применяемые реактивы не должны содержать железо. Если оно присутствует в небольших количествах, то после добавления бромистоводородной кислоты необходимо добавить 0,5 мл раствора аскорбиновой кислоты (1 г на 20 мл воды).

Экстракционно-фотометрическое определение теллура в технической меди с помощью диантипирилпропилметана

Небольшие количества теллура отделяют от меди экстракцией хлоридного комплекса теллура(IV) с диантипирилпропилметаном с помощью дихлорэтана. Затем теллур определяют фотометрически в виде бромидного комплекса с диантипирилпропилметаном. Метод прост в выполнении. Другие методы определения теллура в меди часто дают малонадежные результаты, сложны в выполнении и отнимают много времени.

Реактивы

Азотная кислота, разбавленная 1 : 3.

Серная кислота, разбавленная 1 : 1.

Соляная кислота, разбавленная 1 : 1.

Диантипирилпропилметан, 5%- и 1%-ные растворы в уксусной кислоте. Приготовление реагента см. в методике «Экстракционно-фотометрическое определение теллура в техническом селене».

1,2-Дихлорэтан.

Бромистоводородная кислота, 40%-ная перегнанная.

Бромид калия, насыщенный раствор. Примерно 60 г КВг на 100 мл воды.

Раствор теллуристой кислоты, 1 мл соответствует 0,00001 г теллура.

Аскорбиновая кислота, свежеприготовленный 5%-ный раствор.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки отбирают 1—8 мл с интервалом 1 мл раствора теллуристой кислоты, разбавляют водой до объема 5 мл, прибавляют по 8 мл насыщенного раствора бромида калия и по 0,5 мл аскорбиновой кислоты. Перемешивают растворы, прибавляют по 3 мл бромистоводородной кислоты, по 1 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана и по 5 мл дихлорэтана; встряхивают смеси в течение 1 мин и далее поступают, как при выполнении определения. По полученным данным строят калибровочный график.

Выполнение определения. Навеску 10 г металлической меди растворяют в 50 мл азотной кислоты. Раствор переносят в мерную колбу емкостью 200 мл и разбавляют водой до метки. Отбирают 10 мл раствора, прибавляют 5 мл серной кислоты и упаривают раствор до появления паров серной кислоты, обмывают стенки стакана водой и вновь упаривают раствор до появления паров серной кислоты. Остаток растворяют в 20 мл соляной кислоты, раствор переносят в делительную воронку емкостью 100 мл, прибавляют 2 мл 5%-ного раствора диантипирилпропилметана и 5 мл дихлорэтана; встряхивают смесь 2 мин. После разделения фаз экстракт сливают в чистую делительную воронку. К оставшемуся водному раствору прибавляют еще 5 мл дихлорэтана и встряхивают смесь 1 мин.

Дихлорэтановые экстракты объединяют (водный раствор отбрасывают) и два раза промывают 10 мл соляной кислоты. Извлекают соединение теллура встряхиванием с 10 мл воды. Эту операцию повторяют 2—3 раза. Водные растворы собирают в мерную колбу емкостью 50 мл.

При содержании теллура 0,02—0,01% отбирают 5 мл раствора из мерной колбы, прибавляют 8 мл насыщенного раствора бромида калия, 0,5 мл аскорбиновой кислоты, перемешивают, прибавляют 3 мл бромистоводородной кислоты, 1 мл 1%-ного раствора диантипирилпропилметана и 5 мл дихлорэтана; встряхивают смесь 1 мин.

Экстракт отделяют от водной фазы, фильтруют в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность на фотоколориметре ФЭКН-57 с синим светофильтром № 3 или на спектрофотометре. По калибровочному графику находят количество теллура.

Примечание. При высоком содержании теллура в меди определение можно закончить титриметрическим методом.

Фотометрическое определение теллура с помощью висмута II

Ионы теллура (IV) взаимодействуют с висмутом II. В водном растворе при $pH = 2,3$ образуется комплекс с максимумом светопоглощения при 395—400 нм и молярным коэффициентом поглощения $1,47 \cdot 10^4$. Хлороформный экстракт имеет максимум поглощения при 335—340 нм; молярный коэффициент поглощения составляет $2,80 \cdot 10^4$. Определению мешают ионы Fe, Cu, Au^{III} , Pt^{IV} , V^{V} , Se и NO_2^- , остальные катионы, в частности Cd, Bi, маскируют ЭДТА и цитратом. Экстракционно-фотометрический вариант метода позволяет определять непосредственно в рудах более 0,01% Те. При меньшем содержании теллура его сначала выделяют восстановлением при помощи $SnCl_2$ в присутствии коллектора.

Реактивы

Висмут II, 1%-ный раствор в 0,1 н. растворе КОН.

Лимонная кислота, 1 М раствор.

ЭДТА, 0,1 М раствор.

Аммиак, 6 М раствор.

Поливиниловый спирт, 2%-ный раствор.

Сульфат аммония, 50%-ный раствор в серной кислоте с $pH = 2,2$.

Стандартные растворы теллуристой кислоты, 1 мл соответствует 25 и 10 мкг теллура.

Построение калибровочного графика. Для безэкстракционного варианта определения. К 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора теллуристой кислоты с концентрацией Те 25 мкг/мл, прибавляют по 1 мл раствора лимонной кислоты, по 1 мл раствора поливинилового спирта, разбавляют растворы водой до объема 15 мл, вводят по 2 мл раствора висмута II и оставляют на 20—30 мин. Затем доводят pH растворов до 6,5 раствором аммиака и разбавляют их водой до объема 25 мл. Измеряют оптическую плотность растворов при 400 нм ($l = 1$ см) и строят калибровочный график.

Для экстракционного варианта определения. В делительные воронки емкостью 125 мл помещают 1—5 мл с интервалом 1 мл стандартного раствора теллуристой кислоты с концентрацией Те 10 мкг/мл, прибавляют по 6 мл раствора сульфата аммония (для улучшения последующей экстракции), по 1 мл раствора лимонной кислоты, по 3 мл раствора висмута II и оставляют на 20—30 мин, после чего устанавливают $pH = 6,5$ раствором аммиака. Встряхивают растворы 1 мин с 10 мл хлороформа. Измеряют оптическую плотность экстрактов при 340 нм и строят калибровочный график.

Выполнение определения. В анализируемый раствор вводят необходимые реактивы, измеряют оптическую плотность и по калибровочному графику находят содержание теллура.

При экстракционно-фотометрическом определении теллура в анализируемый раствор вводят все необходимые реактивы, экстрагируют соединение теллура хлороформом, измеряют оптическую плотность при 340 нм и по калибровочному графику находят содержание теллура.

Полярграфическое определение селена и теллура

Для определения селена и теллура при их концентрации 0,05—2 ммоль/л рекомендуется следующий фон:

Хлорид аммония	0,75 моль/л
Аммиак	0,25 моль/л
Сульфит натрия	0,1 моль/л
Желатин	0,002 %

Концентрация теллура не должна превышать концентрацию селена. Потенциал полувольты для теллура —0,83 В, для селена —1,5 В (относительно насыщенного каломельного электрода).

При определении селена и теллура в рудах сначала выделяют в осадок сумму обоих элементов, затем растворяют осадок в соляной кислоте с добавлением хлората калия (который не мешает дальнейшему полярграфическому определению).

Реактивы

Соляная кислота плотностью 1,19 г/см³.

Хлорат калия, кристаллический.

Едкий натр, 30%-ный раствор.

Раствор фона. Растворяют в 1 л воды 56 г NH_4Cl , 25 г Na_2SO_4 , 20 мл концентрированного раствора аммиака и 20 мг желатина.

Выполнение определения. К осадку Se и Te прибавляют 10 мл соляной кислоты, нагревают смесь 5—10 мин на водяной бане, прибавляя периодически небольшие количества хлората калия до полного растворения. Охлажденный раствор нейтрализуют раствором едкого натра по феноловому красному. Прибавляют 5 капель избытка раствора едкого натра (при содержании Te более 2 мг вводят 7 капель раствора едкого натра, при малом содержании Se добавляют 1—2 капли), разбавляют раствор до 100 мл раствором фона и полярграфируют Te от —0,4 до —1,0 В, Se от —1,2 до —1,8 В.

Экстракционно-полярграфическое определение теллура в сульфидных рудах

Метод основан на экстракционном выделении теллура из 4,5 н. по HCl раствора метилизобутилкетонем и полярграфировании экстракта на переменном-токовом полярграфе ЦЛА с применением ртутного капаящего электрода. Фоном служит смесь равных объемов 6 н. раствора HCl , метилизобутилкетона и этанола. Не вызывают помех элементы, практически не экстрагирующиеся метилизобутилкетонем и не восстанавливающиеся при потенциалах, близких к потенциалу полулика теллура (Cu, Co, Ni, Cr). Также не мешают 200-кратные количества цинка и кадмия. Влияние

больших количеств Fe^{III} можно избежать, проводя экстракцию в присутствии аскорбиновой кислоты. Чувствительность определения теллура $1 \cdot 10^{-3}\%$ при навеске 0,5 г.

Реактивы

Стандартный раствор теллура. Металлический теллур растворяют в серной кислоте, 1 мл раствора содержит 50 мкг Те.

Азотная кислота плотностью 1,4 г/см³.

Соляная кислота, плотностью 1,18 г/см³, 4,5 н. раствор, насыщенный метилизобутилкетон, 6 н. раствор.

Бром.

Этанол.

Аскорбиновая кислота, кристаллическая.

Метилизобутилкетон.

Построение калибровочного графика. В делительные воронки вводят 10—50 мкг Те с интервалом 10 мкг, 5,0 мл 4,5 н. раствора HCl , насыщенный метилизобутилкетон, 3 мл метилизобутилкетона и экстрагируют 2 мин. К органическому экстракту прибавляют 3 мл этанола, 2 мл 6 н. раствора HCl , удаляют кислород продуванием смеси азота с водородом в течение 20 мин и определяют пик при $-0,6$ В.

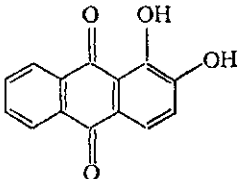
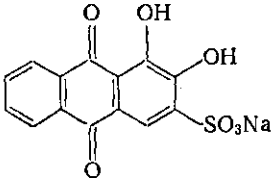
Выполнение определения. Навеску тонко измельченной руды 0,5 г обрабатывают при нагревании 10 мл азотной кислоты, добавляют несколько капель брома и нагревают на плитке с закрытой спиралью. Продолжают прибавлять бром до полного растворения серы. Затем вводят 5 мл соляной кислоты плотностью 1,18 г/см³ и упаривают с 5 мл 6 н. соляной кислоты (для удаления HNO_3 и восстановления Te^{VI} до Te^{IV}). Сухой остаток при помощи 6—9 мл 4,5 н. раствора HCl , насыщенного метилизобутилкетон, переносят в делительную воронку, вводят рассчитанное количество аскорбиновой кислоты (чтобы отношение Fe^{III} : аскорбиновая кислота = 1:1), прибавляют 3 мл метилизобутилкетона и экстрагируют теллур 2 мин. Органический слой промывают дважды 5 мл 4,5 н. раствора HCl , насыщенного метилизобутилкетон. К экстракту прибавляют 3 мл этанола, 2 мл 6 н. соляной кислоты, удаляют кислород продуванием смеси азота с водородом в течение 20 мин и определяют пик теллура при $-0,6$ В относительно донной ртути. Содержание теллура находят по калибровочному графику.

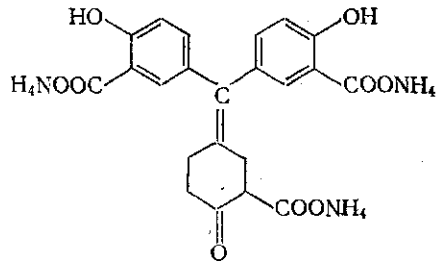
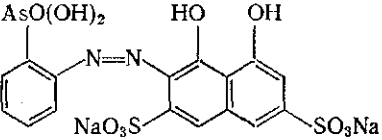
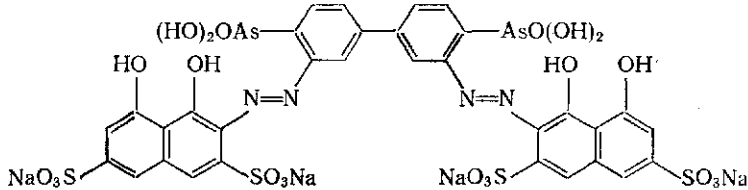
Литература

1. Назаренко И. И., Ермаков А. Н. Аналитическая химия селена и теллура. М., «Наука», 1971, 251 с.
2. Яковлев П. Я., Яковлева Е. Ф. Технический анализ в металлургии. М., Металлургиздат, 1963, с. 187—188.
3. Nielsch W., Gieffer L. Z. anal. Chem., 1955, Bd. 145, S. 347—349.
4. Ошман В. А., Мельникова З. Е., Машуков А. Я. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд. АН СССР, 1961, с. 596—599, 599—602.
5. Кольцгоф И. М., Белчер Р., Стенгер В. А., Матсуяма Дж. Объемный анализ. Т. 3. М., Госхимиздат, 1961, с. 232—235.
6. Hoste J., Gillis J. Anal. Chim. Acta, 1948, v. 2, p. 402—408; 1955, v. 12, p. 158—161.

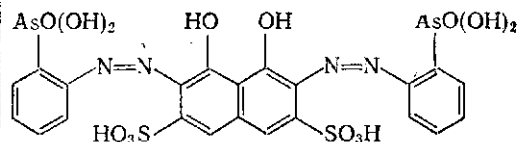
7. Cheng K. L. Anal. Chem., 1956, v. 28, p. 1738—1742.
8. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я. Научные труды (работы 1961—1963 гг.) Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ), т. 13, 1964, с. 285—290.
9. Иванкова А. И., Блюм И. А. Зав. лаб., 1961, т. 27, с. 371—377.
10. Ariyoshi H., Kiriwa M., Toei K. Talanta, 1960, v. 5, p. 112—118.
11. Шкробот Э. П., Шебартина Н. И. Труды Гинцветмета, 1968, т. 28, с. 18—21.
12. Бусев А. И., Хоанг Минь Тяу. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 1091—1095.
13. Бусев А. И., Хоанг Минь Тяу. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 360—365.
14. Бусев А. И., Хоанг Минь Тяу. ЖНХ, 1962, т. 7, с. 87—90.
15. Горюшина В. Г., Бирюкова Е. Я., Арчакова Т. А. Научные труды (работы 1961—1963 гг.) Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности (ГИРЕДМЕТ), т. 13, 1964, с. 293—298.
16. Бусев А. И., Бырько В. М., Прохорова Л. Н. В сб. «Методы определения и анализа редких элементов». М., Изд. АН СССР, 1961, с. 626—628.
17. Jankovsky J., Ksir O. Talanta, 1960, v. 5, p. 238—249.
18. Cheng K. L. Talanta, 1961, v. 8, p. 301—312; 1962, v. 9, p. 501—505.
19. Бусев А. И., Симонова Л. Н., Штуркарь Т. А. Тезисы докладов научно-технического совещания. «Перспективы развития и методы извлечения редких и рассеянных элементов из руд месторождений Армении». Ереван, 1969, с. 37—37.
20. Мурашова В. И. ЖАХ, 1962, т. 17, с. 80—83.
21. Бусев А. И., Бабенко Н. Л., Хоанг Минь Тяу. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 1094—1099.
22. Бусев А. И., Бабенко Н. Л. ЖАХ, 1963, т. 18, с. 972—978.
23. Бусев А. И., Бабенко Н. Л., Челпик М. Н. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 871—875.
24. Щербов Д. П., Иванкова А. И. Зав. лаб., 1958, т. 24, с. 1346—1349.
25. Бусев А. И., Бабенко Н. Л. ЖАХ, 1964, т. 19, с. 926—931, 1057—1061.
26. Машуков А. Я., Маслакова Т. Г. Сборник трудов Всесоюзного научно-исследовательского и горнометаллургического института цветных металлов (ВНИИЦВЕТМЕТ), № 5. М., Металлургиздат, 1959, с. 98—100.
27. Зелянская А. И., Быков И. Е., Горшков Л. С. Труды института металлургии Уральского филиала АН СССР, 1957, вып. 1, с. 155—157.
28. Типцова-Яковлева В. Г., Фигельсон Ю. А. Тезисы докладов IV конференции по химии экстракции. Донецк, 1973, с. 202—203.

1. ВАЖНЕЙШИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Ализарин (1,2-диоксидантрахинон)	 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 240,22</p>	Фотометрическое определение Ga, In, Ti, Th, U
Ализариновый красный S (1,2-диоксидантрахинон-3-сульфоислота, натриевая соль)	 $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{O}_7\text{SNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 360,28</p>	Фотометрическое определение — Be, Bi, Hf, Li, Sc, Ti, U, Zr

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Алюминон (ауринтрикарбонная кислота, аммониевая соль)	 <p>$C_{22}H_{23}O_9N_3$ Мол. масса 473,44</p>	Обнаружение и фотометрическое определение — Be, Sc, Ce, La, Nd, Zr, Hf, Th, In, Ga
Арсеназо I [о-(1,8-диокси-3,6-дисульфо-2-нафтил-азо)-фениларсоновая кислота, натриевая соль, неоторин, уранон]	 <p>$C_{16}H_{11}O_{11}N_2S_2AsNa_2$ Мол. масса 592,30</p>	Фотометрическое определение — Th, Zr, U, Ti, Ta, лантаноидов, Be, Ga, In. Комплексонометрический индикатор при титровании Th, Zr, U, лантаноидов
Арсеназо II [4,4'-диарсенодифенил-3,3'-бис-(2-азо-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота), натриевая соль]	 <p>$C_{32}H_{20}O_{22}N_4S_4As_2Na_4$ Мол. масса 1182,59</p>	То же

Арсеназо III [1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис-(азо-2-фениларсоновая кислота); 2,7-бис-(*o*-арсенофенил-азо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]

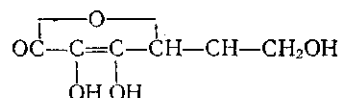


$C_{22}H_{18}O_{14}N_4S_2As_2$

Мол. масса 776,38

Комплексометрический индикатор при титровании Th, U, Zr

Аскорбиновая кислота

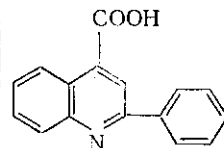


$C_6H_8O_6$

Мол. масса 176,13

Фотометрическое определение Se, Ti
Применяют как восстановитель Fe^{III} при определении редких элементов

Атофан (2-фенил-хинолин-4-карбоновая кислота)

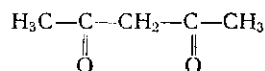


$C_{16}H_{11}O_2N$

Мол. масса 249,26

Флуориметрическое определение Eu

Ацетилацетон

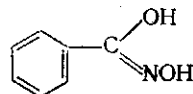


$C_5H_8O_2$

Мол. масса 100,11

Отделение. фотометрическое определение Be


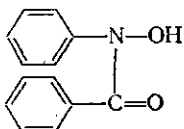
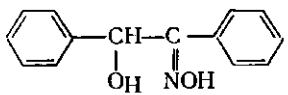
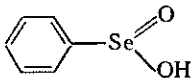
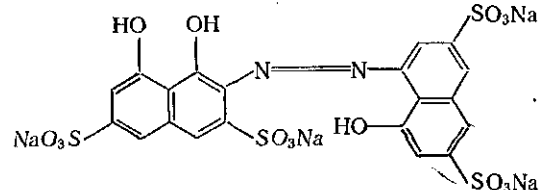
Бензгидроксамовая кислота



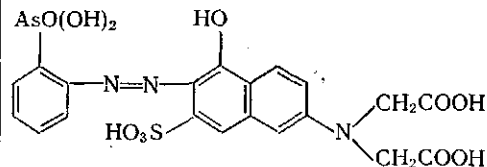
$C_7H_7O_2N$

Мол. масса 137,14

Фотометрическое определение V, Nb

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Бензидин сернокислый	 $\left[\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \right] \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	Фотометрическое определение V ^V , W ^{VI} , Ge ^{IV} , Ta, Tl, Ce ^{IV}
N-Бензоил-N-фенилгидросиламин	 $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$	Фотометрическое определение Ti Разделение Ta и Nb
α-Бензонипоксим	 $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$	Гравиметрическое определение V ^V , Mo ^{VI}
Бензолселениновая кислота	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{Se}$	Гравиметрическое определение Sc
Бериллон II [8-оксинафталин-3,6-дисульфокислота-(1-азо-2')-1',8'-диоксинафталин-3',6'-дисульфокислота, тетранатриевая соль]	 $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_{15}\text{N}_2\text{S}_4\text{Na}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Фотометрическое определение Be

Бериллон IV [бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-2)-1-оксинафталин-6-иминодиуксусная кислота-3-сульфокислота]

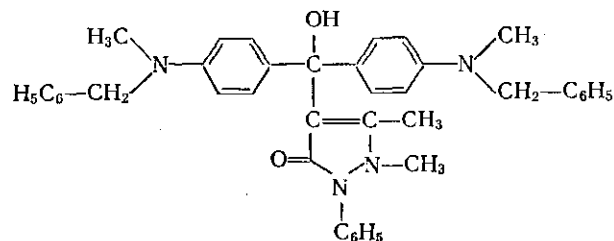


$C_{20}H_{14}O_{11}N_3SAs$

Мол. масса 579,31

Фотометрическое определение Be

Бис-(4'-метилбензиламинофенил)-антипирилкарбинол

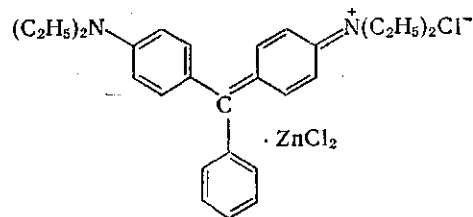


$C_{40}H_{41}O_2N_4$

Мол. масса 609,73

Фотометрическое определение Re

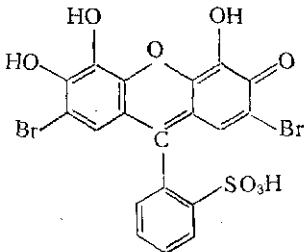
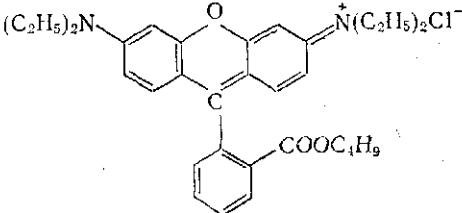
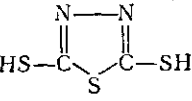
Бриллиантовый зеленый (этиловый зеленый, диамантовый зеленый Г)



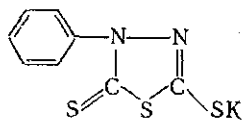
$C_{27}H_{33}N_2Cl \cdot ZnCl_2$

Мол. масса 557,31

Фотометрическое определение Ti^{III} (pH = 0,1—2,6), Ta, W, Ge

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Бромпирагаллоловый красный (дибромпирагаллол-сульфоталеин)	 <p>$C_{19}H_{10}O_8SBr_2$</p> <p>Мол. масса 576,18</p>	Комплексонометрический индикатор при титровании Bi, Ce^{III} , La, Pr, Nd, Sm
Бутилродамин Б	 <p>$C_{28}H_{27}O_3N_2Cl$</p> <p>Мол. масса 460,97</p>	Фотометрическое определение Ga
Висмутол I (2,5-димеркапто-1,3,4-тиодиазолон)	 <p>$C_2H_2N_2S_3$</p> <p>Мол. масса 150,24</p>	Фотометрическое определение Bi, Te

Висмутол II (5-меркапто-3-фенил-2-тио-1,3,4-тиодиазолон, калиевая соль)

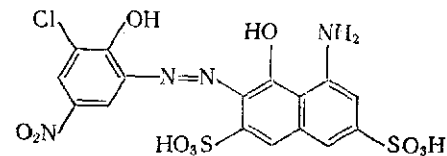


$C_8H_5N_2S_3K$

Мол. масса 264,44

То же

Галлион [2-окси-3-хлор-5-нитробензол-(1-азо-2')-1'-окси-8'-ампинонафталин-3',6'-дисульфокислота]

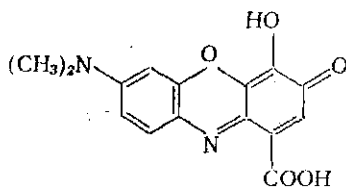


$C_{16}H_{11}O_{10}N_4S_2Cl$

Мол. масса 518,89

Фотометрическое определение Ga

Галлоцианин

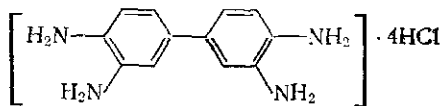


$C_{15}H_{12}O_5N_2$

Мол. масса 300,27

То же

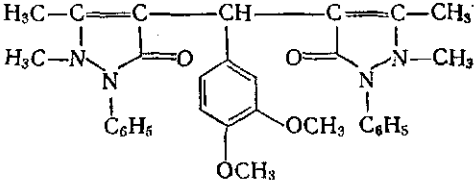
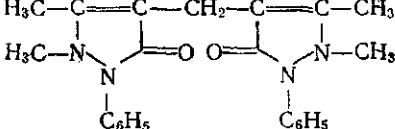
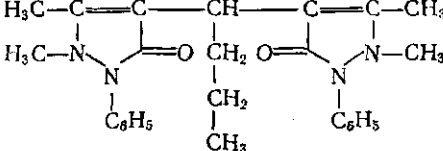
3,3'-Диаминобензидин солянокислый (3,3',4,4'-тетрааминодифенилтетрагидрохлорид)



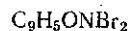
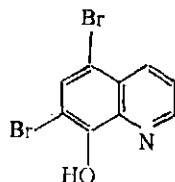
$C_{12}H_{14}N_4 \cdot 4HCl$

Мол. масса 360,12

Фотометрическое определение Se

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Диантипирил-3,4-диметокси- фенилметан	 $\text{C}_{31}\text{H}_{32}\text{O}_4\text{N}_4$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 524,69</p>	Фотометрическое опре- деление V
Диантипирилметан	 $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_4$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 388,47</p>	Фотометрическое опре- деление Ti, I и Re
Диантипирилпропилметан	 $\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_4$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 430,56</p>	Фотометрическое опре- деление Te, Ga, Ti

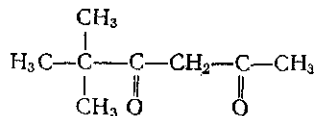
5,7-Дибром-8-оксихинолин



Мол. масса 302,96

Фотометрическое определение V, Ga, Ti, Zr

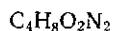
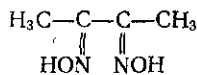
2,2-Диметилгександион-3,5



Мол. масса 142,19

Титриметрическое определение Be

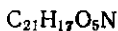
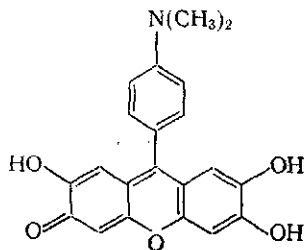
Диметилглиоксим



Мол. масса 116,12

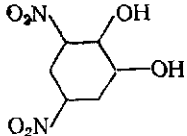
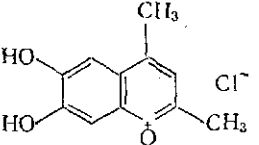
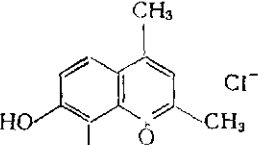
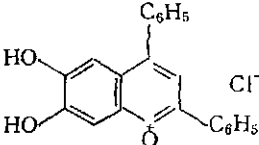
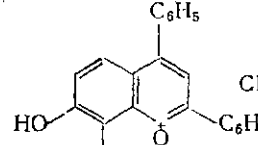
Фотометрическое определение Re, V, Bi

Диметилфлуорон (9-диметиламинофенил-2,3,7-триокси-6-флуорон)

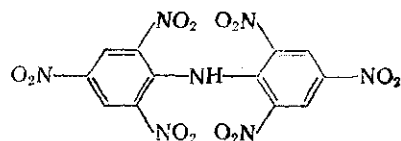


Мол. масса 363,37

Фотометрическое определение Ta

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
3,5-Динитропирокатехин	 $C_6H_4O_6N_2$ Мол. масса 154,10	Фотометрическое определение W, Ge
<p>o-Диоксихроменолы (I — 6,7-диокси-2,4-диметилбензопирилия хлорид; II — 7,8-диокси-2,4-диметилбензопирилия хлорид; III — 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопирилия хлорид; IV — 7,8-диокси-2,4-дифенилбензопирилия хлорид)</p>	<div style="display: flex; justify-content: space-around;"> <div data-bbox="416 507 675 742">  I $C_{11}H_{11}O_3Cl$ </div> <div data-bbox="691 507 949 708">  II Мол. масса 226,66 </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; margin-top: 20px;"> <div data-bbox="416 787 675 1033">  III $C_{21}H_{15}O_3Cl$ </div> <div data-bbox="691 787 949 1000">  IV Мол. масса 350,80 </div> </div>	Фотометрическое определение Ge, Zr, Ti, Th, Mo, W, V, Ta, Nb, Sn

Динитрираммин (2,2',4,4',6,6'-гексанитродифениламин)

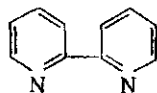


$C_{12}H_5O_{12}N_7$

Мол. масса 439,213

Гравиметрическое определение Rb, Cs

2,2'-Дипиридия (α, α' -дипиридия)

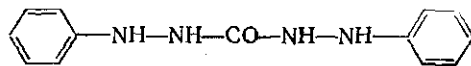


$C_{10}H_8N_2$

Мол. масса 156,19

Фотометрическое определение V, Mo, Re

Дифенилкарбазид (1,5-дифенилкарбогидразид)

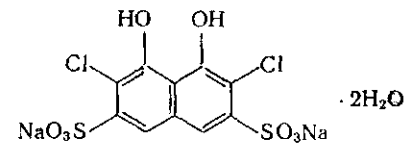


$C_{13}H_{14}ON_4$

Мол. масса 242,28

Фотометрическое определение V, Mo

2,7-Дихлорхромотроповая кислота (1,8-диокси-2,7-дихлорнафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль, дигидрат)

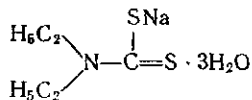


$C_{10}H_4O_8S_2Cl_2Na_2 \cdot 2H_2O$

Мол. масса 469,18

Фотометрическое определение Ti

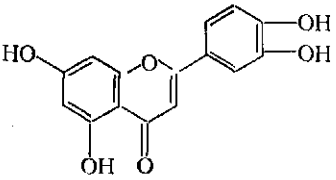
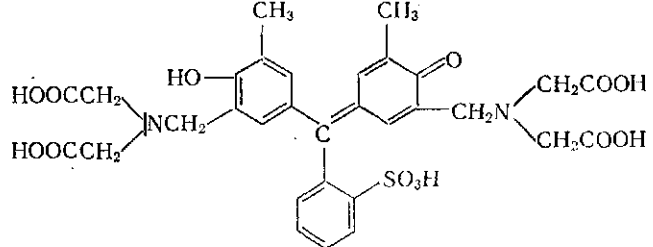
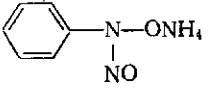
Диэтилдитиокарбамат натрия (купраль)



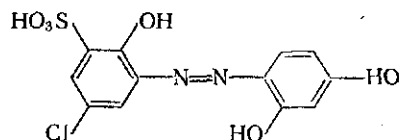
$C_5H_{10}NS_2Na \cdot 3H_2O$

Мол. масса 225,31

Фотометрическое определение Bi, In, Te

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
<p>Кверцетин (3,5,7, 3',4'-пентаоксифлавоп)</p>	 <p>$C_{15}H_{10}O_7$</p> <p>Мол. масса 302,24</p>	<p>Фотометрическое определение Th</p>
<p>Ксиленоловый оранжевый [3,3'-бис-(N,N-дикарбоксиметил)-аминометил-о-крезолсульфоталеин]</p>	 <p>$C_{31}H_{32}O_{13}N_2S$ (в виде кислоты)</p> <p>Мол. масса 672,670</p>	<p>Фотометрическое определение V, Bi, Nb, лантаноидов, Sc, U, Zr, Hf, Ce</p>
<p>Купферон (фенил-α-нитрозогидроксиламин, аммонийная соль)</p>	 <p>$C_6H_5O_2N_3$</p> <p>Мол. масса 155,16</p>	<p>Отделение Y, Bi, Ga, Mo, Nb, Ta, Ti, Th, U, Zr</p>

Люмогаллион (2,2',4'-три-
окси-5-хлор-(1-азо-1')бен-
зол-3-сульфокислота

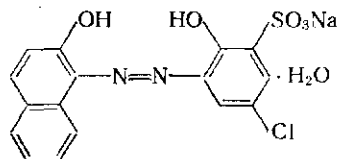


$C_{12}H_9O_6N_2SCl$

Мол. масса 344,73

Фотометрическое опре-
деление Ga

Магнезон ХС [2-нафтол-(1-
азо-2')-4'-хлорфенол-6'-
сульфонат натрия]

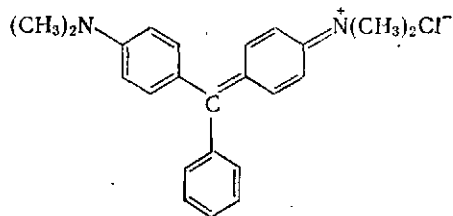


$C_{15}H_{11}O_6N_2SClNa$

Мол. масса 418,79

Фотометрическое опре-
деление W

Малахитовый зеленый Б,
основание (зеленый ани-
ловый, тетраметилдiami-
нофенилкарбинол, ди-
амантовый зеленый В)

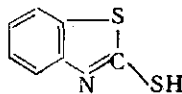


$C_{23}H_{25}N_2Cl$

Мол. масса 364,92

Фотометрическое опре-
деление Tl, In

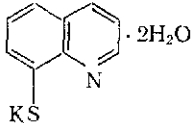
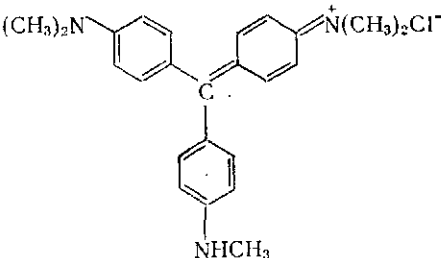
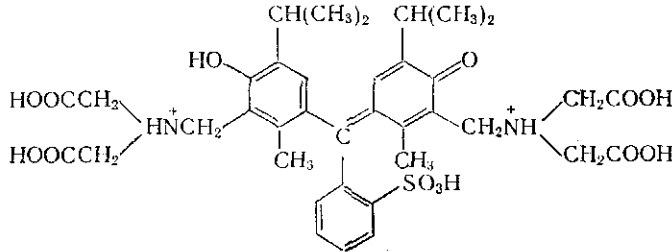
2-Меркаптобензтиазол



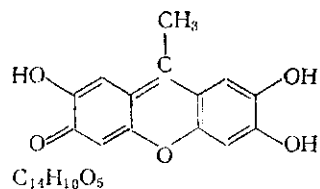
$C_7H_5NS_2$

Мол. масса 167,25

Фотометрическое опре-
деление Bi, Tl

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
8-Меркаптохинолин (тио-оксин), калиевая соль	 $\text{C}_9\text{H}_6\text{NSK} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Фотометрическое определение Re, Mo
Метилвый фиолетовый (представляет смесь нескольких веществ, главным образом пентаметилпарарозанилин с примесью более или менее метилированного парарозанилина)	 $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_3$	Фотометрическое определение TI, Re, Ta
Метилтимоловый синий [3,3'-бис-(N-ди)карбоксиметил (аминометил)-тимолсульфоталенин]	 $\text{C}_{37}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{S}$	Фотометрическое определение Hf. Комплексонометрический индикатор

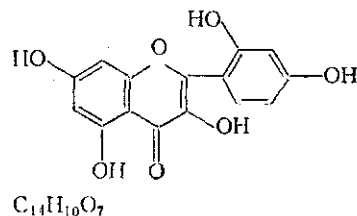
9-Метил-2,3,7-триокси-6-флуорон



Фотометрическое определение Ge

Мол. масса 258,23

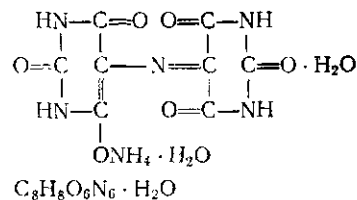
Морин



Флуориметрическое определение Be

Мол. масса 298,26

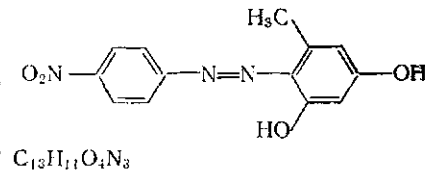
Мурексид (аммонийная соль пурпуровой кислоты)



Комплексонометрический индикатор

Мол. масса 302,21

p-Нитробензолазоорцин

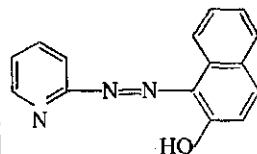


Фотометрическое определение Be

Мол. масса 273,24

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Нитрон [1,4-Дифенил-(3,5-эидоанил)-дигидро-1,2,4-триазол]	<div data-bbox="451 269 630 493"> $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \text{HC} \quad \text{C} \\ \diagdown \text{N} \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ </div> <div data-bbox="451 493 547 516">$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$</div> <div data-bbox="1010 493 1206 516">Мол. масса 312,38</div>	Гравиметрическое определение W ^{VI} , Re ^{VII}
o-Нитрофенилфлуорон	<div data-bbox="451 561 767 773"> </div> <div data-bbox="451 773 555 796">$\text{C}_{19}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}$</div> <div data-bbox="1010 773 1206 796">Мол. масса 363,28</div>	Фотометрическое определение Nb
8-Оксихинолин	<div data-bbox="451 841 568 964"> </div> <div data-bbox="451 964 539 997">$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$</div> <div data-bbox="1010 964 1206 997">Мол. масса 145,16</div>	Гравиметрическое определение Be, Ga, Ge, In, La, Li, Mo, Nb, Re, Ti, Ce, Zr, U

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол

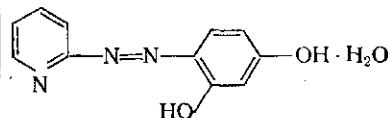


$C_{15}H_{11}ON_3$

Мол. масса 249,27

Фотометрическое определение Ga, In, Tl, Sc, Th, Nb, Ta
Комплексонометрический индикатор при титровании

4-(2-Пиридилазо)-резорцин, натриевая соль

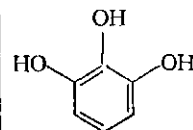


$C_{11}H_8O_2N_3Na \cdot H_2O$

Мол. масса 255,21

Фотометрическое определение Sc, In, U, Nb
Комплексонометрический индикатор

Пирогаллол (1,2,3-триоксибензол)

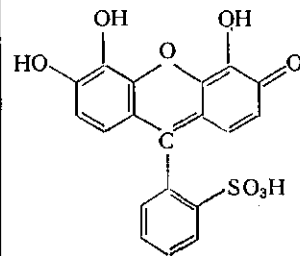


$C_6H_6O_3$

Мол. масса 126,12

Фотометрическое определение Ta

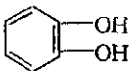
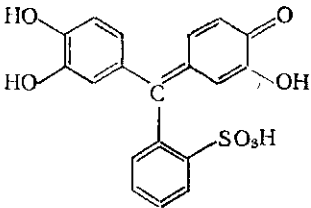
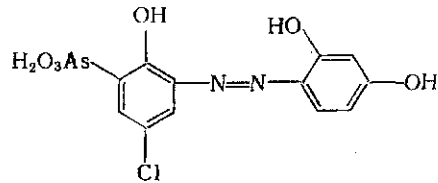
Пирогаллоловый красный (пирогаллолсульффта-ленн)



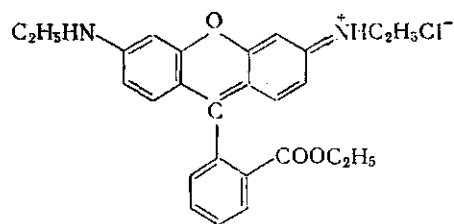
$C_{19}H_{12}O_8S$

Мол. масса 418,38

Комплексонометрический индикатор

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Пирокатехин (1,2-диоксибензол, <i>o</i> -диоксibenзол)	 $C_6H_6O_2$ Мол. масса 110,11	Фотометрическое определение Ti, Mo, V
Пирокатехиновый фиолетовый (пирокатехинсульфофталеин)	 $C_{19}H_{14}O_7S$ Мол. масса 386,38	Фотометрическое определение V Комплексонометрический индикатор
Резарсон (2,2',4'-триокси-3-арсоно-5-хлоразобензол)	 $C_{12}H_{10}O_6N_2ClAs$ Мол. масса 389,59	Флуориметрическое определение Ge

Родамин 6Ж [этиловый
эфир диэтиламино-*о*-
карбоксибензилксантенил-
хлорида; родамин 6Ж
экстра (Н)]

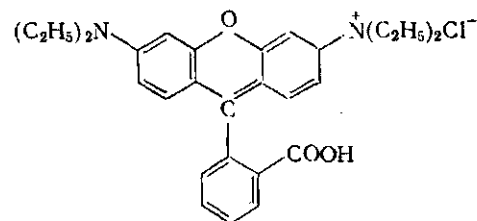


$C_{26}H_{27}O_3N_2Cl$

Мол. масса 450,97

Флуориметрическое
определение Re, Ia, TI

Родамин С (родамин В,
тетраэтилдиамино-*о*-
карбоксибензилксантенил-
хлорид)

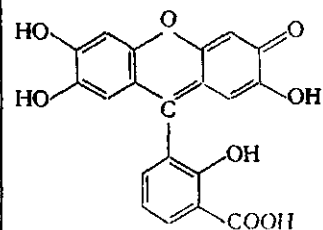


$C_{28}H_{31}O_3N_2Cl$

Мол. масса 479,02

Флуориметрическое
определение TI, Ga

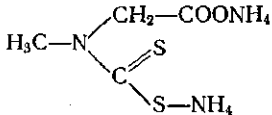
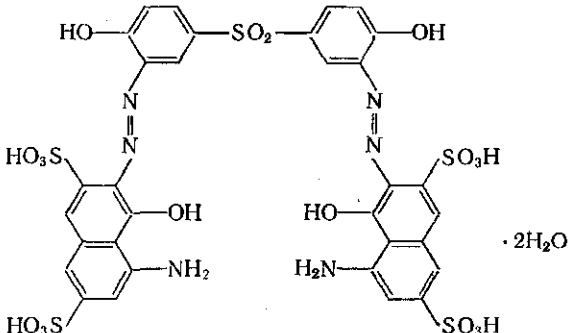
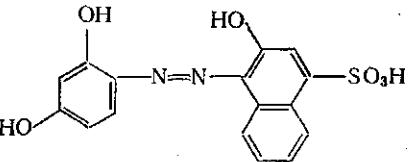
Салицилфлуорон



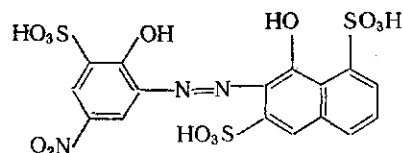
$C_{20}H_{12}O_8$

Мол. масса 380,30

Фотометрическое опре-
деление In, W

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Сарказиндитиокарбамат	 $\text{C}_4\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}_2$	Маскирование In, Bi, Cd
Сульфоназо [сульфон-бис-(4-оксифенил-(3-азо-2')-1'-окси-8'-аминонафталин-3',6'-дисульфокислота)]	 $\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_{18}\text{N}_6\text{S}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Фотометрическое определение In, Sc и лантаноидов
Сульфонафтолазорезорцин [4-сульфо-2-нафтол-(1-азо-1')-2',4'-диоксibenзол]	 $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$	Фотометрическое определение Ga

Сульфонитразо [2-(2-окси-5-нитро-3-сульфобензол-азо)-1-нафтол-3,8-дисульфо-кислота]

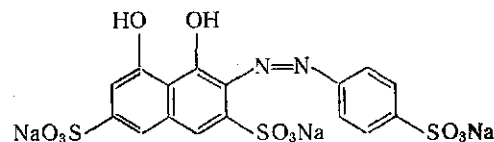


$C_{16}H_{11}O_{13}N_3S_3$

Мол. масса 549,46

Фотометрическое определение V

2-п-Сульфофенилазохромо-троповая кислота, натриевая соль, [СПАДНС; 2-(4'-сульфофенилазо)-1,8-диоксинафталлин-3,6-дисульфо-кислота, натриевая соль]

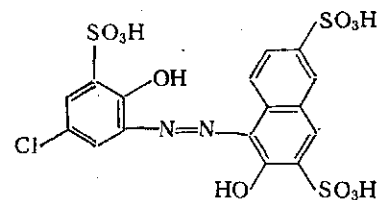


$C_{16}H_9O_{11}N_2S_3Na_3$

Мол. масса 570,42

Фотометрическое определение Th, Zr

2,4-Сульфохлорфенол Р

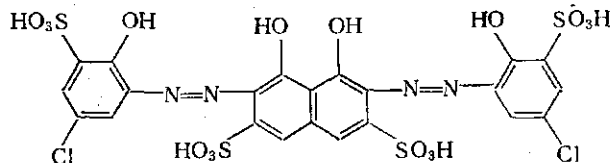


$C_{16}H_{11}O_{11}N_2S_3Cl$

Мол. масса 538,90

Фотометрическое определение Sc

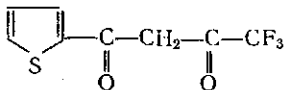
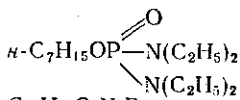
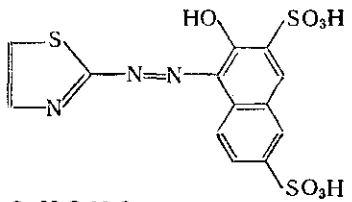
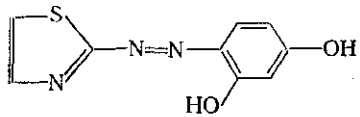
Сульфохлорфенол С



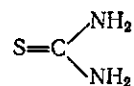
$C_{22}H_{14}O_{16}N_4Cl_2S_2$

Мол. масса 725,41

Фотометрическое определение Nb

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
2-Теноилтрифторацетон	 $C_6H_5O_2SF_3$	Мол. масса 222,24 Отделение Zr
Тетраэтилдиамида гептил- фосфорной кислоты	 $C_{15}H_{25}O_2N_2P$	Мол. масса 282,33 То же
1-(2-Тиазолилазо)-2-наф- тол-3,6-дисульфокислота	 $C_{13}H_9O_7N_3S_3$	Мол. масса 394,41 Фотометрическое опре- деление Ga
4-(2-Тиазолилазо)-резорцин	 $C_9H_7O_2N_3S$	Мол. масса 221,22 Фотометрическое опре- деление U
Тиогликолевая кислота	$HS-CH_2-COOH$ $C_2H_4O_2S$	Мол. масса 92,12 Фотометрическое опре- деление Re

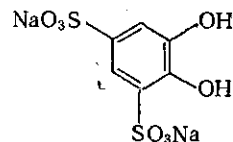
Тиокарбамид



Мол. масса 76,12

Фотометрическое определение Bi, Re

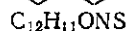
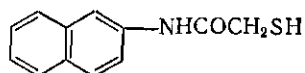
Тирон (2,3-диоксибензол-1,5-дисульфокислота, динатриевая соль)



Мол. масса 314,20

Фотометрическое определение Mo, Ti

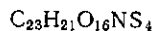
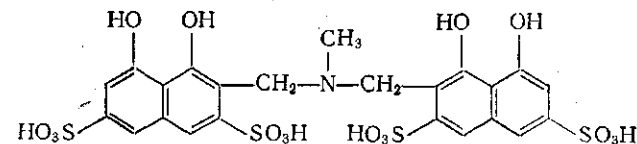
Тионалид (β-аминонафталид тиогликолевой кислоты)



Мол. масса 217,29

Гравиметрическое определение Bi, Ta

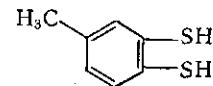
Тихромин [N-метил-N,N-бис(метиленхромотроповая кислота)амин]



Мол. масса 695,66

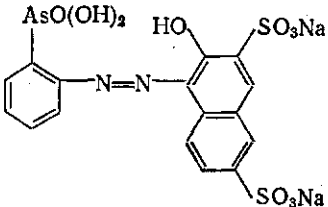
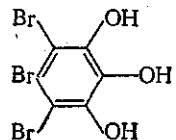
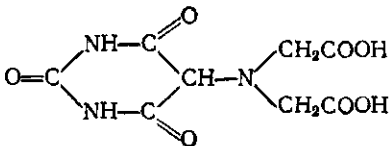
Фотометрическое определение Ti

Толуол-3,4-дитиол

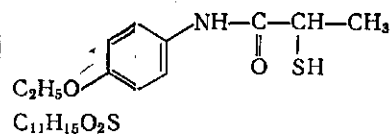


Мол. масса 156,27

Фотометрическое определение W, Mo

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
Торон [бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-1')-2'-нафтол-3',6'-дисульфокислота, динатриевая соль; то-ронол]	 $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_2\text{AsNa}_2$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 576,30</p>	Фотометрическое опре- деление Hf, Th, Zr
Трибромпирогаллол	 $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_3$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 362,79</p>	Фотометрическое опре- деление V
Урамил-N,N-диуксусная кислота (аминобарбитуровая-N,N-диуксусная кислота)	 $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_3$ <p style="text-align: right;">Мол. масса 259,17</p>	Амперометрическое определение Be

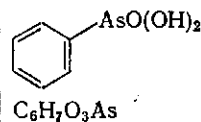
n-Фенетидид-1-меркапто-
пропионовая кислота



Мол. масса 225,31

Экстракционно-фото-
метрическое опреде-
ление Mo

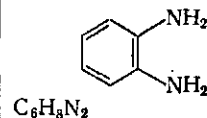
Фениларсоновая кислота



Мол. масса 201,96

Гравиметрическое опре-
деление Zr

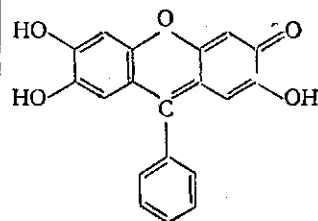
o-Фенилендиамин



Мол. масса 108,13

Фотометрическое опре-
деление Se

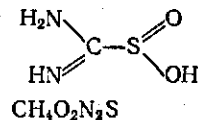
Фенилфлуорон (9-фенил-
2,3,7-триокси-6-флуорон)



Мол. масса 320,30

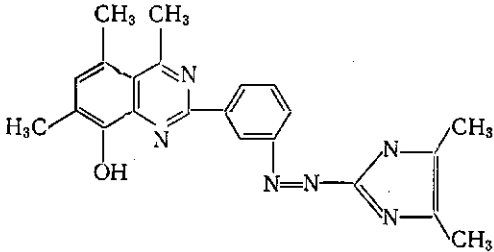
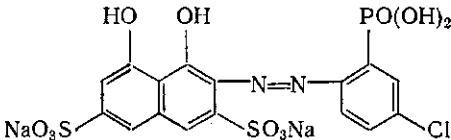
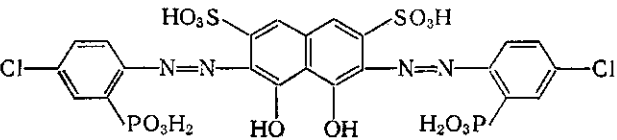
Фотометрическое опре-
деление Ge

Формадинсульфиновая
кислота (двуокись тио-
карбамида)

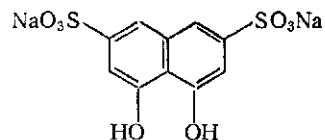


Мол. масса 108,12

Комплексонометриче-
ское определение U

Название и синонимы	Формулы	Метод определения и определяемые элементы
<p>Хиназолилазо [2-(4'',5''-диметилимидазол-2''-азо-2'-фенил)-8-окси-4,5,7-триметилхиназолин]</p>	 <p>$C_{22}H_{21}ON_6$ Мол. масса 385,43</p>	<p>Фотометрическое определение Li</p>
<p>Хлорфосфозазо I [2-(4-хлор-2-фосфиновая кислота фенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль]</p>	 <p>$C_{18}H_{10}O_{11}N_2S_2ClPNa_2$ Мол. масса 635,85</p>	<p>Фотометрическое определение U</p>
<p>Хлорфосфозазо III [2,7-бис-(4-хлор-2-фосфиновая кислота фенилазо)-1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота]</p>	 <p>$C_{22}H_{16}O_{14}N_4S_2Cl_2P_2$ Мол. масса 757,38</p>	<p>Фотометрическое определение Sc, U</p>

Хромотроповая кислота, динатриевая соль (1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, динатриевая соль)

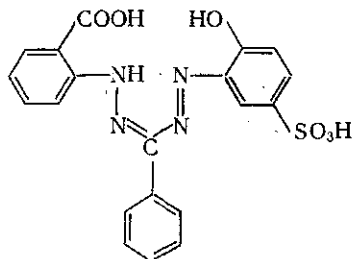


$C_{10}H_6O_5S_2Na_2$

Мол. масса 364,26

Фотометрическое определение Ti

Цинкон [2-карбокси-2'-окси-5'-сульфоформазил-бензол; 1-(2-окси-5-сульфофенил)-3-фенил-5-(2-карбоксифенил)-формазол]

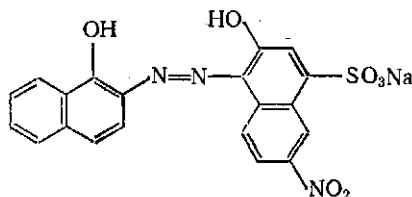


$C_{20}H_{16}O_6N_4S$

Мол. масса 440,44

Комплексометрический индикатор

Эрнхром черный Т [1'-(1-окси-2-нафтилазо)-6'-нитро-2'-нафтол-4'-сульфокислота, натриевая соль]

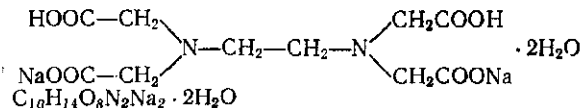


$C_{20}H_{12}O_7N_3SNa$

Мол. масса 461,39

Комплексометрический индикатор

ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль)



Мол. вес 372,24

Комплексометрическое определение Sc, Ga, In, Tl, Y, Ge, лантаноидов, Ti, Zr, Th, Bi, Mo

2. МАСКИРУЮЩИЕ ВЕЩЕСТВА ДЛЯ НЕКОТОРЫХ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Элемент	Маскирующее вещество
Be	Фторид, тартрат, сульфосалициловая кислота
Bi	Аминополикарбоновые кислоты, хлорид, дитизон, иодид, 1,2-димеркаптопропанол, цитрат, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, тартрат, триэтанолламин
Ce	Аминополикарбоновые кислоты, цитрат, фторид, тартрат, тирон
Ge	Оксалат, фторид
Mo	Аминополикарбоновые кислоты, аскорбиновая кислота, цитрат, оксалат, фторид, H_2O_2 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, гидроксилламин, роданид, тартрат, тирон
Nb	Оксалат, фторид, H_2O_2 , OH^- , тартрат
PЗЭ	ЭДТА
Sc	Тартрат
Se	Сульфид, сульфит
Sr	Аминополикарбоновые кислоты, цитрат, сульфат, тартрат
Ta	Цитрат, фторид, H_2O_2 , OH^- , тартрат
Te	Иодид
Th	Аминополикарбоновые кислоты, цитрат, фторид, сульфат, 4-сульфобензол-арсоновая кислота, тартрат, триэтанолламин
Ti	Аминополикарбоновые кислоты, аскорбиновая кислота, цитрат, фторид, H_2O_2 , OH^- , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, сульфат, сульфосалициловая кислота, тартрат, триэтанолламин, тирон
Tl	Аминополикарбоновые кислоты, цитрат, хлорид, цианид, гидроксилламин, тартрат, триэтанолламин
U	Цитрат, карбонат, оксалат, фторид, тартрат, H_2O_2
V	Аскорбиновая кислота ЭДТА, фторид, H_2O_2 , гидроксилламин, триэтанолламин, тирон
W	Фторид, H_2O_2 , $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, гидроксилламин, роданид, тартрат, тирон
Zr	Аминополикарбоновые кислоты, тартрат, цитрат, триэтанолламин, оксалат, фторид, H_2O_2 , фосфат, пирофосфат, сульфат

3. ОСАЖДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ВАЖНЕЙШИМИ АНАЛИТИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

В скобках после названия реагента указан растворитель для него.
Жирным шрифтом выделены элементы, ионы которых можно определять количественно с помощью данного реагента

Реагент	Условия	Осаждаемые ионы
Аммиак (водный раствор)	После удаления ионов группы H_2S , В, F	Al, Au, Be, Co*, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Ir, La, Nb, Ni, Os, P*, Pb, лантаноиды, Sc, Si, Sn, Ta, Th, Tl, U, V*, W*, Y, Zn*, Zr

* Обычно осаждается только в присутствии других ионов этой группы.

Реагент	Условия	Осаждаемые ионы
Полисульфид аммония (водный раствор)	После удаления ионов группы H_2S и $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, В и F	Co, Mn, Ni, Si, Te, V*, W*, Zn
Антраниловая кислота (этанольный раствор)		Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Zn
Бензидин (этанольный раствор; 0,1 M HCl)		Cd, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, IO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , W
Цинхонин (раствор в 6 M HCl)		Ir, Mo, Pt, W
Купферон (водный раствор)		Al, Bi, Cu, Fe, Ga, лантаноиды, Mo, Nb, Pd, Sb, Sn, Ta, Th, Ti, U, V, W, Zr
Дигидрофосфат аммония или натрия (водный раствор)	а) Кислая среда б) Аммиачная среда в присутствии тартрата или цитрата	Bi, Co, Hf, In, Ti*, Zn, Zr Au, Ba, Be, Ca, Hg, In, Mg, Mn, Pb, лантаноиды, Sr, Th, U, Zr
Диметилглиоксим (этанольный раствор)	а) Аммиачная среда в присутствии тартрата б) Слабокислая среда	Ni (Fe и Co при очень высокой концентрации их) Au, Pd, Se
Гексаметиленetetрамин (водный раствор)		Осаждает те же ионы, что и NH_3
Гидразин (водный раствор)		Ag, Au, Cu, Hg, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Se, Te
Сероводород	а) 0,2—0,5 моль/л H^+ б) Аммиачная среда (после удаления ионов группы H_2S)	Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Ge, Hg, In, Ir, Mo, Os, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V**, W*, Zn Co, Fe, Ga, In, Mn, Ni, Tl, U**, V**, Zn
n-Оксибензиларсоновая кислота (водный раствор)	Разбавленная кислота	Ce, Sn, Th, Ti, Zr
8-Оксихинолин (этанольный раствор)	а) Ацетатный буферный раствор б) Аммиачный раствор	Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, In, лантаноиды, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Sb, Ta, Th, Ti, U, V, W, Zn, Zr Те же ионы, что и из ацетатных растворов, за исключением Ag, и ионы Ba, Be, Ca, Mg, Sn, Sr

* Обычно осаждается только в присутствии других ионов этой группы.

** Осаждению препятствует тартрат.

Реагент	Условия	Осаждаемые ионы
2-Меркаптобензтиазол в уксусной кислоте	Аммиачная среда (за исключением Cu, ионы которой осаждают из кислых растворов)	Ag, Au, Bi, Cd, Cu, Hg, Ir, Pb, Pt, Rh, Tl
Неокупферон (водный раствор)		Осаждает те же ионы, что и купферон
Нитрон (в 5%-ной уксусной кислоте)	Раствор в разбавленной серной кислоте	B, ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^- , ReO_4^- , W
1-Нитрозо-2-нафтол (в очень разбавленной щелочи)	Кислая среда	Ag, Au, B, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Pd, Ti, V, W, Zr
Щавелевая кислота (водный раствор)	Разбавленная кислота	Ag, Au, Cu, Hg, лантаноиды, Ni, Pb, Sc, Th, U^{IV} , Zn
Фениларсоновая кислота (водный раствор)	Кислая среда	Bi, Ce^{IV} , Fe, Hf, Nb, Sn, Ta, Th, Ti, U^{IV} , W, Zr
Фенилтиогидантоиновая кислота (водный или этанольный раствор)	То же	Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni, Pb, Sb
Пикролоновая кислота (водный раствор)	Нейтральная среда	Ca, Mg, Pb, Th
Пиридин- и роданид-ионы	Разбавленная кислота	Ag, Cd, Cu, Mn, Ni
Хинальдиновая кислота (водный раствор)	То же	Ag, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Pd, Pt^{II} , U, W, Zn
Салицилальдоксим (этанольный раствор)	»	Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Pd, V, Zn
Нитрат серебра	Слабокислые растворы (HNO_3)	As^{V} , Br^- , CN^- , OCN^- , SCN^- , Cl^- , I^- , IO_3^- , Mo^{VI} , N_3^- , S^{2-} , V^{V}
Таннин (водный раствор)	Аммиачная среда, в присутствии гартрата и электролитов	Al, Be, Cr, Ga, Ge, Nb, Sb, Sn, Ta, Th, Ti, U, V, W, Zr
Винная кислота		Ca, K, Nb, Sc, Sr, Ta
Тетрафениларсоний солянокислый (водный раствор)		Re, Te
β -Аминонафталид тиогликолевой кислоты (этанольный раствор)		Ag, As, Au, Bi, Cu, Hg, Os, Pb, Pd, Rh, Ru, Sb, Sn, Ti

4. ПРОИЗВЕДЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НЕКОТОРЫХ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ 18—25 °С

Соединение	Показатель произведения растворимости, pL	Произведе- ние раствори- мости, L	Соединение	Показа- тель произведе- ния раствори- мости, pL	Произве- дение раствори- мости, L
Ag ₂ MoO ₄	11,55	$2,8 \cdot 10^{-12}$	NH ₄ UO ₂ AsO ₄	23,77	$1,7 \cdot 10^{-24}$
Ag ₂ SeCN	15,40	$4,0 \cdot 10^{-16}$	NaUO ₂ AsO ₄	21,87	$1,3 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ SeO ₃	15,01	$9,7 \cdot 10^{-16}$	Nd(OH) ₃	21,49	$3,2 \cdot 10^{-22}$
Ag ₂ SeO ₄	7,25	$5,6 \cdot 10^{-8}$	NiSeO ₃	5	$1 \cdot 10^{-5}$
AgVO ₃	6,3	$5 \cdot 10^{-7}$	Pb(NbO ₃) ₂	16,62	$2,4 \cdot 10^{-17}$
Ag ₂ HVO ₄	13,7	$2 \cdot 10^{-14}$	PbSeO ₃	11,5	$3 \cdot 10^{-12}$
Ag ₂ WO ₄	11,26	$5,5 \cdot 10^{-12}$	PbSeO ₄	6,84	$1,4 \cdot 10^{-7}$
Be(NbO ₃) ₂	15,92	$1,2 \cdot 10^{-16}$	Pr(OH) ₃	21,17	$6,8 \cdot 10^{-22}$
Be(OH) ₂	21,2	$7 \cdot 10^{-22}$	Pu(OH) ₃	19,7	$2 \cdot 10^{-20}$
BiAsO ₄	9,36	$4,4 \cdot 10^{-10}$	RaSO ₄	10,37	$4,3 \cdot 10^{-11}$
BiI ₃	18,09	$8,1 \cdot 10^{-19}$	RbClO ₄	2,60	$2,5 \cdot 10^{-3}$
BiOOH	9,4	$4 \cdot 10^{-10}$	Sc(OH) ₃	30,1	$8 \cdot 10^{-31}$
BiPO ₄	22,89	$1,3 \cdot 10^{-23}$	Sm(OH) ₃	22,08	$8,3 \cdot 10^{-23}$
Bi ₂ S ₃	97	$1 \cdot 10^{-97}$	Sr ₃ (AsO ₄) ₂	18,09	$8,1 \cdot 10^{-19}$
Ca(NbO ₃) ₂	17,06	$8,8 \cdot 10^{-18}$	SrCO ₃	9,96	$1,1 \cdot 10^{-7}$
CaSeO ₃	5,53	$3,0 \cdot 10^{-6}$	SrC ₂ O ₄ · H ₂ O	6,80	$1,6 \cdot 10^{-7}$
CaWO ₄	8,06	$8,7 \cdot 10^{-9}$	SrCrO ₄	4,44	$3,6 \cdot 10^{-5}$
CdSeO ₃	8,89	$1,3 \cdot 10^{-9}$	SrF ₂	8,61	$2,5 \cdot 10^{-9}$
Ce ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 9H ₂ O	28,5	$3 \cdot 10^{-29}$	Sr(IO ₃) ₂	6,48	$3,3 \cdot 10^{-7}$
Ce ₂ (C ₄ H ₄ O ₆) ₃ · 9H ₂ O	19,01	$9,7 \cdot 10^{-20}$	Sr(NbO ₃) ₂	17,38	$4,2 \cdot 10^{-18}$
Ce(IO ₃) ₃	9,50	$3,2 \cdot 10^{-10}$	SrSO ₄	6,49	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Ce(OH) ₃	19,8	$2 \cdot 10^{-20}$	SrSeO ₃	5,74	$1,8 \cdot 10^{-6}$
Ce ₂ S ₃	10,22	$6,0 \cdot 10^{-11}$	Th(OH) ₄	44,4	$4 \cdot 10^{-45}$
Ce ₂ (SeO ₃) ₃	24,43	$3,7 \cdot 10^{-25}$	Th(HPO ₄) ₂	20	$1 \cdot 10^{-20}$
CoSeO ₃	6,8	$2 \cdot 10^{-7}$	Ti(OH) ₃	40	$1 \cdot 10^{-40}$
CsClO ₄	2,40	$4,0 \cdot 10^{-3}$	TiO(OH) ₂	29	$1 \cdot 10^{-29}$
CuSeO ₃	7,68	$2,1 \cdot 10^{-8}$	TiBr	5,47	$3,4 \cdot 10^{-6}$
Er(OH) ₃	23,39	$4,1 \cdot 10^{-24}$	TiBrO ₃	4,07	$8,5 \cdot 10^{-5}$
Eu(OH) ₃	23,05	$8,9 \cdot 10^{-24}$	Tl ₂ C ₂ O ₄	3,7	$2 \cdot 10^{-4}$
Fe ₂ (SeO ₃) ₃	30,7	$2 \cdot 10^{-31}$	TiCl	3,76	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Ga ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	33,82	$1,5 \cdot 10^{-34}$	Tl ₂ CrO ₄	12,01	$9,8 \cdot 10^{-13}$
Ga(OH) ₃	35,15	$7,1 \cdot 10^{-36}$	TiH	7,19	$6,5 \cdot 10^{-8}$
Gd(HCO ₃) ₃	1,7	$2 \cdot 10^{-2}$	TiHO ₃	5,51	$3,1 \cdot 10^{-6}$
Gd(OH) ₃	22,74	$1,8 \cdot 10^{-23}$	TiN ₃	3,66	$2,2 \cdot 10^{-4}$
Hf(OH) ₄	25,4	$4 \cdot 10^{-26}$	Tl ₂ S	20,3	$5 \cdot 10^{-21}$
HgSe	59	$1 \cdot 10^{-59}$	TlSCN	3,77	$1,7 \cdot 10^{-4}$
Hg ₂ SeO ₃	14,2	$6 \cdot 10^{-15}$	UO ₂ HAsO ₄	10,50	$3,0 \cdot 10^{-11}$
HgSeO ₃	13,82	$1,5 \cdot 10^{-14}$	UO ₂ KAsO ₄	22,60	$2,5 \cdot 10^{-23}$
Hg ₂ WO ₄	16,96	$1,1 \cdot 10^{-17}$	UO ₂ LiAsO ₄	18,82	$1,5 \cdot 10^{-19}$
In ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	43,72	$1,9 \cdot 10^{-44}$	UO ₂ NH ₄ AsO ₄	23,77	$1,7 \cdot 10^{-24}$
In(OH) ₃	33,2	$6 \cdot 10^{-34}$	UO ₂ NaAsO ₄	21,87	$1,3 \cdot 10^{-22}$
KUO ₂ AsO ₄	22,60	$2,5 \cdot 10^{-23}$	UO ₂ C ₂ O ₄ · 3H ₂ O	3,7	$2 \cdot 10^{-4}$
La ₂ (C ₂ O ₄) ₃ · 9H ₂ O	26,60	$2,5 \cdot 10^{-27}$	(UO ₂) ₂ [Fe(CN) ₆]	13,15	$7,1 \cdot 10^{-14}$
La(IO ₃) ₃	11,21	$6,2 \cdot 10^{-12}$	UO ₂ (OH) ₂	21,95	$1,1 \cdot 10^{-22}$
La(OH) ₃	18,7	$2 \cdot 10^{-19}$	UO ₂ HPO ₄	10,67	$2,1 \cdot 10^{-11}$
La ₂ S ₃	12,70	$2,0 \cdot 10^{-13}$	VO(OH) ₂	22,13	$7,4 \cdot 10^{-23}$
LiUO ₂ AsO ₄	18,82	$1,5 \cdot 10^{-19}$	(VO) ₃ (PO ₄) ₂	24,1	$8 \cdot 10^{-25}$
Lu(OH) ₃	23,72	$1,9 \cdot 10^{-24}$	Y(OH) ₃	22,1	$8 \cdot 10^{-23}$
Mg(NbO ₃) ₂	16,64	$2,3 \cdot 10^{-17}$	Yb(OH) ₃	23,6	$3 \cdot 10^{-24}$
MgSeO ₃	4,89	$1,3 \cdot 10^{-5}$	ZnSeO ₃	6,59	$2,6 \cdot 10^{-7}$
MnSeO ₃	6,9	$1 \cdot 10^{-7}$	Zr(OH) ₄	52	$1 \cdot 10^{-52}$

5. Выделение редких элементов экстракцией *

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение. Анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Ac Be	Ra Al Al, Cu, Fe Al, Sr, Y Al, Zn Двухвалентные ионы; бронза Большое число элементов Большое число элементов	pH = 5,5 2-Метил-8-оксихинолин (pH = 8,0) Масляная кислота, ЭДТА, KCl (pH = 9,3—9,5) pH = 6—7 pH = 2 Ацетилацетон, ЭДТА NH ₄ SCN (7 M); HCl (0,5 M) ЭДТА (pH = 5—7) Бензоат натрия (pH = 7) ЭДТА (pH = 5—6) 2-Метил-8-оксихинолин, pH = 8,1 pH ≈ 2,5 KCN (pH = 9,9—10,5)	ТТА (0,25 M) — C ₆ H ₆ Хлороформ То же ТТА (0,02 M) — C ₆ H ₆ Ацетилацетон Четыреххлористый углевод Диэтиловый эфир Ацетилацетон — C ₆ H ₆ Этилацетат, бутанол или пентанол Ацетилацетон Хлороформ
Вк Ce	Железные сплавы Продукты расщепления Многие металлы	Азотная кислота (9 M) Серная кислота (0,5 M) ЭДТА (pH > 4) Купферон (pH = 2) Азотная кислота (8—10 M) + NaNO ₃ (3 M) Азотная кислота (8 M) Тартрат натрия (pH = 8,5) pH = 3,5 Раствор иода в KI 0,4 M HPF ₆ NaB (C ₆ H ₅) ₄ (0,001 M), pH = 6,6 pH ≥ 8,3	ТТА (0,2 M) — C ₆ H ₆ Оксихинолин (0,3%) — хлороформ Метилизобутилкетон ТТА (0,5 M) — ксилол Ацетилацетон Бутилацетат ТБФ Диэтиловый эфир 5,7-Дибром-8-оксихинолин (0,1%) — CHCl ₃ ТТА (0,2 M) — C ₆ H ₆ Питрометан — C ₆ H ₆ Нитрометан Нитробензол
Cm Cs		pH = 3,5 Раствор иода в KI 0,4 M HPF ₆ NaB (C ₆ H ₅) ₄ (0,001 M), pH = 6,6 pH ≥ 8,3	Диэтиловый эфир 5,7-Дибром-8-оксихинолин (0,1%) — CHCl ₃ ТТА (0,2 M) — C ₆ H ₆ Питрометан — C ₆ H ₆ Нитрометан Нитробензол
Er		pH = 3,5 Раствор иода в KI 0,4 M HPF ₆ NaB (C ₆ H ₅) ₄ (0,001 M), pH = 6,6 pH ≥ 8,3	5,7-Дибром-8-оксихинолин (0,02 M) — хлороформ Ацетилацетон Оксихинолин (1%) — хлороформ Бензол Диизопропиловый эфир Диэтиловый эфир
Ga	Al, In Al, In, Sb, Ti, W и др. Fe Многие элементы	pH = 1,2 pH = 3,0 Родамин С, HCl (6 M) HCl (6,5 M), TiCl ₃ HBr	Ацетилацетон Оксихинолин (1%) — хлороформ Бензол Диизопропиловый эфир Диэтиловый эфир

* Приняты следующие сокращения: БФА — N-бензоилфенилгидроксиламин, натриевая соль; ДДТК — диэтилдитиокарбамат, натриевая соль; ССК — сульфосалициловая кислота; ТБФ — трибутилфосфат; ТОФО — три-н-октилфосфиноксид (C₈H₁₇)₃PO; ТТА — теноилтрифтор-ацетон; ЭДТА — этилендиаминтетрауксусная кислота, динатриевая соль.

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение анализируемых материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Ga	Силикатные породы	HCl NH ₄ SCN (3—7 М), HCl (0,5 М) 2-Метил-8-оксихинолин, хлорид гидроксил-амин, CH ₃ COONa (pH = 3,9) Бензоат натрия (pH = 7) HCl Эрио OS 5,7-Дибром-8-оксихинолин, бифталат калия, хлорид гидроксил-амин HCl (7 М)	Диэтиловый, диизопропиловый эфиры или ТБФ Диэтиловый эфир Хлороформ Этилацетат, бутанол или пентанол Амиллацетат Хлороформ То же
Ge	As, Hg, Sb и др.	HCl (9 М) Купферон в слабокислой среде (NH ₄) ₂ MoO ₄ , серная кислота SCN-ионы	ТОФО (0,1 М) — циклогексан Бензол, CCl ₄ и др. Метилизобутилкетон Изоамиловый спирт
Ni	Zr	HClO ₄ (2 М) HCl (1 М)	Диэтиловый эфир или метилизобутилкетон ТТА (0,1 М) — C ₆ H ₆ ТОФО (0,1 М) — циклогексан
In	Al Al, Be, Bi, Fe, Ga, Mo, W Al, Ga Al, Ga, Tl, Zп и др.	pH = 3 Иодид калия (1,5 М), серная кислота (0,75 М) pH = 3 HBr (0,5—6 М)	8-Оксихинолин (1%) — CHCl ₃ Диэтиловый эфир Ацетилацетон — хлороформ (1:1) Диэтиловый или диизопропиловый эфир
Mo	W W, другие компоненты Zr Все элементы, кроме W Сплавы железа	Толуол-3,4-дитиол, фосфорная кислота, лимонная кислота Сильнокислая среда KSCN (кислая среда) Кислая среда ЭДТА (pH = 1,5) Серная кислота (3 М)	Петролейный эфир Толуол-3,4-дитиол — амиллацетат Бутилацетат α-Бензоинооксим — хлороформ 8-Оксихинолин (1%) — хлороформ Ацетилацетон — хлороформ (1:1)

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Mo	Многие элементы	NH_4SCN (1—7 M), HCl (0,5 M)	Диэтиловый эфир
	Большинство металлов	NaF или ЭДТА, HCl (0,1—0,5 M) SO_4^{2-} (pH = 0,85)	Морин — <i>n</i> -бутанол ТОФО (0,1 M) — керосин + каприловый спирт (2%)
	Силикатные породы	α -Бензоинноксим, HCl ($\leq 1,8$ M) HCl (6 M) ДДТК, соляная кислота Соляная кислота (1 M)	Хлороформ Диэтиловый эфир Хлороформ ТОФО (0,1 M) — циклогексан
Nb	Al, Fe, Ga, Mn, Sn, Ti, U, Zr	Этилксантогенат калия (pH = 1,11—1,56) Фтористоводородная кислота (10 M); NH_4F (2,2 M), H_2SO_4 (6 M)	Хлороформ, хлорбензол или толуол Метилэтилкетон
	Pa	Фтористоводородная кислота (6 M), H_2SO_4 (6 M)	Диизобутилкарбинол
	Ta	HCl (концентрированная)	Метилдиоктиламин — ксилол или трибензиламин — хлороформ (дихлорэтан)
	Продукты расщепления	Фтористоводородная кислота, серная кислота Щавелевая кислота, серная кислота (1 M), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (2,5 M)	Трибутилфосфат Дибутилфосфорная кислота (0,6 M) — ди- <i>n</i> -бутиловый эфир
	Многие элементы	Фтористоводородная кислота (20 M) F^- (pH = 1) Купферон (кислая среда)	Диэтиловый эфир БФГА — хлороформ Хлороформ
	Многие элементы	Фтористоводородная кислота (9 M), серная кислота (6 M) Аммиачный раствор (1 M) KSCN , SnCl_2 , HCl pH $\geq 8,3$	Диизопропилкетон 8-Оксихинолин — хлороформ Диэтиловый эфир 5,7-Дихлор-8-оксихинолин — хлороформ
Nd			ТТА — ксилол
Np	Am, Bk, Cf, Cm, Pu, U, продукты расщепления	Соляная кислота (1 M)	

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение Анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Np		Азотная кислота (6—9 M)	Диэтиловый эфир, метилизобутилкетон или дибутилкарбинол
Pa	Al, Ba, Cr, Mg, Mn, Th, Ti, V	Азотная кислота, насыщенная NH_4NO_3 Фтористоводородная кислота (0,6 M) Соляная кислота (8 M), насыщенная AlCl_3	Диэтиловый эфир Диизопропилкетон
	Mn, Ti, U, Zr	Купферон, соляная кислота (0,1—4 M)	CHCl_3 , C_6H_6 или амил-ацетат
	Nb, Th	Соляная кислота (6 M)	Диизобутилкарбинол
	Ti, Zr и многие др.	Соляная кислота (6 M), насыщенная MgCl_2	β, β' -Дихлордиэтиловый эфир
^{233}Pa	Nb ⁹⁵	Щавелевая кислота, соляная кислота (6 M)	Диизобутилкарбинол
Pa ^{IV}	Pa ^V Все элементы, кроме Nb, Zr	Соляная кислота (6 M) Азотная кислота (4 M)	Гексон или ТБФ — C_6H_6 0,4 M ТТА — C_6H_6
Po	Bi, Pb	Соляная кислота (6 M)	20%-ный ТБФ-дибутиловый эфир
	Pa	Соляная кислота (7 M) H_2O_2 , азотная кислота (8 M)	Диизопропилкетон Диэтиловый эфир, гексон или диизопропиловый эфир, <i>n</i> - или <i>изо</i> -амиловые спирты
Pu	Al	pH = 0,2—5 pH = 1,5—2,0 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, азотная кислота (5 M)	Дитизон — хлороформ ТТА (0,25 M) — C_6H_6 ТБФ
	Nb, Ru, Th, Zr, лантаноиды, щелочные и щелочноземельные материалы	Соляная кислота (4,8 M)	Триизооктиламин — ксилол (5%)
	Продукты расщепления	Азотная кислота или азотная кислота + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ pH = 4,5 pH = 2,5—4,5	Метилизобутилкетон Ацетилацетон — хлороформ Коричная кислота — амилацетат
	Продукты расщепления	ДДТК (pH = 3) Азотная кислота, насыщенная NH_4NO_3 pH = 4—8	Амилацетат Амилацетат
		Азотная кислота (0,5 M) Азотная кислота (1 M), NaNO_2 , NH_2OH Раствор иода в KI	8-Оксихинолин — амил-ацетат ТТА — C_6H_6 ТТА (0,5 M) — ксилол
Rb			Нитрометан C_6H_6

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент.
Re	Mo	NaB(C ₆ H ₅) ₄ α-Бензильдиоксим, серная кислота (6 M)	Нитробензол Бензиловый спирт
	Mo, W Многие элементы	4-Окси-3-меркапто-толуол, соляная кислота (6 M) (C ₆ H ₅) ₄ AsCl (pH = 9) Фтористоводородная кислота (20 M) ДДТК, соляная кислота (концентрированная) 2,4-Дифенилтиосемикарбазид, соляная кислота (6 M) NaOH (4 M) KSCN, соляная кислота, SnCl ₂ Толуол-3,4-дитиол в кислой среде H ₂ O ₂ , соляная кислота	Хлороформ — изобутанол Хлороформ Диэтиловый эфир Этилацетат Хлороформ Пиридин Бутанол
Sc	Al, Be, Cr, лантаноиды, Ti Al, Ca, Mg, Na, лантаноиды, V Лантаноиды, Y Многие элементы	Соляная кислота (6 M) pH = 1,5 Азотная кислота (1 M), насыщенная LiNO ₃ (35° C) NH ₄ SCN (7 M), соляная кислота (0,5 M) SCN ⁻ -ионы Бензоат натрия (pH = 7)	Амиллацетат или хлороформ ТБФ То же ТТА (0,5 M) — C ₆ H ₆ Диэтиловый эфир
	Руды	8-Оксихинолин (pH = 9,7—10,5) pH = 8,0—8,5 Хинализарин в щелочной среде 3,3-Диаминобензидин, ЭДТА (pH = 6—7) ДДТК, ЭДТА (pH = 5—6) pH = 11,3 pH > 10 Фтористоводородная кислота (10 M), NH ₄ F (2,2 M), серная кислота (6 M)	То же » Этилацетат, бутанол или амилловый спирт Бензол 8-Оксихинолин — хлороформ Изоамиловый спирт Толуол
Se	Cu, Fe, Te Многие металлы		Четыреххлористый углерод 8-Оксихинолин (1M) — хлороформ ТТА — C ₆ H ₆ Метилизобутилкетон
Ta	Al, Fe, Ga, Mn, Sn, Ti, U, Zr		

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Ta	Cr, Ge, Nb, Sb, Ti	Фтористоводородная кислота, соляная кислота	Гексон
	Hf, Mn, Nb, Se, Si, Sn, Ti, Zr	Фтористоводородная кислота (0,4 M), соляная кислота (6 M)	Диизопропилкетон
	Nb, Ti	Пирокатехин (20%), $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (pH=3)	n-Бутанол
		Фтористоводородная кислота, серная кислота	Циклогексанон
	Все металлы, кроме Pb	Фтористоводородная кислота, азотная кислота, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Ацетон — изобутанол
		Фтористоводородная кислота (0,4 M), серная кислота (6 M)	Метилизобутилкетон
	Все элементы, кроме свободных галогенов, Nb, Se, Te	То же	Диизопропилкетон
Tc	Mo, U	Фтористоводородная кислота (20 M)	Диэтиловый эфир
		F^- (pH = 1)	БФГА — хлороформ
	Te	Азотная кислота (1 M)	0,6 M дибутилфосфорная кислота — n-дибутилкетон
		Метилловый фиолетовый, фтористоводородная кислота (pH = 2,3)	Бензол
	Bi, Sb, Cu	$(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsCl}$ (pH = 10—11)	Хлороформ
		NaOH (4 M)	Пиридин
	Se, др. металлы	Соляная кислота, SnCl_2	Этилацетат
Te	Te ^{IV} от Te ^{VI}	ДДТК, NaCN, ЭДТА (pH = 8,5—8,8)	Четыреххлористый углерод
		Соляная кислота (2—10 M)	ТБФ
	Многие элементы	NaI (0,6 M), соляная кислота (1 M)	Диэтиловый эфир — n-амиловый спирт
		Соляная кислота (3—6 M)	ДДТК — ТБФ
	Al	pH = 1	Дитизон — четыреххлористый углерод
		Азотная кислота + LiNO_3	Окись мезитила
	Am, Cm, Np, Pu, Ra, U, Ce, V, Y	Азотная кислота (pH = 1,4—1,5)	ТТА (0,5 M) — ксилол
Th		$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	Окись мезитила

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение Анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Th	La, U ^{VI} Лантаноиды То же Лантаноиды, Zr Все элементы, кроме Po Двухвалентные металлы Многие металлы Руды	pH = 2 NH ₄ SCN NH ₄ NO ₃ (6 M) + азотная кислота (0,3 M) Насыщенный раствор Th(NO ₃) ₄ pH = 1 Купферон (pH = 0,3—0,8) Ca(NO ₃) ₂ + азотная кислота Al(NO ₃) ₃ + азотная кислота pH > 5,8 Купферон, серная кислота (0,25 M) Азотная кислота (1 M), насыщенная нитратами Al, Ca, Fe, Li, Mg или Zn Фенилкарбоновые кислоты Кверцетин (pH = 6,5) pH = 4 pH > 4,9 pH = 2,0	БФГА (0,1 M) — хлороформ n-Амиловый спирт Диэтиловый эфир — дибутокситетраэтилгликоль (1:2) Метил-n-гексилкетон, n-гексанол, гексон или этилбутират ТТА (0,25 M) — C ₆ H ₆ Бензол — изоамиловый спирт ТБФ Окись мезитила или гексон — ТБФ Ацетилацетон — C ₆ H ₆ Бутилацетат Диэтиловый эфир Хлороформ или метил-изобутилкетон Изоамиловый спирт 5,7-Дихлор-8-оксихинолин — хлороформ 8-Оксихинолин — хлороформ ТТА (0,5 M) — четыреххлористый углерод Хлороформ
Ti	Al Al, Cr, Ga, V Al, Fe Co, Ni, Zn Cu, Nb Nb, Ta Многие металлы	8-Оксихинолин, H ₂ O ₂ (pH = 2,2) Купферон, соляная кислота (1:9) pH = 5,3 pH = 1,6 Салицилальдоксим, тиокарбамид (pH = 5,3) Пирокатехин (20%), C ₂ O ₄ ²⁻ (pH = 3) Купферон, тартрат аммония (pH = 5) ЭДТА (pH = 8—9)	То же 2-Метил-8-оксихинолин — хлороформ Ацетилацетон — хлороформ Изобутанол n-Бутанол Изоамиловый спирт 8-Оксихинолин — хлороформ

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение Анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Ti	Многие элементы	NH_4SCN (3 М), соляная кислота (0,5 М) Купферон, ЭДТА (pH = 5,5) Морин в кислой среде Соляная кислота (7 М) pH = 2,4—4	Диэтиловый эфир Гексон Амилловый спирт ТОФО (0,1 М) — циклогексан ССК, ацетат трибутиламмония или хлороформ
Tl	Ag, Au, Cu, Fe, Hg, Pd, Sb, W, Zn, Bi, Mo, W	NaCN (pH = 9—12) Бис-(диметиламинофенил)-антипирилкарбинол	Дитизон — CCl_4 C_6H_6 — четыреххлористый углерод (2 : 3)
	Все элементы, кроме Bi	ДДТК, NaCN + ЭДТА (pH = 11)	CCl_4
	Многие элементы	Бромистоводородная кислота (1—6 М)	Диэтиловый эфир
	Многие металлы	ССК, метиловый фиолетовый, соляная кислота	Бензол
	Многие элементы	Родамин Б, бромная вода Соляная кислота (6 М) Иодистоводородная кислота (0,5 М) pH = 6,5—7,0	То же Диэтиловый эфир То же
U	Bi, Th	pH = 3,8 ЭДТА (pH = 7)	8-Оксихинолин — хлороформ 0,25 М ТТА — C_6H_6 8-Оксихинолин — гексон
	Bi и руды	Азотная кислота (4,7 М)	ТБФ — диэтиловый эфир
	Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Th	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (pH = 0—3)	Метилизобутилкетон
	Fe, V La	1-Нитрозо-2-нафтол pH = 3,5	Изоамиловый спирт БФГА (0,1 М) — хлороформ
	Nd, Pr	Ацетат-ионы (pH = 5,5—6)	ДДТК — диэтиламмония — хлороформ
	Th	NO_3^- -ионы (pH = 1,0)	ТОФО (0,1 М) — четыреххлористый углерод или керосин
	Th и др.	1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол, ЭДТА Соляная кислота (7 М)	о-Дихлорбензол
	Все элементы, кроме Be	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, ЭДТА (pH = 7)	ТБФ — метилизобутилкетон
	Все элементы, кроме Mo и V	Серная кислота (pH = 0,85)	Дибензилметан — этилацетат ТОФО (0,1 М) — керосин, содержащий каприловый спирт 2%

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
U	Продукты расщепления Многие элементы	Азотная кислота + + $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ДДТК, ЭДТА, пиридин	Метилизобутилкетон
		Азотная кислота + вы- саливатели $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3,$ $\text{NH}_4\text{NO}_3, \text{NaNO}_3$ и др.]	Бензол, хлороформ, этилацетат или изо- амиловый спирт — бензол Диэтиловый эфир, этил- ацетат, нитрометан — гексон; ТБФ — хлоро- форм или бензол изо- октан; гексон, 2-ме- тилциклогексанон или дибутилкарбинол
	Большинство метал- лов	Тетрапропиламмоний нитрат, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ Соляная кислота (1 М)	Гексон
	Одновалентные и не- которые двух- валентные катио- ны	Соляная кислота (7 М) ЭДТА (рН = 4,6) ЭДТА (рН = 8,8) Перфтормасляная кис- лота 2-Ацетоацетилпири- дин (рН = 7,0—7,7) Аскорбиновая кислота, NH_4SCN , ЭДТА Фенилкарбоновые кис- лоты Разбавленная серная кислота ДДТК (рН = 6) Слабокислая среда рН = 3 Салицилгидроксамовая кислота (рН = 3,0— 3,5) ДДТК (рН = 4,5—5,0) ДДТК, тартрат-ионы (рН = 0,4—0,5) рН = 2	ТОФО (0,1 М) — цикло- гексан Триэзооктиламин (5%) — ксилол Ацетилацетон 8-Оксихинолин — хло- роформ Диэтиловый эфир Бутилацетат ТБФ — CCl_4 Хлороформ или гексон Купферон — диэтило- вый эфир Хлороформ 5,7-Дихлор-8-оксихи- нолин — хлороформ 0,2 М ТТА — C_6H_6 Этилацетат
V	Mo, U		
	Ti		
	U		Хлороформ Амилацетат
	Сплавы железа		Ацетилацетон — хлоро- форм
	Многие элементы	Купферон, соляная кис- лота (1:9) или сер- ная кислота	Этилацетат, диэтиловый эфир или хлороформ

Экстра- гируе- мый элемент	Элементы, от которых производится отделение Анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
V	Многие металлы	ЭДТА, кальциевая соль, pH = 5 Бензгидроксамовая кис- лота в кислом рас- творе БФГА в кислом рас- творе 8-Оксихинолин, ацетат- ионы (pH = 3,5—4,5) KSCN, SnCl ₂ Соляная кислота (7 M) Азотная кислота (pH = = 1,5—2,0) Толуол-3,4-дитиол, (NH ₂ OH) ₂ ·H ₂ SO ₄ , со- ляная кислота (раз- бавленная) Соляная кислота, SnCl ₂	8-Оксихинолин — хло- роформ n-Гексанол Бензол Хлороформ или изо- амиловый спирт Этилацетат или гексон 0,1 M ТОФО — цикло- гексан 0,6 M ТОФО — керосин
W	Al, Cr, Mn, Nb, Ni, S, Ta, Ti, V Mo Все элементы, кро- ме Mo Многие элементы Большинство метал- лов	α-Бензоиноксим в кис- лой среде Фосфорная кислота, серная кислота (3 M) ЭДТА (pH = 2,4) Купферон, соляная кис- лота (1:9) ДДТК (pH = 1—1,5) Толуол-3,4-дитиол, со- ляная кислота KSCN (0,15 M), соля- ная кислота (6 M) SCN ⁻ , SnCl ₂ , соляная кислота	Амилацетат Толуол-3,4-дитиол — амилацетат Хлороформ n-Амиловый спирт 8-Оксихинолин — хло- роформ Этилацетат То же Бутилацетат Диэтиловый эфир Диэтиловый эфир, ди- изопропилкетон или изоамиловый спирт — хлороформ
Y	Al, Mg, лантаноиды Цериевая группа лантаноидов Лантаноиды Sr	Азотная кислота (15,6 M) Азотная кислота (1 M), перекись водорода pH > 6 Азотная кислота (0,1 M) pH = 8,5	ТБФ Дибутилфосфорная кис- лота (0,6 M) — ди-n- бутилкетон ТТА — бензол Дибутилфосфорная кис- лота — хлороформ 8-Оксихинолин — хло- роформ
Zr	Al, Fe, лантаноиды Ce, V, Y	Соляная кислота (6 M)	ТТА (0,5 M) — ксилол Окись мезитила

Экстрагируемый элемент	Элементы, от которых производится отделение анализируемые материалы	Характеристика исходного раствора	Экстрагент
Zr	Nb, продукты расщепления Двухвалентные металлы Многие элементы	Азотная кислота $H_2C_2O_4$, H_2O_2 , серная кислота (1 М), $(NH_4)_2SO_4$ (2,5 М) Купферон (рН = 0,3—1,0) Соляная кислота (1 М) NH_4SCN , соляная кислота (5 М) Хлорная кислота (5 М) Купферон, серная кислота (1:9) Ацетатный буферный раствор	ТБФ — дибутиловый эфир Дибутилфосфорная кислота (0,6 М) — ди- <i>n</i> -бутиловый эфир Бензол — изоамиловый спирт ТОФО (0,1 М) — циклогексан ТОФО — циклогексан ТБФ — четыреххлористый углерод Этилацетат 8-Оксихинолин — хлороформ

- Адипиновая кислота 112
 Актиний, экстракция 410
 Ализарин 79, 98, 114, 127, 155, 292, 379
 Ализариновый красный S 379
 Ализариновый синий 65
 Альберон 65
 Алюминий
 осаждение 406, 407, 408
 отделение примеси галлия 284
 Алюминон 60, 65, 69, 380
 Алумосиликаты, определение скандия 80
 Амидопирин 242, 313
 Аминобензойная кислота 112
 4-Аминобензол-азо-хромотроповая кислота 91
 β -Аминонафталид тиогликолевой кислоты см. Тионалид
 Аммиак, осадитель 406
 Аммоний
 арсенат 153
 дигидрофосфат 407
 оксалат 78, 153
 персульфат 100
 полисульфид 407
 тарtrat 78
 фосфат 153
 Антипирин 313
 Антралиловая кислота 407
 9-(9'-Антраценил)-2,3,7-триокси-флуорон 242
 Ариларсоновые кислоты 153
 Арсенazo I 59, 98, 107, 113, 126, 128, 152, 155, 190, 192, 380
 Арсенazo II 117, 380
 Арсенazo III 80, 103, 119, 124, 127, 130, 155, 161, 381
 Аскорбиновая кислота 138, 351, 381
 Атофан 381
 АуриINTRикарбоновая кислота см. Алюминон 380
 Ацетилацетон 60, 99
 Ацетондишавелевая кислота 91, 107
- Барий
 определение примеси бериллия 69
 осаждение 407
 Бензгидроксамовая кислота 181, 209, 381
 Бензидин 100, 242, 382, 407
 N-Бензоил-N-фенилгидроксиламин 112, 139, 154, 174, 190, 198, 382
 α -Бензоиноксим 222, 227, 262, 382
 Бензойная кислота 112
 Бензол-2-арсоновая кислота-(1-азо-1')-2'-нафтол-3',6'-дисульфокислота см. Торон
 Бензол-2-арсоновая кислота-1-азо-2'-1'-оксинафталин-6-иминодиуксусная-3-сульфокислота см. Бериллон IV
 Бензолселениновая кислота 81, 382
 Бериллий 57 сл.
 маскирование 460
 обнаружение 59
 определение амперометрическое 68
 — гравиметрическое с гексамин-кобальтхлоридом 63
 — — с 2,2-диметилгександионом-3,5 62
 — — фосфатным методом 58
 — примеси титана 137
 — спектральным методом 60
 — титриметрическое комплексно-арсенатное 66
 — — с 2,2-диметилгександионом-3,5 60, 63
 — — с салициловыми кислотами 59
 — фотометрическое 59 сл.
 — — с алюминоном 69
 — — с *n*-нитробензол-азорезорцином 74
 — экстракционно-фотометрическое 61
 осаждение 407, 408
 экстракция 61

Бериллон II 7, 59, 382
 Бериллон IV 383
 Берклий, экстракция 61, 410
 2,7-Бис-(*о*-арсенюфенилазо)-1,8-ди-
 оксинафталин-3,6-дисульфокис-
 лота см. Арсеназо III
 3,3'-Бис-(*N,N*-дикарбоксиметилами-
 нометил)-*о*-крезолсульфота-
 лени см. Ксиленоловый oran-
 жевый
 Бис-(4-метилбензиламинофенил)-ан-
 типирилкарбинол 271, 383
 2,7-Бис-(4-хлор-2-фосфинная кисло-
 та фенилазо)-1,8-диоксинафта-
 лин-3,6-дисульфокислота см.
 Хлорфосфоназо III
 Бифенил-4,4'-диарсоновая кислота-
 бис-(3,3'-азо-2,2')-1,8-диокси-
 нафталин-3,6-дисульфокислота
 см. Арсеназо II
 Бокситы, определение галлия 277, 288
 Бор, осаждение 407, 408
 Борнопирокатехиновый комплекс 91
 Бриллиантовый зеленый 215, 383
 Бром, осаждение 408
 Бромкрезоловый пурпурный 328, 330
n-Бромминдальная кислота 156
 Бромпирагаллоловый красный 127,
 384
 Бронза, определение бериллия 70
 Бутироламин Б 259, 260, 278, 282,
 356

Ванадий 168 сл.
 маскирование 406
 определение амперометрическое
 177
 — гравиметрическое 171
 — — с купфером 172, 174
 — — каталитическое 175
 — кинетическое 185
 — комплексонометрическое 171,
 176
 — примеси титана 138
 — спектрофотометрическое 170
 — титриметрическое солью Мора
 175
 — фотометрическое в форме
 вольфрамванадофосфорной
 кислоты 177
 — — с *N*-бензоил-*N*-фенилгидр-
 оксиламином 174
 — — с гидроксамовыми кисло-
 тами 174
 — — с гидроксиламином и 1-
 (2-пиридилазо)-резорцином 184
 — — с 3,3'-диаминобензидином
 173
 — — с диантипирил-3,4-димето-
 ксифенилметаном 182

Ванадий
 — — с кислотным хром синим
 171
 — — с ксиленоловым оранжевым
 174
 — — с перекисью водорода 173,
 179
 — — с пирокатехином 171, 180
 — — с сульфонитразом 183
 — — с формальдоксимом 171
 — экстракционно-фотометриче-
 ское 181
 осаждение 406, 407, 408
 отделение 172, 175
 Ванилиденбензидин 242
 Винная кислота 50, 408
 Висмут 341 сл.
 маскирование 406
 обнаружение 344
 определение гравиметрическое 343
 — комплексонометрическое 343,
 344
 — примеси теллура 372
 — титриметрическое 343
 — фотометрическое 343, 345
 — экстракционно-фотометриче-
 ское 343, 347
 осаждение 406, 407, 408
 Висмутол I 343, 384
 Висмутол II 343, 355, 375, 385
 Вольфрам 240 сл.
 маскирование 406
 обнаружение 240
 определение с амидопирином 242
 — бихроматометрическое 245
 — гравиметрическое с β -нафто-
 хинолином 242, 243
 — — с роданином Б 242
 — с 8-оксихинолином 242, 249
 — полярографическое 255
 — потенциометрическое 244
 — примеси скандия 83
 — титриметрическое 246
 — фотометрическое 255
 — — с перекисью водорода и
 магнием ХС 251
 — — роданидным методом 242
 — — с салицилфлуоропом 253
 — — с сульфонитрофенолом М
 252
 — — с толуол-3,4-дитиолом 243,
 247
 — — с флуоронами 242
 — экстракционно-фотометриче-
 ское 251
 осаждение 242, 406, 407, 408
 экстракция 419

Гадолиний, обнаружение 99
 Галлий 276 сл.

Галлий

- обнаружение 279
- определение гравиметрическое с диантипирилпропилметаном 279
- — с купфером 279
- комплексометрическое 278, 280, 281
- полярграфическое 288
- примеси селена 354
- спектрофотометрическое 279, 286
- флуориметрическое 277, 284, 286
- фотометрическое с бутилпроламином Б 278
- — с галлином 277
- — с родамином 272, 283
- экстракционно-полярграфическое 289
- экстракционно-фотометрическое 282, 283
- осаждение 406, 407
- отделение 276
- диэтилдитиокарбаматом 294
- экстракцией 44, 278, 283

Галлион 277, 385

Галлоцианин 385

Гафний 151 сл.

- определение в присутствии циркония 156
- примеси тантала 193
- радиоактивационное 151
- рентгеноспектральное 151
- спектральное 151
- фотометрическое с ксиленоловым оранжевым 164
- — с метилтимоловым синим 164
- осаждение 154, 406, 407
- отделение 154, 156
- экстракция 156, 410

Гексамстилентетрамин 407

Гексанитрогидразобензол 50

Гексанитродифениламин см. Дипикриламин

Гексахлортеллуристая кислота 48

Гематоксин 155

Германий 326 сл.

- маскирование 406
- обнаружение 329
- определение алкалиметрическое 328, 329
- гравиметрическое 328, 330
- комплексометрическое 331
- полярграфическое 330, 339
- примеси титана 138
- спектральное 329, 330
- титриметрическое 327, 330
- флуориметрическое 338
- фотометрическое 327, 333

Германий

- — с 6,7-диокси-2,4-дифенилбензопиранолом 326
- — с фенилфлуороном 329, 334
- экстракционно-фотометрическое 337
- осаждение 407, 408
- отделение 329, 336
- экстракция 411

Гидразин 407

Гидроксамовые кислоты 174

Гидрохинон 100, 105

Гликозид 3, 5, 7, 2'-тетраоксифлавоны см. Датисцин

Гольмий 96

Горные породы

определение урана 127

— цезия и рубидия 53, 54

Гравиметрические методы 20, 21

Датисцин 155

Двуокись тиокарбамида см. Формамидинсульфиновая кислота

Диамантовый зеленый В см. Малахитовый зеленый В

Диамантовый зеленый Т см. Бриллиантовый зеленый

3,3'-Диаминобензидин 173, 354, 360, 385

1,2-Диаминциклогексантауксусная кислота см. Комплекс IV

Диантипирил-3,4-диметоксифенилметан 182, 386

Диантипирилметан 79, 81, 137, 138, 386

Диантипирилметилстан 355

Диантипирилпропилметан 279, 313, 317

Диантипирилфенилметан 279, 355

Диантипирилы 313

4,4'-Диарсенодифенил-3,3'-бис-(2-азо-1,8-диоксинифталид)-3,6-дисульфокислота см. Арсеназо II

Дибензоилметан 101

5,7-Дибром-8-оксихинолин 387

Дибромпирогаллолсульфоталейн см. Бромпирогаллоловый красный

β-Дикетоны 99

Дилитуровая кислота 50

2,3-Димеркаптопропионовая кислота 224

2,3-Димеркапто-1,3,4-тиадиазолон см. Висмутол I

Диметиламиноантипирил 242

9-п-Диметиламинофенил-2,3,7-триокси-6-флуорон см. Диметилфлуорон

2,2-Диметилгександион-3,5 60, 62

Диметилглиоксим 169, 260, 407
 2-(4,5-Диметилимидазол-2-азо-2-фенил)-8-окси-4,5,7-триметилхинозолин см. Хиназолиназо
 Диметилфлуорон 192, 206, 387
 Динафтилтиокарбазон 344
 Динитробензофуросан 50
 3,5-Динитропирокатехин 251, 388
 2,4-Динитрофенол 50
 1,2-Диоксиантрахинон см. Ализарин
 1,2-Диоксиантрахинон-3-сульфокислота см. Ализариновый красный S
 1,2-Диоксибензол см. Пирокатехин
 2,3-Диоксибензол-1,5-дисульфокислота см. Тирон
 Диоксивинная кислота 98
 о-(1,8-Диокси-3,6-дисульфо-2-нафтилазо)-фениларсоновая кислота см. Арсеназо I
 6,7-Диокси-2,4-дифенилбензопиранол 329, 336
 1,8-Диокси-2,7-дихлорнафталин-3,6-дисульфокислота см. 2,7-Дихлорхромотроповая кислота
 1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота см. Хромотроповая кислота
 1,8-Диоксинафталин-3,6-дисульфокислота-2,7-бис-азо-2-фениларсоновая кислота) см. Арсеназо III
 о-Диоксихроменолы 388
 Дипивалоилметан 36
 Дипикриламины 49, 312, 389
 2,2-Дипиридил 222, 389
 Диспрозий 102
 Дисульфобензилфлуорон 138
 Дитизон 344
 Дифенилкарбазид 261, 389
 Дифенилкарбазон 293
 1,5-Дифенилкарбогидразид см. Дифенилкарбазид
 3,5-Дифенилпиразолин-1-дитнокарбамат натрия 367
 1,5-Дифенилтиокарбазон см. Дитизон
 2,4-Дифенилтросемикарбазид 261
 1,4-Дифенил-(3,5-эндоксил)-дигидро-1,2,4-триазол см. Нитрон
 2,7-Дихлорхромотроповая кислота 137, 142, 389
 Диэтиламино-о-карбоксифенилксантинилхлорид, этиловый эфир см. Роламины 6Ж
 Ди-2-этилгексилфосфорная кислота 323
 Диэтилдитиокарбамат натрия 277, 292, 294, 355, 368, 389
 Диэтилдигидроамино-N,N,N',N'',N'''-пентауксусная кислота 192

О,О-Диэтиловый эфир дитиофосфорной кислоты 343

Европий 95 сл.
 определение 97, 102, 109
 экстракция 410

Железо, осаждение 406, 407, 408

Зеленый аниловый см. Малахитовый зеленый Б

Золото, осаждение 406, 407, 408
 Золы, определение германия 332

Индий 291 сл.
 определение амперометрическое 306

— гравиметрическое 296
 — комплексонометрическое 293
 — — с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом 294

— полярографическое 307
 — примеси селена 361, 362
 — теллура 368, 376

— флуориметрическое 299
 — фотометрическое с 8 оксифинолином 297, 302

— — с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом 292

— — с 1-(2-пиридилазо)-резорцином 296

— — с роданином С 295
 — — с салицилфлуоролом 303

— экстракционно-фотометрическое 292, 306

осаждение 406, 407, 408
 отделение 276

— диэтилдитиокарбаматом 294
 — экстракционное 300, 301, 411

Инозитгексафосфорная кислота 79, 155

Иодаты, осаждение 406, 408

Иодиды, осаждение 408

Иридий, осаждение 406, 407

Иттрий 91 сл.
 определение: полярографическое 102

— фотометрическое 91, 92, 107
 — экстракционно-фотометрическое 93

осаждение 406
 экстракция 419

Кадмий
 определение примеси таллия 322
 осаждение 406, 407, 408

Калий
 гексацианоферрат(II) 124, 153
 нодат III, 153
 осаждение 408
 тетраодовисмутат 48

Кальций
определение примеси бериллия 69
осаждение 406, 407, 408

2-Карбокси-2'-оксн-5'-сульфоформа-
зидбензол см. Цинкон

Карминная кислота 155

Касситериты, определение скандия 80

Кверцетин 114, 127, 155, 390

Кислотный хром синий К 65, 171

Кобальт, осаждение 406, 407, 408

очистка 372

Концентраты

определение бериллия 58, 66

— вольфрама 244

— германия 332, 333

— индия 296, 306

— ниобия 194

— рения 258, 267

— скандия 81

— тантала 194

— циркония 158

Кремний

определение примеси титана 138

осаждение 406

Ксиленоловый оранжевый 80, 85, 114,
123, 155, 164, 174, 193, 316, 343,
390

Куцрал см. Диэтилдитиокарбамат
натрия

Купрон см. Бензонноксим

Купферон 123, 125, 138, 154, 172, 190,
197, 278, 279, 390, 407

Лантан 95 сл.

обнаружение 98

определение 107

осаждение 406

экстракция 410

Лантанойды 95 сл.

концентрирование 102

определение 98 сл.

осаждение 102, 406, 407, 408

отделение 102, 112

разделение 97

Литий 35 сл.

обнаружение 35

определение гравиметрическое 36,
38

— пламенно-фотометрическое 43

— полярографическое 37

— титриметрическое 36

— флуориметрическое 43

— фотометрическое 39, 41

отделение 35, 37

Люмогаллион 193, 277, 284, 391

Магnezон ХС 251, 391

Магний, осаждение 406, 407, 408

Малахитовый зеленый Б 391

Марганец, осаждение 406, 407, 408

Маскирующие вещества 406 сл.

Медь

определение примеси селена 361

— — теллура 374

осаждение 406, 407, 408

5-Меркапто-3-(нафтил-2)-1,3,4-тиа-
диазолтион-2 366

5-Меркапто-3-фенил-2-тио-1,3,4-тиа-
диазолон см. Висмутол II

n-(Меркаптоацетамид)-бензолсуль-
фонат натрия 224

N-(Меркаптоацетил)-n-анизидин 354

N-(Меркаптоацетил)-n-толуидид 354

2-Меркаптобензимидазол 354

2-Меркаптобензтиазол 391, 408

5-Меркапто-3-нафтил-2-1,3,4-тиа-
диазолтион-2 355, 366

8-Меркаптохинолин см. Тиооксип

N-Метил-N,N-бис-(метиленхромо-
троповая кислота)-амин см. Ти-
хромин

Метиленовый синий 259

Метилловый оранжевый 225

Метилловый фиолетовый 193, 225, 259,
260, 266, 314, 320, 392

Метилтимоловый синий 155, 164, 192,
392

3-Метил-2,3,7-триоксн-6-флуорон 392

Миндальная кислота 79, 154

Минералы

выделение лантанойдов 112

— тория 112

обнаружение вольфрама 242

определение бериллия 66

— лития 39 сл.

— ниобия, тантала и титана 191,
195

— тантала 190

— цезия и рубидия 51

Молибден 219 сл.

маскирование 406

обнаружение 221

— люмогаллионем 223

— толуол-3,4-дитиолом 224

определение гравиметрическое 226

— комплексометрическое 222,
227

— полярографическое 225

— потенциометрическое 220

— примеси вольфрама 247

— — рения 258, 262, 265

— — титана 138

— титриметрическое 225

— фотометрическое роданидным
методом 221, 236

— — с дитиокарбатами 225

— — с ксантогенатами 225

— — с люмогаллионом 223

— — с магнезием 233

Молибден

- — с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой 223
- — с пирокатехином 234
- — с стильбазо 222
- — с тироном 222
- — с толуол-3,4-дитиолом 224, 248
- — с *п*-фенстидид-1-меркаптопропионовой кислотой 231
- — с фенилгидразином 223
- экстракционно-фотометрическое 224, 229, 232, 236
- осаждение 406, 407, 408
- отделение α -бензониксиксом 222
- соосаждением 225
- экстракцией 258, 411

Монациты

- определение лантаноидов 107
- тория 112, 114, 116, 117
- циркония 163

Морин 60, 79, 98, 114, 127, 155, 277, 292, 393

Мурексид 393

Мышьяк

- определение примеси селена 361, 362
- — теллура 368, 369
- осаждение 407, 408

Натрий

- висмутат 101
- гексанитровисмутат 49
- гидротартрат 50
- пирофосфат 78
- 7-(1-Нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота 281
- 1-Нафтиламин 242
- 2-Нафтол-(1-азо-2)-4-хлорфенол-6-сульфонат натрия см. Магнезон ХС
- β -Нафтохинолин 242

Неодим 95 сл. 107, 412

Неокупферон 408

Неоторин см. Арсеназо I

Нептуний, экстракция 412

Никель, осаждение 406, 407, 408

Ниобий 187 сл.

- маскирование 406
- обнаружение 189
- определение гравиметрическое с купфером 196
- — с фениларсоновой кислотой 195
- изотопным разбавлением 195
- полярографическое 195, 215
- примеси тантала 138, 193, 205
- — циркония 155
- радиоактивное 195
- рентгеноспектральное 195

Ниобий

- титриметрическое 199
- фотометрическое в присутствии тантала 191
- — с бензгидроксамовой кислотой 209
- — с ксиленоловым оранжевым 193
- — малых количеств 201
- — с образованием гстерополи-кислоты 189
- — с 1,2-пиридилазо-резорцином 202, 212
- — роданидным методом 200
- — с роданистоводородной кислотой 189
- — с сульфохлорфенолом С 208
- экстракционно-фотометрическое 209, 210
- эмиссионным методом 195
- осаждение 189, 190, 406, 407, 408
- отделение *N*-бензоил-*N*-фенилгидроксиламино 198
- купфером 190
- 8-оксихинолином 193
- селенистой кислотой 189
- танином 191
- хроматографическое 194
- экстракционное 192, 193, 194, 412

Ниобийсодержащие продукты, определение примеси тория 119

Нитраты, осаждение 407

Нитрилтриуксусная кислота 192

5-Нитробарбитуровая кислота 50

n-Нитробензолазоорцин 59, 393

m-Нитробензойная кислота 112

1-Нитрозо-2-нафтол 408

Нитрон 242, 259, 394, 408

o-Нитрофенилфлуорон 394

8-Оксиафталин-3,6-дисульфокислота-(1-азо-2')-1',8'-диоксиафталин-3',6'-дисульфокислота см. Бериллон II

1'-(1-Окси-2-нафтилаза)-6'-нитро-2'-нафтол-4'-сульфокислота см. Эриохром черный Т

β -Оксиафтильадоксим 171

β -Оксиафтильэтиламин 171

2-(2-Окси-5-нитро-3-сульфобензолазо)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота см. Сульфонитразо

2,2'-Окси-4-сульфонафталиназонафталин 277

n-Оксифениларсоновая кислота 153, 407

9-(*o*-Оксифенил)-2,3,7-триоксифлуорон см. Салицифлуорон

8-Оксихинолин 60, 79, 98, 125, 127, 138, 174, 193, 195, 222, 242, 250, 338, 343, 394, 407

8-Оксихинолин-5-сульфокислота 223

8-Окси-3-хлор-5-нитробензол-(1-азо-2')-1'-окси-8'-аминонафталин-3',6'-дисульфокислота см. Гал-лион

3-Окси-1-(*п*-хлорфенил)-3-фенил-триазин 139

N-Оксиэтилэтилендиамин-N,N',N'-триуксусная кислота 192

Олово, осаждение 406, 407, 408

Осаждение 406 сл.

Осмий, осаждение 406, 408

Палладий, осаждение 406, 407, 408

ПАН см. 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол

3,5,7,3',4'-Пентаоксифлавон см. Квер-цетин

Перекись водорода 125, 173, 179, 189

Перренаты 257

Перхлораты, осаждение 407

Пикриновая кислота 50

Пикролоновая кислота 408

1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол 116, 127, 277, 280, 292, 294, 315, 323, 343, 395

4-(2-Пиридилазо)-резорцин 114, 127, 190, 192, 204, 211, 296, 315, 395

Пиридин 99, 408

Пирогаллол 188, 190, 194, 204, 395

Пирогалловый красный 395

Пирогаллолсульфоталеин 395

Пирокатехин 99, 137, 171, 180, 190, 192, 222, 234, 396

Пирокатехиновый фиолетовый 91, 155, 162, 343, 344, 396

Пирокатехинсульфоталеин см. Пи-рокатехиновый фиолетовый

Платина, осаждение 407, 408

Плутоний

осаждение 407

экстракция 413

Полифенолы 138

Поллуцит, определение цезия 53 сл.

Полоний, экстракция 413

Празеодим 95 сл. 107

Произведения растворимости 409

9-Пропил-2,3,7-триокси-6-флуорон 80

Пурпурин 155

Пурпурогаллин 329

Редкоземельные элементы

маскирование 406

определение комплексонометриче-ское 99, 103

— спектрофотометрическое 98

— фотометрическое 107

Резарсон 338, 396

H-Резорцин 59

Рений 257 сл.

определение гравиметрическое 260, 263

— дифференциально-спектрофо-тометрическое 268

— каталитическим методом 272

— полярографическое 262, 274

— потенциометрическое 258, 263

— спектрофотометрическое 270

— титриметрическое 258

— флуоресцентное 260

— фотометрическое роданидным методом 258, 264, 265

— — с 2,4-дифенилглюсемикарб-азидом 261

— — дифференциальное 273

— — с оксимами 260

— — с метиловым фиолетовым 266

— — с тиакарбамидом 261

— экстракционно-фотометриче-ское с метиловым фиолетовым 260

— — с тиаоксином 261

— экстракционно-фотометриче-ское 271

осаждение 407, 408

отделение 265

экстракция 414

Родамин В 245, 278, 314, 355

Родамин В см. Родамин С

Родамин 6Ж 193, 259, 260, 299, 356, 397

Родамин С 278, 283, 292, 295, 397

Роданиды, осаждение 408

Родий, осаждение 407, 408

Ртуть, осаждение 406, 407, 408

Рубидий 47 сл.

обнаружение микрокристаллоско-пическое 48, 50

— по окрашиванию пламени 50

определение гравиметрическое 49, 52

— нейтронно-активационным ме-тодом 51

— пламенно-фотометрическое 50, 54

— полярографическое 50

— спектральное 50

— титриметрическое 48, 49

— фотометрическое 50

осаждение 49

отделение 47, 48, 49

экстракция 413

Руды

определение бериллия 59, 62

— ванадия 175, 178

— вольфрама 243, 249

— галлия 288

Руды

- германия 329, 335, 339
- индия 297, 299, 308
- лития 39
- молибдена 225, 249
- ниобия 189, 195, 201
- рения 258, 260
- селена 361, 363, 376
- тантала 193, 195, 206
- теллура 375, 376
- титана 137
- циркония 155, 158, 162, 163

Рутений, осаждение 407, 408

Руфигалловая кислота 155

Салицилальдоксим 408

Салициловая кислота 59, 65

Салицилфлуорон 98, 242, 253, 303, 397

Самарий 95 сл.

Сарказиндитиокарбамат 281, 398, 398

Свинец

определение примеси висмута 345, 346

— — теллура 356, 372

осаждение 406, 407, 408

Селен 349 сл.

маскирование 406

обнаружение 353

определение гравиметрическое 356

— микротитриметрическое 351

— поляррографическое 356, 376

— примеси теллура 367, 370

— спектрофотометрическое 359

— титриметрическое 356

— фотометрическое 351

— — с 3,3'-диаминобензидином 353, 360, 361

— — с N-(Меркаптоацетил)-п-анипидином [N-(меркаптоацетил)-п-толунидом] 354

— — с 2-меркаптобензимидазолом 354

— экстракционно-фотометрическое 353, 361, 366

осаждение 406, 407

экстракция 414

Селенистая кислота 153, 189

Сера, определение примеси селена 361

Серебро

гексанитровисмутат 49

нитрат 100, 408

осаждение 406, 407, 408

Сероводород 407

Силикатные породы

определение бериллия 59

— германия 329, 335

— лития 38 сл., 41

Скандий 76 сл.

маскирование 406

обнаружение 79, 80

Скандий

определение гравиметрическое 79, 81

— комплексонометрическое 80

— спектральное 80

— фотометрическое с арсеназо III 80

— — с ксиленоловым оранжевым 85

— — с сульфоназо 82

— — с хлорфосфоназо III 83

— экстракционно-фотометрическое 88

осаждение 407, 408

отделение 77 сл., 81

СПАДНС 399

Сплавы

определение бериллия 64, 69

— ванадия 177

— висмута 345

— вольфрама 242, 243

— молибдена 228

— ниобия 189, 195, 202

— рения 259, 261, 273

— таллия 318

— тантала 192, 195

— титана 137, 139

— циркония 155, 158

Стали

определение ванадия 174, 177, 180

— вольфрама 243, 246

— молибдена 231

— ниобия 195, 196, 200

— селена 356, 361

— тантала 189, 195

— теллура 364

— титана 137, 138, 142, 143

Стильбазо 222, 292

Стронций

карбонат 69

маскирование 406

осаждение 407, 408

экстракция 414

Сульфамидо-2,4-диаминоазобензол 242

Сульфаты, осаждение 407

n-Сульфобензолазопирокатехин 158

Сульфоназо 80, 82, 398

7-(4-Сульфо-1-нафтилазо)-8-оксихинолин-5-сульфокислота 281

4-Сульфо-2-нафтол-(1-азо-1')-2',4'-диоксибензол см. Сульфоафтолазорезорцин

Сульфоафтолазорезорцин 286, 398

Сульфон-бис-(4-оксифенил)-(3-азо-2')-1'-окси-8'-аминонафталин-3',6'-дисульфокислота см. Сульфоназо

Сульфонитразо 183, 399

Сульфонитрофенол М 213, 252

Сульфосалициловая кислота 59, 65, 127

2-п-Сульфохенилазхромотроповая кислота 399

Сульфохлорфенол С 208, 399

2,4-Сульфохлорфенол Р 88, 399

Сурьма, осаждение 406, 407, 408

Таллий 311 сл.

маскирование 406

обнаружение 312, 313

определение броматометрическое 318

— гравиметрическое с диантипирилпропилметаном 314, 317

— — с тионалидом 316

— — с хроматом 312, 317

— комплексометрическое 314, 315

— поляррографическое 322

— потенциометрическое 313

— экстракционно-фотометрическое 314, 320, 323

осаждение 313, 407, 408

отделение 322

экстракция 323, 417

Таннин 174, 188, 190, 204, 329, 408

Тантал

маскирование 406

определение гравиметрическое 195

— изотопным разбавлением 195

— примесей 208

— радиоактивационным методом 195

— рентгеноспектральное 195

— фотометрическое с метиловым фиолетовым 193

— — с 4-(2-пиридилазо)-резорцином 211

— — с пирогаллолом 194, 204

— — с таннином 190, 204

— экстракционно-фотометрическое 208, 215

— эмиссионным методом 195

осаждение 189, 190, 406, 407, 408

отделение 189

— N-бензоил-N-фенилгидроксил-амином 198

— таннином 191

— фениларсоновой кислотой 190, 195

— хроматографическое 194

— экстракционное 192, 193, 194, 414

Теллур 349 сл.

маскирование 406

определение бихроматометрическое 358

— поляррографическое 356, 376

Теллур

— примеси селена 361, 362

— фотометрическое 364

— — с висмутом II 375

— — с диэтилдитиокарбаматом 368

— — с тиокарбамидом 351

— экстракционно-поляррографическое 376

— экстракционно-фотометрическое 354, 355, 366, 370, 372, 373

осаждение 406, 407, 408

экстракция 415

2-Тсонильтрифторапетон 400

Теоилтрифторацетонаты 99

3,3',4,4'-Тетрааминодифенилтетрагидрохлорид см. 3,3'-Диаминобензидинсолянокислый

Тетраметилдiamiнофенилкарбинол см. Малахитовый зеленый Б

Тетрафениларсоний 259, 408

Тетрафенилборнатрий 49

Тетраэтилдiamид гептилфосфорной кислоты 400

Тетраэтилдiamiно-о-карбоксифенилксантенилхлорид см. Родамин С

Технеций, экстракция 415

1-(2-Гиазолилазо)-2-нафтол-3,6-ди-сульфоукислота 286, 400

4-(2-Гиазолилазо)-резорцин 130, 400

Тиогликолевая кислота 224, 270, 271, 400

Тиодигликолевая кислота 154

Тиокарбамид 260, 268, 313, 343, 345, 351, 401

Тионалид 316, 401

Теооксин 261, 267, 392

Теояблочная кислота 154

Тирон 222, 401

Титан 135 сл.

маскирование 135, 406

обнаружение 136

определение гравиметрическое 139

— комплексометрическое 139

— поляррографическое 195

— примеси тантала 204

— фотометрическое 137, 147, 148, 149

— — с диантипирилметаном 137, 144

— — с 2,7-дихлорхромотроповой кислотой 142

— — с полифенолами 138

— — с хромотроповой кислотой 140

— экстракционно-фотометрическое 139, 143, 146

осаждение 190, 406, 407, 408

отделение 138

Титан

- хроматографическое 194
- экстракцией 138, 194, 416

Тихромин 147, 401

2-Толитиокарбамид 347

Толуол-3,4-дитиол 224, 236, 243, 247, 401

Торий 111 сл.

- маскирование 406
- обнаружение 111, 112, 113
- определение гравиметрическое 112
- иодатно-комплексометрическое 115
- комплексометрическое 116
- титриметрическое 111, 112
- фотометрическое 114, 120
- — с арсеназо I 113
- — с арсеназо II 117
- — с арсеназо III 119
- — с 4-(2-пиридилазо)-резорцином 114
- экстракционно-фотометрическое 120
- осаждение 101, 406, 407, 408
- отделение 111, 112
- следов 113
- экстракцией 112, 416

Торон (Торонол) 36, 59, 112, 127, 402

Трибромпирогаллол 402

2,4,6-Тринитро-м-крезол 50

2,4,6-Тринитрорезорцин 50

2,2,4-Триокси-3-арсоно-5-хлор-азобензол см. Резарсон

1,2,3-Триоксибензол см. Пирогаллол

2,3,7-Триокси-6-флуорон 80, 190, 192

2,2',4'-Триокси-5-хлор-(1-азо-1')-бензол-3-сульфокислота см. Люмогаллион

Три-н-октиламин 156

2,2',2''-трипиридил 259

Трифенилцианоборнатрий 49

Тулий, определение 96

Угли, определение германия 329, 335

Урамил-N,N-диуксусная кислота 68, 402

Уран 123 сл.

- маскирование 406
- обнаружение 125
- определение ванадатометрическое 127
- гравиметрическое 125
- иодометрическое 125
- комплексометрическое с арсеназо I 127, 128
- кулонометрическое 127
- люминесцентное 127
- полярографическое 127
- примеси титана 137

Уран

- — циркония 163
 - радиометрическими методами 127
 - титриметрическое 124, 126
 - фотометрическое 130, 131, 133
 - — с арсеназо I
 - — с ксиленоловым оранжевым 129
 - — с 8-оксихинолином 125
 - — с 1-(2-пиридилазо)-резорцином 130
 - экстракционно-фотометрическое 129
 - осаждение 123, 406, 407, 408
 - отделение экстракцией 125, 418
- Уранон см. Арсеназо I

о-Фенантролин 169

п-Фенетидид-1-меркаптопропионовая кислота 231, 403

п-Фенетидин 175

N-Фенилантрациловая кислота 100, 127, 173, 199

Фениларсоновая кислота 153, 190, 195, 403, 408

Фенилгидразин 223

о-Фенилендиамин 359, 403

п-Фенилендиамин 173

Фенил-α-нитрозогидроксиламин см. Купферон

Фенилтиогидантоиновая кислота 408

Фенилфлуорон 329, 334, 403

2-Фенил-хинолин-4-карбоновая кислота см. Атофан

Феррованадий, определение ванадия 171

Ферровольфрам, определение вольфрама 242

Феррон 105

Ферромолибдат, определение рения 267

Феррон 125

Феррохром, определение ванадия 177

Фитин, см. Инозитгексафосфорная кислота

Флавонол 127

Формальдоксим 171

Формаминадисульфидная кислота 129, 403

Фосфатные минералы, определение лития 41

Фосфаты, осаждение 406

Фосфор, осаждение 406

Фосфориты, определение циркония 163

Фосфорноватистая кислота 189

Фосфорсодержащие материалы, определение редкоземельных элементов 103

Фталевая кислота 112
 Фтористоводородная кислота 153
 α-Фурилдиоксим 260
 Хиназолиназо 41, 404
 Хинализарин 65, 79, 93, 98, 155, 292
 Хинальдиновая кислота 408
 Хинин 242, 343
 Хинолин 99
 Хлораты, осаждение 407
 о-Хлорбензойная кислота 112
 Хлориды, осаждение 408
 2-(4-Хлор-2-фосфиновая кислота фенилазо)-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислота см. Хлорфосфоназо I
 Хлорфосфоназо I 127, 404
 Хлорфосфоназо III 80, 127, 133, 404
 Хром, осаждение 407, 408
 Хромоксан чисто-голубой БЛД 65
 Хромотроповая кислота 127, 137, 405

Цезий 47 сл.
 обнаружение 45
 — микрокристаллоскопическое 48, 50
 — по окрашиванию пламени 50
 определение гравиметрическое 48, 49
 — нейтронно-активационным методом 51
 — нефелометрическое 48
 — пламенно-фотометрическое 50, 54
 — полярографическое 50
 — спектральное 50
 — титриметрическое 48, 49, 53
 — фотометрическое 48, 50
 осаждение 48 сл., 410
 отделение 48, 49
 — хроматографическое 47
 — экстракцией 49, 51

Церий 95 сл., 100, 107
 маскирование 406
 обнаружение 97, 101
 определение гравиметрическое 98
 — полярографическое 102
 — титриметрическое 98, 105, 106
 — фотометрическое 101
 осаждение 101, 407, 408
 отделение 98, 101, 112

Цианиды, осаждение 408
 Цинк, осаждение 406, 407, 408
 Цинкон 405
 Циануранилацетат 36
 Цинхонин 242, 407

Цирконий 151 сл.
 маскирование 406
 обнаружение 155
 определение гравиметрическое с N-бензоилфенилгидроксиламином 154
 — — с инозитгексафосфорной кислотой 155
 — комплексонометрическое с п-сульфобензолазопирокатехином 15
 — — в цирконе и эвдиалитовой руде 160
 — — с эриохромом черным Т 159
 — люминесцентное 155
 — примеси гафния 156
 — — тантала 193
 — титриметрическое 153
 — флуориметрическое 155
 — фотометрическое с арсеназо I 152, 155
 — — с арсеназо III 155, 161
 — — в гафнии 165
 — с ксиленовым оранжевым 155
 — — с оксисоединениями 155
 — — с пирокатехиновым фиолетовым 155, 162
 — экстракционно-фотометрическое 160
 осаждение 153, 154, 406, 407, 408
 отделение купфером 154
 — хроматографическое 156
 — экстракцией 156, 157, 194, 419

Чугуны
 определение ванадия 173, 179
 — вольфрама 243
 — церия 105

Шлаки, определение вольфрама 243

Щавелевая кислота 78, 97, 408

ЭДТА 57, 112, 128, 136, 155, 159, 171, 176, 181, 191, 222, 281, 294, 215, 327, 329, 331, 343, 372

Экстракция редких элементов 410

Эрбий 96, 99

Эрио фиолетовый В 91

Эриохром черный Т 159

Этилендиамин 405

Этиловый зеленый см. Бриллиантовый зеленый

Янтарная кислота 112

БУСЕВ АЛЕКСЕЙ ИВАНОВИЧ
ТИПЦОВА ВАЛЕНТИНА ГАВРИЛОВНА
ИВАНОВ ВАДИМ МИХАЙЛОВИЧ

**РУКОВОДСТВО
ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ
ХИМИИ РЕДКИХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

Редактор В. Л. Абрамова
Художник А. А. Акимов
Художественный редактор Н. В. Носов
Технический редактор В. М. Скитина
Корректоры М. М. Новичкова, Г. М. Гольбиндер

ИБ № 25

Сдано в наб. 07.12.77. Подп. в печ. 31.05.78. Т 12001. Формат бумаги 60X90^{1/16}. Бумага тип. № 2. Гарн. литературная. Печать высокая.
Усл. печ. л. 27. Уч.-изд. л. 28,9. Тираж 7600. Заказ № 885.
Цена 1 р. 70 к. Изд. № 1085.

Издательство «Химия». 107076, Москва, ул. Строммыка, д. 13.

Ордена Трудового Красного Знамени
Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой
Союзполиграфпрома при Государственном комитете Совета
Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной
торговли, 198052, Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29,

*Сканировал Nertinuj
Магнитогорск - Москва
2011 г.*

